

ELEMENTOS DE QUÍMICA

CARMEN LÚCIA VOIGT
(ORGANIZADORA)



Carmen Lúcia Voigt
(Organizadora)

Elementos de Química

Atena Editora
2019

2019 by Atena Editora
Copyright © Atena Editora
Copyright do Texto © 2019 Os Autores
Copyright da Edição © 2019 Atena Editora
Editora Executiva: Profª Drª Antonella Carvalho de Oliveira
Diagramação: Rafael Sandrini Filho
Edição de Arte: Lorena Prestes
Revisão: Os Autores

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

Conselho Editorial

Ciências Humanas e Sociais Aplicadas

Prof. Dr. Álvaro Augusto de Borba Barreto – Universidade Federal de Pelotas
Prof. Dr. Antonio Carlos Frasson – Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Prof. Dr. Antonio Isidro-Filho – Universidade de Brasília
Prof. Dr. Constantino Ribeiro de Oliveira Junior – Universidade Estadual de Ponta Grossa
Profª Drª Cristina Gaio – Universidade de Lisboa
Prof. Dr. Deyvison de Lima Oliveira – Universidade Federal de Rondônia
Prof. Dr. Gilmei Fleck – Universidade Estadual do Oeste do Paraná
Profª Drª Ivone Goulart Lopes – Istituto Internazionele delle Figlie de Maria Ausiliatrice
Prof. Dr. Julio Candido de Meirelles Junior – Universidade Federal Fluminense
Profª Drª Lina Maria Gonçalves – Universidade Federal do Tocantins
Profª Drª Natiéli Piovesan – Instituto Federal do Rio Grande do Norte
Profª Drª Paola Andressa Scortegagna – Universidade Estadual de Ponta Grossa
Prof. Dr. Urandi João Rodrigues Junior – Universidade Federal do Oeste do Pará
Profª Drª Vanessa Bordin Viera – Universidade Federal de Campina Grande
Prof. Dr. Willian Douglas Guilherme – Universidade Federal do Tocantins

Ciências Agrárias e Multidisciplinar

Prof. Dr. Alan Mario Zuffo – Universidade Federal de Mato Grosso do Sul
Prof. Dr. Alexandre Igor Azevedo Pereira – Instituto Federal Goiano
Profª Drª Daiane Garabeli Trojan – Universidade Norte do Paraná
Prof. Dr. Darllan Collins da Cunha e Silva – Universidade Estadual Paulista
Prof. Dr. Fábio Steiner – Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul
Profª Drª Girlene Santos de Souza – Universidade Federal do Recôncavo da Bahia
Prof. Dr. Jorge González Aguilera – Universidade Federal de Mato Grosso do Sul
Prof. Dr. Ronilson Freitas de Souza – Universidade do Estado do Pará
Prof. Dr. Valdemar Antonio Paffaro Junior – Universidade Federal de Alfenas

Ciências Biológicas e da Saúde

Prof. Dr. Benedito Rodrigues da Silva Neto – Universidade Federal de Goiás
Prof.ª Dr.ª Elane Schwinden Prudêncio – Universidade Federal de Santa Catarina
Prof. Dr. Gianfábio Pimentel Franco – Universidade Federal de Santa Maria
Prof. Dr. José Max Barbosa de Oliveira Junior – Universidade Federal do Oeste do Pará

Profª Drª Natiéli Piovesan – Instituto Federal do Rio Grande do Norte
Profª Drª Raissa Rachel Salustriano da Silva Matos – Universidade Federal do Maranhão
Profª Drª Vanessa Lima Gonçalves – Universidade Estadual de Ponta Grossa
Profª Drª Vanessa Bordin Viera – Universidade Federal de Campina Grande

Ciências Exatas e da Terra e Engenharias

Prof. Dr. Adélio Alcino Sampaio Castro Machado – Universidade do Porto
Prof. Dr. Eloi Rufato Junior – Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Prof. Dr. Fabrício Menezes Ramos – Instituto Federal do Pará
Profª Drª Natiéli Piovesan – Instituto Federal do Rio Grande do Norte
Prof. Dr. Takeshy Tachizawa – Faculdade de Campo Limpo Paulista

Conselho Técnico Científico

Prof. Msc. Abrãao Carvalho Nogueira – Universidade Federal do Espírito Santo
Prof. Dr. Adaylson Wagner Sousa de Vasconcelos – Ordem dos Advogados do Brasil/Seccional Paraíba
Prof. Msc. André Flávio Gonçalves Silva – Universidade Federal do Maranhão
Prof.ª Drª Andreza Lopes – Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento Acadêmico
Prof. Msc. Carlos Antônio dos Santos – Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro
Prof. Msc. Daniel da Silva Miranda – Universidade Federal do Pará
Prof. Msc. Eliel Constantino da Silva – Universidade Estadual Paulista
Prof.ª Msc. Jaqueline Oliveira Rezende – Universidade Federal de Uberlândia
Prof. Msc. Leonardo Tullio – Universidade Estadual de Ponta Grossa
Prof.ª Msc. Renata Luciane Polsaque Young Blood – UniSecal
Prof. Dr. Welleson Feitosa Gazel – Universidade Paulista

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP) (eDOC BRASIL, Belo Horizonte/MG)	
E38	Elementos de química [recurso eletrônico] / Organizadora Carmen Lúcia Voigt. – Ponta Grossa, PR: Atena Editora, 2019. Formato: PDF Requisitos de sistema: Adobe Acrobat Reader Modo de acesso: World Wide Web Inclui bibliografia ISBN 978-85-7247-507-5 DOI 10.22533/at.ed.075190208 1. Química – Estudo e ensino. I. Voigt, Carmen Lúcia. CDD 540.7
Elaborado por Maurício Amormino Júnior – CRB6/2422	

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

APRESENTAÇÃO

O grande desenvolvimento do nosso planeta, em diversas áreas, é devido principalmente ao desenvolvimento e utilização da Química.

A Química possui papel fundamental no desenvolvimento tecnológico, pois a utilização dos conceitos e técnicas dessa ciência permite a obtenção de novas substâncias, além de preocupar-se com a prevenção de danos e exploração sustentável do meio ambiente.

Os trabalhos selecionados para este volume oportunizam reflexão e conhecimento na área da Química, abrangendo aspectos favoráveis para ciência, tecnologia, sociedade e meio ambiente. Temas específicos são abordados em técnicas como eletrocatalise e degradação fotocatalítica.

A toxicidade de compostos e análise de contaminantes emergentes é apresentada nos trabalhos com enfoque em tratamento de água e efluentes. Além disso, trabalhos tratam de síntese e sensores eletroquímicos.

Inovações na química criam aplicações e soluções em diversas áreas, e pesquisas como as expostas neste volume contribuem para avanços tecnológicos.

Com base nestes experimentos, convidamos você a ampliar ainda mais seus conhecimentos sobre Química e suas aplicações.

Boa leitura.

Carmen Lúcia Voigt

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1	1
ADSORÇÃO DE CORANTES TÊXTEIS UTILIZANDO A ESTRUTURA METAL-ORGÂNICA [Cu ₃ (BTC) ₂ ·(H ₂ O) ₃] _n	
Kátia Cristina Silva de Freitas Renata Pereira da Silva Suzana Pereira Vila Nova Sandra Rodrigues de Souza Claudia Cristina Cardoso	
DOI 10.22533/at.ed.0751902081	
CAPÍTULO 2	10
ATIVIDADE ELETROCATALÍTICA DO GRAFENO DOPADO COM NITROGÊNIO NA REAÇÃO DE REDUÇÃO DO OXIGÊNIO PARA APLICAÇÃO EM CÉLULAS A COMBUSTÍVEL	
Raquel Alves Corrêa Lima Raimundo Ribeiro Passos Leandro Aparecido Pocrifka Luiz Kleber Carvalho de Souza Alúcio José Cordeiro Pinto Júnior Vera Lúcia da Silva Marinho Consuelo Alves da Frota	
DOI 10.22533/at.ed.0751902082	
CAPÍTULO 3	21
AVALIAÇÃO DA TOXICIDADE <i>IN VIVO</i> DO ALCALOIDE APORFÍNICO GUATTERIOPSISINA DE <i>Guatteria friesiana</i>	
Valéria Lima Silva Veras Chistiane Mendes Feitosa Ronaldo dos Santos Sousa Junior Emmanoel Vilaça Costa Hercilia Maria Lins Rolim Felipe Cardoso de Brito	
DOI 10.22533/at.ed.0751902083	
CAPÍTULO 4	33
DETERMINAÇÃO ESPECTROFOTOMÉTRICA DE CICLAMATO EM ÁGUAS SUPERFICIAIS MEDIANTE EXTRAÇÃO ASSISTIDA POR ULTRASSOM E POSTERIOR DERIVATIZAÇÃO QUÍMICA	
Camila Santos Dourado Fabiana Casarin Maria Vitória dos Santos Villa Bande Ana Cristi Basile Dias	
DOI 10.22533/at.ed.0751902084	
CAPÍTULO 5	40
ESTUDO DO TRATAMENTO DE ÁGUA DE UM IGARAPÉ DE MANAUS UTILIZANDO UM REATOR FOTOCATALÍTICO HETEROGÊNEO SOLAR	
Quelren Benacon Lima Marinho Andrey Marcos Pinho da Silva	
DOI 10.22533/at.ed.0751902085	

CAPÍTULO 6	52
SENSOR ELETROQUÍMICO BASEADO EM POLÍMEROS DE IMPRESSÃO MOLECULAR PARA DETECÇÃO DO ÓXIDO DE CARIOFILENO	
Igor Medeiros de Assis	
Walter Ricardo Brito	
DOI 10.22533/at.ed.0751902086	
SOBRE A ORGANIZADORA	66
ÍNDICE REMISSIVO	67

SENSOR ELETROQUÍMICO BASEADO EM POLÍMEROS DE IMPRESSÃO MOLECULAR PARA DETECÇÃO DO ÓXIDO DE CARIOFILENO

Igor Medeiros de Assis

Departamento de Química, Universidade Federal do Amazonas, Manaus, Amazonas 69067-005, Brasil

Walter Ricardo Brito

Departamento de Química, Universidade Federal do Amazonas, Manaus, Amazonas 69067-005, Brasil

RESUMO: Polímeros molecularmente impressos fornecem uma excelente plataforma para a modificação de eletrodos seletivos para aplicações de sensoriamento. Neste trabalho, apresentamos um novo eletrodo de pasta de carbono (EPC) modificado com um polímero molecularmente impresso (MIP) seletivo para o reconhecimento de óxido de cariofileno, constituído de importantes plantas óleo-resinas e extratos. A MIP não covalente foi sintetizada utilizando AA, EGDMA e AIBN como monómero funcional, agente reticulante e agente iniciador, respectivamente. A caracterização estrutural e química da MIP sintetizada foi realizada através de microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) e análise térmica (TG). Foi possível verificar as características funcionais do MIP sintetizado relacionado ao processo de extração da molécula molde. O EPC modificado

com MIP para o reconhecimento de óxido de cariofileno foi caracterizado por técnicas eletroquímicas como voltametria cíclica (CV) e voltametria de onda quadrada (SWV). O maior eletrodo de reconhecimento seletivo permite detectar concentrações na faixa entre $3,5 \times 10^{-8}$ a $3,5 \times 10^{-7}$ M, apresentando grande potencial para aplicações no monitoramento do teor de óxido de cariofileno em processos tecnológicos e na previsão da qualidade de extratos, óleos e resinas de vegetais.

PALAVRAS-CHAVE: óxido de cariofileno; MIP; eletrodo de pasta de carbono; sensor eletroquímico.

ELECTROCHEMICAL SENSOR BASED ON MOLECULARLY IMPRINTED POLYMER FOR THE DETECTION OF CARYOPHYLLENE OXIDE

ABSTRACT: Molecularly printed polymers provide an excellent platform for the modification of selective electrodes for sensing applications. In this work, we present a new electrode of carbon paste (EPC) modified with a molecularly printed polymer (MIP) selective for the recognition of caryophyllene oxide, composed of important extracts plants and oil-resins. Non-covalent MIP was synthesized using AA, EGDMA and AIBN as functional monomer, crosslinking

agent and initiator, respectively. The structural and chemical characterization of the synthesized MIP was performed by scanning electron microscopy (SEM), Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) and thermal analysis (TG). It was possible to verify the functional characteristics of MIP synthesized related to the extraction process of the template molecule. The MIP-modified EPC for the recognition of caryophyllene oxide was characterized by electrochemical techniques such as cyclic voltammetry (CV) and square wave voltammetry (SWV). The largest selective recognition electrode allows detecting concentrations in the range of 3.5×10^{-8} to 3.5×10^{-7} M, presenting great potential for applications in the monitoring of caryophyllene oxide content in technological processes and in the prediction of the quality of extracts, vegetable oils and resins.

KEYWORDS: caryophyllene oxide; MIP; Carbon paste electrode; Electrochemical sensor

1 | INTRODUÇÃO

O óxido de cariofileno é um constituinte importante encontrado em vários extratos de plantas, óleos e resinas e sua quantidade pode variar de acordo com a parte da planta da qual é extraído ou mesmo dos períodos de coleta (CHAVAN, et al., 2010 ; GOREN et al., 2011). O óxido de cariofileno é amplamente utilizado como um agente aromatizante nas indústrias de cosméticos e sabonetes, bem como muitas outras aplicações importantes, como o uso farmacêutico, exibindo várias propriedades medicinais (CHENG et al., 2004; SAULO et al., 2007).

Usualmente, para obtenção do óxido de cariofileno, são utilizados métodos cromatográficos e, para a qualificação, técnicas analíticas dispendiosas devem ser empregadas (ANDERSSON, 2000; NILSSON et al., 1994). A partir da impossibilidade de contar com sistemas de qualificação dos extratos e óleos que contém o óxido de cariofileno impossibilita o controle qualidade e conseqüentemente a perda do valor agregado destas matérias primas. O emprego de sistemas de detecção de baixo custo e de elevada seletividade pode contribuir à criação de redes de fornecedores com produtos de elevada qualificação.

Os polímeros de molecularmente impressos (MIP – *Molecularly Imprinted Polymer*) têm sido amplamente utilizados na separação cromatográfica, extração seletiva, microextração em fase sólida, e para os sensores eletroquímicos através da interação entre a matriz polimérica sintetizada que possui cavidades específicas com a molécula molde impressa. A incorporação de MIP em dispositivos eletroquímicos, como sensores, pode oferecer alto desempenho na detecção específica do óxido de cariofileno e uma aplicação tecnológica para as indústrias farmacêutica e cosmética para a qualificação de matérias-primas.

Neste trabalho é apresentado um sensor eletroquímico para detecção do óxido de cariofileno baseado em EPC modificado com MIP. Foram realizados estudos sobre

aspectos morfológicos e estruturais do MIP sintetizado através da caracterização com espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e análises termogravimétrica (TG). O sensor eletroquímico desenvolvido apresentou um excelente desempenho com potencial aplicação tecnológica para qualificação e controle de óleos-resinas e extratos vegetais com aplicações nas indústrias cosmética e farmacêutica.

2 | EXPERIMENTAL

2.1 Materiais

Óxido de cariofileno, ácido acrílico (AA), dimetacrilato de etilenoglicol (EGDMA), 2,2'-azo-bis-isobutironitrilo (AIBN), metanol e acetonitrila foram adquiridos da Sigma-Aldrich (Steinheim, Alemanha). Todos os reagentes são de grau analítico e foram utilizados como adquiridos. Todas as soluções foram preparadas usando água Milli-Q da Millipore (Billerica, MA, EUA).

2.2 Síntese do MIP

A síntese do MIP foi realizada utilizando o procedimento relatado por Pardeshi (PARDESHI et al. 2012). Primeiramente, a molécula-molde óxido de cariofileno (1 mmol) e o monômero funcional AA (4 mmol) foram adicionados com 10 mL de acetonitrila em tubo de vidro com a tampa de rosca. Posteriormente, o agente reticulante EGDMA (40 mmol) e o iniciador AIBN (0,3 mmol) foram adicionados. A mistura foi purgada com nitrogênio durante 10 min antes de ser colocada para polimerizar durante 24 h imersa em banho termostático a 60 °C. Após a polimerização, o MIP sintetizado foi macerado em argamassa Agatha por 5 min, misturado com metanol e colocado no banho ultrassônico por 15 min; este procedimento foi repetido para remover a molécula molde da matriz polimérica. A Figura 1 mostra a representação esquemática do funcionamento da MIP antes e depois da extração da molécula molde.

O polímero não impresso (*Non Imprinted Polymer* - NIP) foi sintetizado seguindo a mesmo procedimento descrito acima sem a molécula molde.

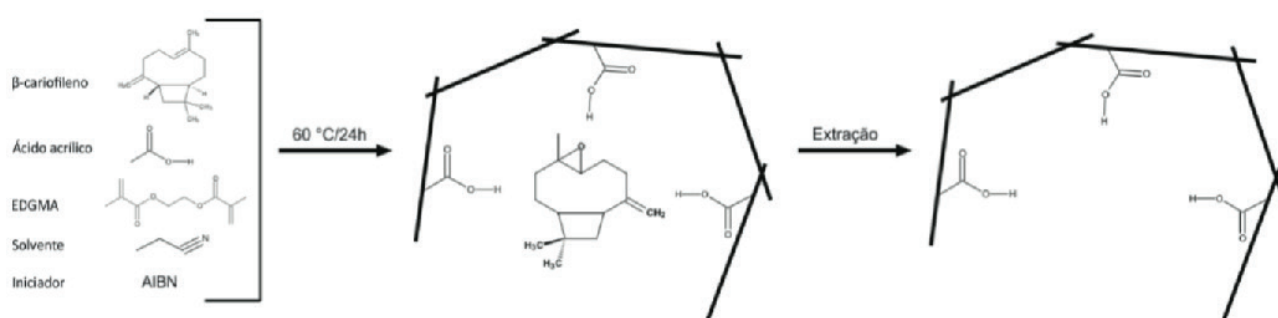


Figura 1: Esquema de síntese e interação do óxido de cariofileno com MIP.

2.3 Métodos de caracterização

Os espectros na região do infravermelho foram obtidos por meio de um espectrômetro de infravermelho com transformada de Fourier modelo Nicolet IR 200, operando no modo de transmissão entre 4000 e 400 cm^{-1} . Cada amostra foi misturada com KBr na proporção 1:100 e prensada em disco na pressão 80 KN por 2 min.

As análises de Termogravimetria (TGA) foram realizadas em um SDT Q600 da Ta Instrument, localizado no laboratório de Ensaios Físico-Químicos/FT/UFAM. Todas as amostras foram aferidas a aproximadamente 10 mg, a taxa de aquecimento foi de 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ até a temperatura final de 600 $^{\circ}\text{C}$, com fluxo de gás N 5.0 de 30 ml/min. O cadinho utilizado nos testes foi o de alumina de 90 microlitros sem tampa.

A análise morfológica foi realizada por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) para avaliar as características morfológicas das partículas e suas respectivas superfícies dos MIPs, como também dos NIPs. As morfologias dos polímeros foram avaliadas a partir da MEV usando o microscópio de varredura eletrônica (modelo LEO – 435 VP, Zeiss, Oberkochen, Germany) com voltagem de aceleração de 30 kV.

A caracterização eletroquímica foi realizada no AUTOLAB[®] PGSTAT 204 N (Metrohm Autolab) com o NOVA 2.1 com fio de platina como contra-eletródo, Ag / AgCl como eletródo de referência e EPC comercial (diâmetro de 3,00 mm, com cavidade de 2 mm de profundidade) como eletródo de trabalho.

2.4 Preparação dos eletrodos

A pasta de carbono modificada foi preparada pela mistura de 0,025 g de negro de fumo, 0,025 g de MIP após a remoção do molde e 0,100 g de resina epóxi bicomponente, com a adição de 15 μL de ciclohexanona. A pasta resultante foi então empacotada firmemente na cavidade do eletródo. Os eletrodos foram deixados à temperatura ambiente para solidificação e o excesso de material solidificado foi cuidadosamente removido com lixa (grão 4000). Para estudos comparativos, a EPC modificada com NIP foi preparada seguindo o mesmo procedimento.

2.5 Caracterização eletroquímica

A caracterização eletroquímica foi realizada por Voltametria Cíclica (VC) com potenciais entre -1 V e 1 V, velocidade de varredura de 25 mV em 10 mL de $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]/\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (5 mM) e KCl (0,2 M). Para a determinação do EPC, os EPC foram imersos por 5 min em soluções contendo diferentes concentrações de β -cariofileno, seguido da remoção do excesso de solução da superfície do eletródo por imersão por 10 s em metanol. A medição eletroquímica foi realizada utilizando a técnica de Voltametria de Onda Quadrada (VOQ) com os seguintes parâmetros: potencial de varredura de -0,1 a 0,7 V, amplitude de modulação de 0,02 V, etapa de 0,005 V e frequência de 25 Hz. As medições foram realizadas em 10 mL de $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]/\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (5 mM) e KCl (0,2 M).

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Caracterização funcional, morfológica e estrutural dos MIP's

Com o objetivo de aprofundar nos aspectos funcionais, morfológicos e estruturais diferentes técnicas de caracterização físico-químicas foram utilizadas. A espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (IV-TF) é uma técnica que possibilita os estudos dos modos vibracionais nos grupos funcionais. Neste sentido, foi realizado um estudo comparativo que possibilitou aprofundar nos mecanismos de funcionamento do MIP, assim como, a caracterização das espécies químicas envolvidas. A figura 2 mostra os espectros IV-TF do óxido de cariofileno, do NIP (poli(ácido acrílico)) e do MIP antes e depois de extraída a molécula molde óxido de cariofileno.

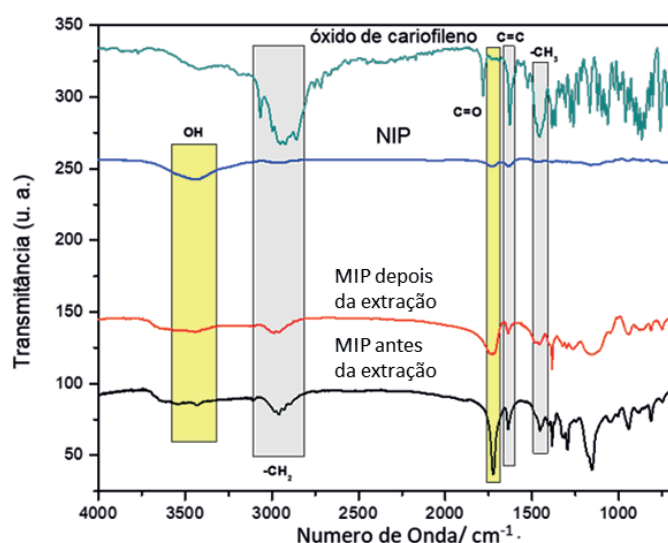


Figura 2: Espectros de IV-TF de óxido de cariofileno, NIP, e MIP antes e depois da extração da molécula molde.

No espectro IV-TF do óxido de cariofileno, Figura 2, é observado um estiramento vibracional ($=C-H$) em 3071 cm^{-1} e estiramentos de vibrações assimétricas (2936 cm^{-1} e simétricas (2859 cm^{-1}) características do CH_2 (SCHULZ & BARANSKA, 2007). Foi identificado o estiramento $C=C$ (1633 cm^{-1}) referente à ligação dupla que está fora do anel terpênico, assim como, a banda de absorção angular simétrica no plano em (1451 cm^{-1}) do CH_2 ligado ao carbono da dupla ligação fora do anel e picos duplos (1383 e 1368 cm^{-1}) das vibrações de deformações simétricas do CH_3 atribuídas as duas metilas ligadas ao anel ciclobutano. O estiramento em 1671 cm^{-1} referente à frequência de absorção de grupo alquila ligado diretamente à ligação dupla do anel foi detectado (LIU et. al., 2013). Também a vibração acentuada em 886 cm^{-1} é característica à deformação do $=C-H$ fora do plano (SCHULZ & BARANSKA, 2007; LIU et. al., 2013; SCHULZ et. al., 2003; PAVIA et. al., 2015).

No espectro FTIR do NIP foi identificada uma proeminente banda de absorção atribuída ao estiramento $-OH$ em 3400 cm^{-1} , assim como, vibrações assimétricas (2961

cm^{-1}) e simétricas (2918 cm^{-1}) características de CH_2 e um pequeno estiramento em 1633 cm^{-1} referente à dupla ligação ($\text{C}=\text{C}$). Em 1724 cm^{-1} é observada a banda vibracional referente ao grupo carboxila ($\text{C}=\text{O}$) do ácido carboxílico, que originariamente era uma banda de estiramento a 1670 cm^{-1} e esta variação de energia do grupo funcional indica o envolvimento do grupo carboxílico na formação do polímero (UMEMURA & HAYASHI, 1974; RAVICHANDRAN et. al., 2004).

A análise comparativa entre os espectros de IV-TR do NIP e do MIP depois da extração da molécula molde permitiu identificar bandas similares. Contudo, ao comparar os espectros do MIP antes e depois da extração, é possível verificar a contribuição do óxido de cariofileno devido à presença de estiramentos característicos no espectro do MIP antes da extração, Figura 3.

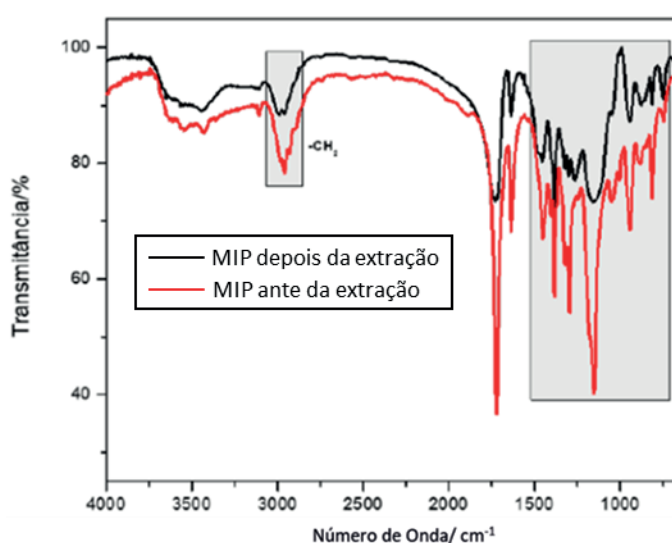


Figura 3: Espectros IV-TF do MIP antes e depois da extração do óxido de cariofileno.

No espectro do MIP depois da extração do óxido de cariofileno, Figura 3, ocorre uma redução nas intensidades das bandas atribuídas à vibração de deformação axial de grupos $\text{C}=\text{C}$, e nas regiões das vibrações assimétricas (2936 cm^{-1}) e simétricas (2958 cm^{-1}) típicas de CH_2 quando comparado ao espectro do MIP antes da extração. A diminuição nas intensidades foi corroborada através de estudo termogravimétrico comparativo que mostrou 57% de perda de massa atribuída à perda de óxido de cariofileno, Figura 4.

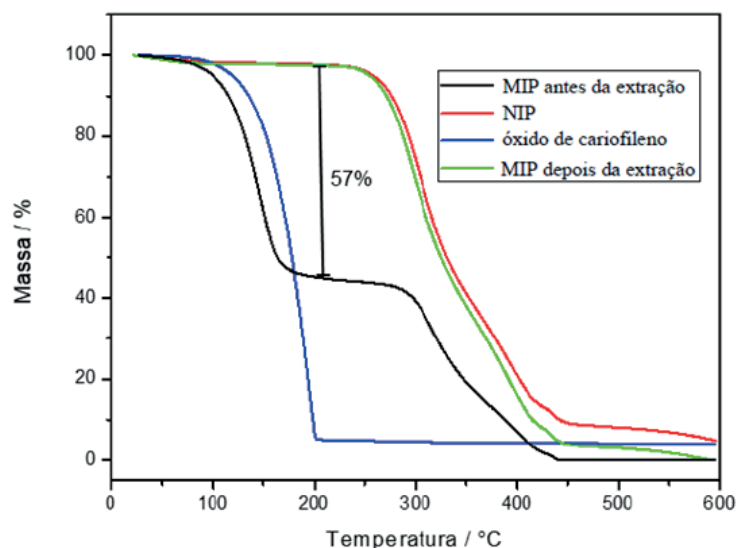


Figura 4. Termogramas do óxido de cariofileno, NIP e MIP antes de depois da extração do óxido de cariofileno.

Nos termogramas da Figura 4 pode ser verificado que o NIP e o MIP depois da extração da molécula molde apresentam uma perda de massa em 100 °C correspondente a 2% da massa inicial atribuído ao desprendimento de água de absorção da matriz polimérica e de solvente residual. Na faixa de temperatura entre 238 a 440 °C observam-se duas perdas de massas consecutivas, que correspondem aproximadamente a 94% de perda de massa e que foram atribuídas à decomposição dos polímeros poli(ácido acrílico) (SANTOS et al., 2009; MATA et al., 2014; MARESTONI et. al., 2014).

No termograma do MIP antes da extração da molécula molde são observadas perdas de massas entre 35 °C e 185 °C atribuída à decomposição do óxido de cariofileno que representa 57% de massa e perdas de massa entre 238 e 440 °C que corresponde ao 42% relacionadas à degradação do MIP. Por outro lado, o termograma do óxido de cariofileno mostrou perda de massa de 94% no intervalo entre 92 e 200 °C. Estudos anteriores reportaram que os constituintes terpênicos da mesma classe que do óxido de cariofileno apresentaram comportamento termogravimétrico semelhante (HIJO et. al., 2015; FELIX et. al., 2017).

Após a caracterização estrutural dos polímeros NIP e MIP por IV-TF e TG, foi possível observar a formação de estruturas porosas no MIP depois da extração do óxido cariofileno pela técnica de MEV.

A caracterização morfológica do NIP e do MIP, depois de extraída a molécula molde, foi realizada mediante a microscopia eletrônica de varredura e possibilitou visualizar as estruturas características destes materiais, Figura 5.

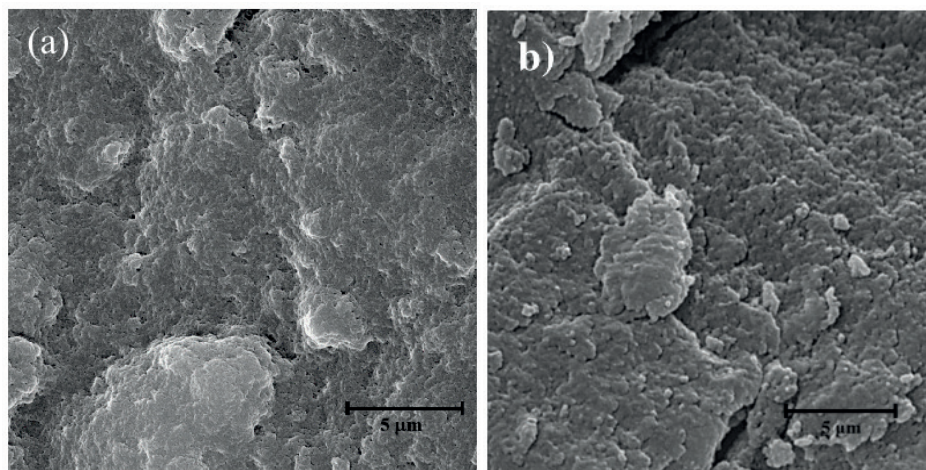


Figura 5: Imagens de microscopia eletrônica de varredura do NIP a) e do MIP depois da extração óxido de cariofileno b).

Na Figura 5a) é possível identificar que a superfície do NIP possui uma morfologia lisa e continua com crescimento de grãos incipientes e estruturas não porosas (BELTRAN et al., 2010). Por outro lado, na Figura 5b) são observados grãos definidos e de tamanho médio de 100 nm, com morfologia irregular e porosa e estrutura característica em MIP depois da extração da molécula molde (FÉAS et al., 2009) (BELTRAN et al., 2010).

A estrutura porosa observada na Figura 5b) está relacionada com a saída do óxido de cariofileno da matriz polimérica. O óxido de cariofileno, que constitui a molécula molde, pertence ao grupo dos sesquiterpenos e apresenta estrutura apolar apesar de possuir um grupo epóxido no seu esqueleto carbônico. No entanto, a interação entre a matriz polimérica, que é formada pelo poli(ácido acrílico) e a molécula molde é considerada como não-covalente (Ye L. & MOSBACH 2008; Ye L et. al., 2001; ARSHADY & MOSBACH, 1981; SHIMA et. al., 2014) A interação de moléculas terpênicas ou apolares foi descrito por Asasuna et. Al., (2004) que observaram que a interação da matriz polimérica no MIP com moléculas de dioxina era do tipo hidrofóbica. Chen et. al., (2014), estudou a detecção do terpeno α -pineno e sugeriu que as principais forças de ligação entre o monoterpene, α -pineno, e a matriz polimérica são as forças fracas de Van Der Waals.

3.2 Caracterização eletroquímica do sensor para óxido de cariofileno

3.2.1 Eletrodo de pasta de carbono (EPC) modificado com MIP

EPC modificados com NIP e MIP foram estudados mediante o emprego da técnica de voltametria cíclica. Devido às características apolares da molécula de óxido de cariofileno foram realizados os estudos eletroquímicos com método de detecção indireta, medindo a resposta eletroquímica da solução do par redox $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$, Figura 6.

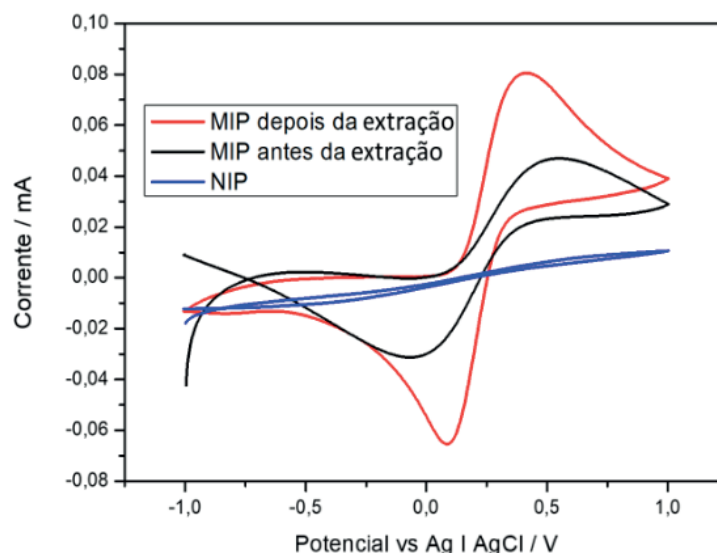


Figura 6: Voltamogramas dos EPC modificados com NIP e MIP antes e depois da extração.

A Figura 6 mostra que o voltamograma relacionado com o eletrodo NIP não apresentou o perfil característico do par redox $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$. Contudo, o voltamograma do eletrodo modificado com MIP depois da extração, apresentou o perfil característico do par $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ devido à formação de sítios ativos que possibilitam a difusão das espécies através das cavidades formadas no MIP pela extração da molécula molde facilitando as reações de transferência de elétrons sobre superfície do eletrodo (TARLEY et al., 2005). O NIP é sintetizado através de mecanismo de condensação radicalar com a formação de estruturas não porosas com a ausência de cavidades, que possibilitem o processo de difusão do par redox $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$. A morfologia das estruturas de NIP e MIP pode ser observada nas imagens de MEV da Figura 5.

3.2.2 Detecção do óxido de cariofileno

O processo de reconhecimento do óxido de cariofileno foi realizado mediante o emprego da técnica de voltametria de onda quadrada (VOQ). Os EPC modificados com MIP foram colocados em contato com soluções de óxido de cariofileno de diferentes concentrações por cinco minutos, e posteriormente imerso em metanol por dez segundos para retirar o excesso de resíduo da solução ao redor do eletrodo.

Assim como foi realizada na caracterização do eletrodo, na detecção do óxido de cariofileno, também foi empregado o método de detecção indireta, medindo a resposta eletroquímica da solução do par redox $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$, Figura 7.

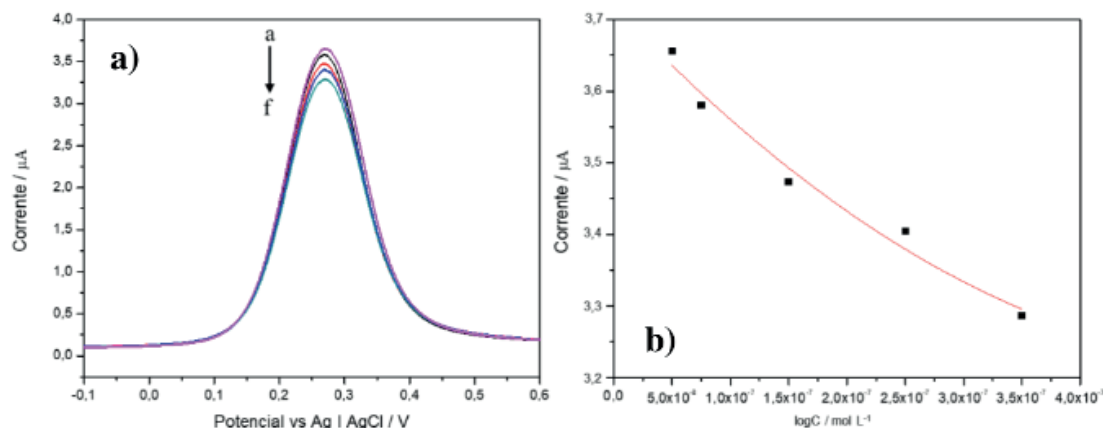


Figura 7: a) VOQ do sensor para óxido de cariofileno baseado em MIP em diferentes concentrações de óxido de cariofileno. Faixa de concentrações de óxido de cariofileno utilizadas, a – f: $3,5 \times 10^{-8}$, 5×10^{-8} , $7,5 \times 10^{-8}$, $1,5 \times 10^{-7}$, $2,5 \times 10^{-7}$ e $3,5 \times 10^{-7}$ M, respectivamente. b) Relação log C vs corrente.

A Figura 7a mostra que na medida que as concentrações das soluções de óxido de cariofileno aumentam ocorre uma diminuição nos valores de correntes nos picos anódicos. Esta resposta está relacionada com o progressivo incremento na ocupação das cavidades do MIP pela incorporação das moléculas de óxido de cariofileno que limitam a difusão do par $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$. Foram plotados os valores de corrente de pico versus ao logaritmo da concentração e obtida a equação de regressão para i_p (μA) = $0,017 \log C + 0,072$ com $R^2 = 0,9828$, Figura 7b. O limite de detecção do eletrodo foi de $0,42 \mu\text{g/L}$.

Kan et al., (2012) e Luo et al., (2014) reportam a diminuição da corrente em sensor para hemoglobina bovina e observaram a relação entre o aumento da concentração da proteína com a diminuição da corrente de pico do par $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$. Resultados semelhantes também foram observados por Betatache et. al., (2013), na determinação de testosterona, Duan, et. al., (2013) no estudo sobre detecção de epigallocatequina-3-galato em chás, e Chen et. al., (2013) na detecção de 4-nonifenol.

3.2.3 Teste de detecção do óxido de cariofileno em amostra de Copaíba

Foram preparadas duas soluções deste óleo copaíba, 1×10^{-7} e 3×10^{-7} mol/L, e posteriormente realizadas as medidas eletroquímicas em triplicata para cada concentração, com a técnica de VOQ, utilizando o mesmo procedimento realizado na determinação da curva de calibração das soluções de óxido de cariofileno. Os resultados das medidas em óleo de copaíba, foram adicionados no resultado da curva de calibração obtida para o óxido de cariofileno, como pode ser observado na figura 8 abaixo.

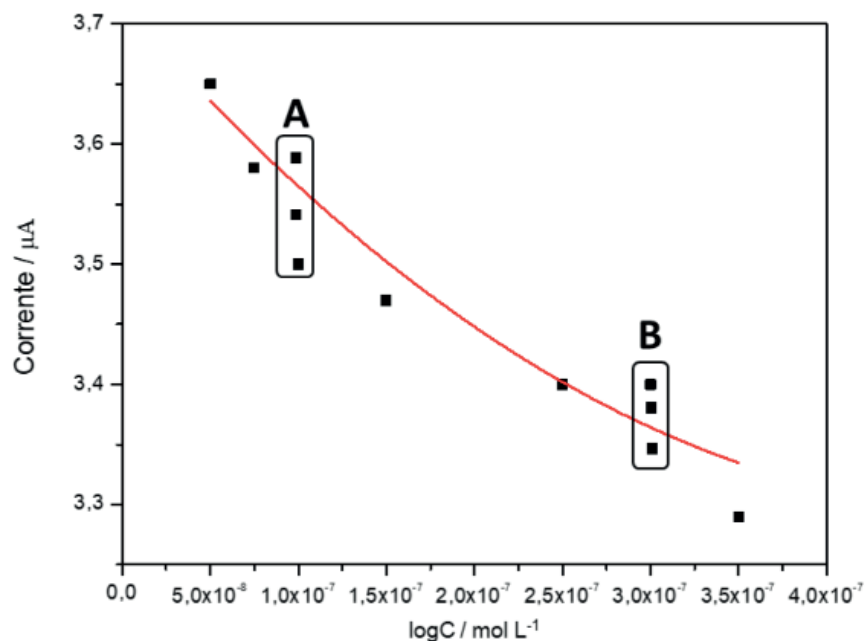


Figura 8: Aplicação real: testes de detecção do óxido de cariofileno em amostra de óleo de copaíba *in natura*. A - Triplicata da concentração de $1,0 \times 10^{-7}$ mol/L; B – Triplicata da concentração de $3,5 \times 10^{-7}$ mol/L.

Como foi observado na Figura 8, as correntes de picos correspondentes à concentração $1,0 \times 10^{-7}$ mol/L, apresentaram valores de correntes próximos ao que foi encontrado para a solução $1,5 \times 10^{-7}$ mol/L de óxido de cariofileno, e as respostas dos picos correntes referente à solução $3,5 \times 10^{-7}$ mol/L de copaíba, exibiram valores de correntes aproximados ao observado na concentração $2,5 \times 10^{-7}$ mol/L da solução de óxido de cariofileno.

Estes resultados mostram a possibilidade de aplicação do sensor para o óxido de cariofileno em amostras de óleo de copaíba.

CONCLUSÃO

O desenvolvimento de um novo sensor para a detecção de óxido de cariofileno baseado em EPC modificada com MIP foi apresentado. O NIP e o MIP sintetizados foram caracterizados estruturalmente mostrando a formação de estrutura porosa no MIP após a remoção do óxido de cariofileno. A caracterização espectroscópica possibilitou demonstrar as características funcionais da MIP sintetizada antes e após a extração da molécula molde.

As técnicas eletroquímicas como CV permitiram aprofundar os mecanismos de reconhecimento molecular e as características eletroativas do óxido de cariofileno. A detecção do óxido de cariofileno foi realizada através do VOQ que permitiu a detecção em um intervalo de concentração entre $1,5 \times 10^{-7}$ mol/L e $7,5 \times 10^{-7}$ M com o coeficiente de correlação de 0,9916. Esses resultados mostraram o grande potencial de monitoramento do conteúdo do óxido de cariofileno em processos tecnológicos e

na predição da qualidade de extratos, óleos e resinas de plantas.

REFERÊNCIAS

- ANDERSSON, L.I. **Efficient sample pre-concentration of bupivacaine from human plasma by solid-phase extraction on molecularly imprinted polymers.** *Analyst*. 125 (2000) 1515–1517.
- ARSHADY, R.; MOSBACH, K. **Synthesis of substrate-selective polymers by host-guest polymerization.** *Macromol. Chem.* Vol. 182, pag. 687-692, 1981.
- ASANUMA, H.; HISHIYA, T.; KOMIYAMA, M. **Efficient Separation of Hydrophobic Molecules by Molecularly Imprinted Cyclodextrin Polymers.** *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*. Vol. 50, pag. 51-55, 2004.
- BELTRAN, A.; BORRULL, F.; CORMACK, P.A.G.; MARCÉ R.M. **Molecularly-imprinted polymers: useful sorbents for selective extractions.** *Trends in Analytical Chemistry*. Vol. 29, pag. 1363-1375, 2010.
- BETATACHE, A.; LAGARDE, F.; SANGLAR, C.; BONHOMME, A.; LEONARD, D.; JAFFREZIC-RENAULT, N. **Gold Electrodes Modified with Molecular Imprinted Acrylate Polymer for Impedimetric Determination of Testosterone.** *Sensors & Transducers*, Vol. 27, pag. 92-99, 2014.
- CHAVAN, M.J.; WAKTE, P.S.; SHINDE, D.B. **Analgesic and anti-inflammatory activity of Caryophyllene oxide from *Annona squamosa* L . bark.** *Phytomedicine*, 17 (2010) 149–151.
- CHEN, B.; LIU, C.; HAYASHI, K.; **Selective terpene vapor detection using molecularly imprinted Polymer coated Au nanoparticle LSPR sensor.** *Ieee Sensors Journal*. Vol. 14, pag. 3458-3464, 2014.
- CHEN, HONG-JUN.; ZHANG, ZHAO-HUI.; CAI, R.; CHEN, X.; LIU, YU-NAN.; RAO, W.; YAO, SHOU-ZHUO. **Molecularly imprinted electrochemical sensor based on amine group modified graphene covalently linked electrode for 4-nonylphenol detection.** *Talanta*. Vol. 115, pag. 222–227, 2013.
- CHENG, S.; WU, C.; CHANG, H.; KAO, Y.; Chang, S. **Antitermitic and antifungal activities of essential oil of *Calocedrus formosana* leaf and its composition.** *Journal of Chemical Ecology*, 30 (2004) 1957–1967.
- DEWICK, P. M. **The biosynthesis of C5-C25 terpenoid compounds.** *Natural products Reports*. Vol. 19, pag. 222, 2002.
- DUAN, Y.; LUO, X.; QIN, Y.; ZHANG, H.; SUN, G.; SUN, X.; YAN, Y. **Determination of Epigallocatechin-3-Gallate with a High-Efficiency Electrochemical Sensor Based on a Molecularly Imprinted Poly(o-phenylenediamine) Film.** *Journal applied polymer science*. Pag. 2882-2890, 2013.
- FELIX, P. H. C.; BIRCHAL, V. S.; BOTREL, D. A.; MARQUES, G. R.; BORGES, S. V. **Physicochemical and thermal stability of Microcapsules of cinnamon essential Oil by spray drying.** *Journal of Food Processing and Preservation*. Vol 41, pag. 1-9, 2017.
- GOREN, A.C.; PIOZZI, F.; AKCICEK, E.; KILIC, T.; SEMA, C.; SETZER, W.N.; MOZIOG, E. **Essential oil composition of twenty-two *Stachys* species (mountain tea) and their biological activities.** *Phytochemistry Letters*, 4 (2011) 448–453.
- HARTWIG SCHULZ; MALGORZATA BARANSKA. **Identification and quantification of valuable plant substances by IR and Raman spectroscopy.** *Vibrational Spectroscopy*. Vol. 43, pag.13–25, 2007.

HIJO, A. A. C. T.; COSTA, J. M. G.; SILVA, E. K.; AZEVEDO, V. M.; YOSHIDA, M. I.; BORGES, S. V. **Physical and thermal properties of oregano (*origanum vulgare* L.) Essential oil microparticles.** Journal of Food Process Engineering. Vol. 38, pag. 1–10, 2015.

KAN, X.; XING, Z.; ZHU, A.; ZHAO, Z.; XU, G.; LI, C.; ZHOU, H. **Molecularly imprinted polymers based electrochemical sensor for bovine hemoglobin recognition.** Sensors and Actuators B. Vol. 168, pag. 395–401, 2012.

LIU, H.; YANG, G.; TANG, Y.; CAO, D.; QI, T.; QI, Y.; FAN G. **Physicochemical characterization and pharmacokinetics evaluation of β -caryophyllene/ β -cyclodextrin inclusion complex.** International Journal of Pharmaceutics. Vol. 450, pag. 304–310, 2013.

LUO, J.; JIANG, S.; LIU, X. **Electrochemical sensor for bovine hemoglobin based on a novel graphene-molecular imprinted polymers composite as recognition element.** Sensors and Actuators B. Vol. 203, pag. 782–789, 2014.

MARESTONI, L. D.; WONG, A.; FELICIANO, G. T.; MARCHI, M. R.R.; TARLEY, C. R.T.; SOTOMAYOR, M. P. T. **Optimization and Application of Imprinted Poly(AA-EGDMA) for Solid Phase Extraction of Ciprofloxacin in Artificial Urine.** Current Drug Therapy. Vol. 9, pag. 270-276, 2014.

MATA, K.; CORAZZA, M. Z.; OLIVEIRA, F. M.; TOFFOLI, A. L.; TARLEY, C. R. T.; MOREIRA, A. B. **Synthesis and characterization of cross-linked molecularly imprinted polyacrylamide for the extraction/preconcentration of glyphosate and aminomethylphosphonic acid from water samples.** Reactive & Functional Polymers. Vol. 83, pag. 76–83, 2014.

NILSSON, K.; LINDELL, J.; NORRLÖW, O.; SELLERGREN, B. **Imprinted polymers as antibody mimetics and new affinity gels for selective separations in capillary electrophoresis.** J. Chromatogr. A. 680 (1994) 57–61.

PARDESHI, S.; DHODAPKAR, R.; KUMAR, A. **Studies of the Molecular Recognition Abilities of Gallic Acid-imprinted Polymer Prepared Using a Molecular Imprinting Technique.** Adsorption Science & Technology. Vol. 30, pag. 23-34, 2012.

PAVIA, DONALD L.; LAMPMAN, GARY M.; KRIZ, GEORGE S.; VYVYAN, JAMES R. **Introdução à espectroscopia** - Tradução da 5ª edição norte-americana, 2010.

SANTOS, W. J. R.; LIMA, P. R.; TARLEY, C. R. T.; KUBOTA, L. T. **Synthesis, Characterization and Kinetics of Catalytically Active Molecularly Imprinted Polymers for the Selective Recognition of 4-Aminophenol.** J. Braz. Chem. Soc. Vol. 20, pag. 820-825, 2009.

SAULO, L.; FIGUEIREDO, P.M.S.; YANO, T. **Chemotherapeutic potential of the volatile oils from *Zanthoxylum rhoifolium* Lam leaves.** Eur J Pharmacol. 576 (2007) 180–188.

SHIMA N.N.S. HASHIM, REINHARD I. BOYSEN, LACHLAN J. SCHWARZ, BASIL DANYLEC, MILTON T.W. HEARN. **A comparison of covalent and non-covalent imprinting strategies for the synthesis of stigmasterol imprinted polymers.** Journal of Chromatography A, 1359, pag. 35–43, 2014.

TARLEY, C. R. T.; SOTOMAYOR, M. DEL P. T.; KUBOTA, L. T. **Polímeros biomiméticos em química analítica. Parte 2: aplicações de mip (“molecularly imprinted polymers”) no desenvolvimento de sensores químicos.** Química Nova, Vol. 28, No. 6, 1087-1101, 2005.

VASCONCELOS, A. F. F.; GODINHO, O. E. S. **Uso de métodos analíticos convencionados no estudo da autenticidade do óleo de copaíba.** Química Nova, Vol. 25, No. 6, 2002.

YE L., MOSBACH K., **Molecular Imprinting: Synthetic Materials As Substitutes Biological Antibodies and Receptors**. Chemical Materials, 2008, 20, 859-869.

Ye L., Mosbach K. **The Technique of Molecular Imprinting – Principle, State of the Art, And Future Aspects**. Chemistry and Materials Science, 2001,41, 107-113.

SOBRE A ORGANIZADORA

CARMEN LÚCIA VOIGT Doutora em Química na área de Química Analítica e Mestre em Ciência e Tecnologia de Alimentos pela Universidade Estadual de Ponta Grossa. Especialista em Química para a Educação Básica pela Universidade Estadual de Londrina. Graduada em Licenciatura em Química pela Universidade Estadual de Ponta Grossa. Experiência há mais de 10 anos na área de Educação com ênfase em avaliação de matérias-primas, técnicas analíticas, ensino de ciências e química e gestão ambiental. Das diferentes atividades desenvolvidas destaca-se uma atuação por resultado, como: supervisora de laboratórios na indústria de alimentos; professora de ensino médio; professora de ensino superior atuando em várias graduações; professora de pós-graduação lato sensu; palestrante; pesquisadora; avaliadora de artigos e projetos; revisora de revistas científicas; membro de bancas examinadoras de trabalhos de conclusão de cursos de graduação. Autora de artigos científicos. Atuou em laboratório multiusuário com utilização de técnicas avançadas de caracterização e identificação de amostras para pesquisa e pós-graduação em instituição estadual.

ÍNDICE REMISSIVO

A

Acetilcolinesterase 21

C

Células a combustível 10

E

Eletrocatalisadores 12

Eletrodo de pasta de carbono 59

F

Fotorreatores 40

G

Grafeno dopado com nitrogênio 11

O

Óxido de cariofileno 54

Q

Química 2, 5, 2, 8, 9, 10, 21, 30, 33, 51, 52, 64, 66

T

Tecnologia 10, 40, 66

V

Voltametria 55

Agência Brasileira do ISBN
ISBN 978-85-7247-507-5

