

The image features a collection of laboratory glassware. In the foreground, there are several test tubes and a round-bottom flask. One test tube on the left contains a bright pink liquid, while another in the center contains a blue liquid. A large round-bottom flask in the background is partially filled with a light blue liquid. The background is a solid blue color with a white geometric shape on the left side.

Carmen Lúcia Voigt
(Organizadora)

O Ensino de Química 3

 **Atena**
Editora

Ano 2019

Carmen Lúcia Voigt

(Organizadora)

O Ensino de Química 3

Atena Editora
2019

2019 by Atena Editora

Copyright © da Atena Editora

Editora Chefe: Profª Drª Antonella Carvalho de Oliveira

Diagramação e Edição de Arte: Lorena Prestes e Karine de Lima

Revisão: Os autores

Conselho Editorial

- Prof. Dr. Alan Mario Zuffo – Universidade Federal de Mato Grosso do Sul
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
Profª Drª Cristina Gaio – Universidade de Lisboa
Prof. Dr. Constantino Ribeiro de Oliveira Junior – Universidade Estadual de Ponta Grossa
Profª Drª Daiane Garabeli Trojan – Universidade Norte do Paraná
Prof. Dr. Darllan Collins da Cunha e Silva – Universidade Estadual Paulista
Profª Drª Deusilene Souza Vieira Dall’Acqua – Universidade Federal de Rondônia
Prof. Dr. Eloi Rufato Junior – Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Prof. Dr. Fábio Steiner – Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul
Prof. Dr. Gianfábio Pimentel Franco – Universidade Federal de Santa Maria
Prof. Dr. Gilmei Fleck – Universidade Estadual do Oeste do Paraná
Profª Drª Girlene Santos de Souza – Universidade Federal do Recôncavo da Bahia
Profª Drª Ivone Goulart Lopes – Istituto Internazionele delle Figlie de Maria Ausiliatrice
Profª Drª Juliane Sant’Ana Bento – Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Prof. Dr. Julio Candido de Meirelles Junior – Universidade Federal Fluminense
Prof. Dr. Jorge González Aguilera – Universidade Federal de Mato Grosso do Sul
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
Profª Drª Raissa Rachel Salustriano da Silva Matos – Universidade Federal do Maranhão
Prof. Dr. Ronilson Freitas de Souza – Universidade do Estado do Pará
Prof. Dr. Takeshy Tachizawa – Faculdade de Campo Limpo Paulista
Prof. Dr. Urandi João Rodrigues Junior – Universidade Federal do Oeste do Pará
Prof. Dr. Valdemar Antonio Paffaro Junior – Universidade Federal de Alfenas
Profª Drª Vanessa Bordin Viera – Universidade Federal de Campina Grande
Profª Drª Vanessa Lima Gonçalves – Universidade Estadual de Ponta Grossa
Prof. Dr. Willian Douglas Guilherme – Universidade Federal do Tocantins

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP) (eDOC BRASIL, Belo Horizonte/MG)

E59 O ensino de química 3 [recurso eletrônico] / Organizadora Carmen Lúcia Voigt. – Ponta Grossa (PR): Atena Editora, 2019. – (O Ensino de Química; v. 3)

Formato: PDF

Requisitos de sistema: Adobe Acrobat Reader

Modo de acesso: World Wide Web

Inclui bibliografia

ISBN 978-85-7247-291-3

DOI 10.22533/at.ed.913192604

1. Química – Estudo e ensino. 2. Prática de ensino. 3. Professores de química – Formação I. Voigt, Carmen Lúcia. II. Série.

CDD 540.7

Elaborado por Maurício Amormino Júnior – CRB6/2422

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

2019

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.

www.atenaeditora.com.br

APRESENTAÇÃO

A qualidade de vida de um povo é decorrência das condições socioeconômicas de seu país que, por sua vez, estão intimamente ligadas à sua produção científica. A universidade tem um papel importante para a sociedade por se constituir, na grande maioria dos países, na instituição que oportuniza, por excelência, a busca do conhecimento, por meio do ensino, da pesquisa e da extensão. A pesquisa pode ser um excelente instrumento educativo na medida em que esta leva os alunos a vivenciarem o processo de conhecer e não apenas analisarem o produto desse processo.

Portanto, a educação superior tem por finalidade estimular a criação cultural e o desenvolvimento do espírito científico e do pensamento reflexivo; formar diplomados nas diferentes áreas de conhecimento, aptos para a inserção em setores profissionais e para a participação no desenvolvimento da sociedade brasileira, e colaborar na sua formação contínua; incentivar o trabalho de pesquisa e investigação científica, visando o desenvolvimento da ciência e da tecnologia e da criação e difusão da cultura, e, desse modo, desenvolver o entendimento do homem e do meio em que vive e promover a divulgação de conhecimentos culturais, científicos e técnicos que constituem patrimônio da humanidade e comunicar o saber através do ensino, de publicações ou de outras formas de comunicação.

Neste terceiro volume, apresentamos trabalhos com pesquisas em diversas áreas da química abrangendo quantificação, desenvolvimento, otimização e validação de novos métodos de análise. Com isso, convidamos você a ampliar seus conhecimentos referentes à pesquisa em química, fornecendo uma base teórica e instrumental para auxílio no conhecimento das abordagens diferenciadas desta ciência.

Carmen Lúcia Voigt

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1	1
DESENVOLVIMENTO DE METODOLOGIA DE ANÁLISE-PARA QUANTIFICAÇÃO DO PRODUTO ÁCIDO FÓRMICO POR CROMATOGRAFIA GASOSA DA REAÇÃO DE GLICEROL CATALISADA POR COMPOSTOS DE NIÓBIO EM FLUXO	
Gabriela Santos Caldeira Poliane Chagas Tarsis Vinícius M Santos Stephanie Vertelo Porto Luiz Carlos de Oliveira Patterson Patrício de Souza	
DOI 10.22533/at.ed.9131926041	
CAPÍTULO 2	15
OTIMIZAÇÃO E VALIDAÇÃO DE METODOLOGIA PARA ANÁLISE DE SOLVENTES RESIDUAIS EM RADIOFÁRMACOS POR GC-FID	
Cassiano Lino dos Santos Costa Daleska Pereira Ramos Juliana Batista da Silva	
DOI 10.22533/at.ed.9131926042	
CAPÍTULO 3	30
ESTUDO DA UTILIZAÇÃO DE PADRÃO INTERNO PARA QUANTIFICAÇÃO DE GLICERINA E IDENTIFICAÇÃO DO CARBONATO DE GLICERINA COMO PRODUTO DA REAÇÃO DE GLICERINA COMERCIAL COM UREIA CATALISADA PELO POLÍMERO DE COORDENAÇÃO 2D ND-5SIS	
Gabriela Santos Caldeira Chris Hebert de Jesus Franco Stephanie Vertelo Porto Renata Diniz Patterson Patrício de Souza	
DOI 10.22533/at.ed.9131926043	
CAPÍTULO 4	46
COMPARAÇÃO DE MÉTODOS PARA DETERMINAÇÃO DE ÍONS CLORETOS EM AMOSTRAS DE LEITE PASTEURIZADO E UHT (“ULTRA HIGH TEMPERATURE”)	
Roberta Pereira Matos Cassiano Lino dos Santos Costa	
DOI 10.22533/at.ed.9131926044	
CAPÍTULO 5	59
ESTUDO SOBRE A OCORRÊNCIA DE <i>BLOWOUT</i> EM TAMPAS DE LATAS DE BEBIDAS CARBONATADAS	
Gabriely Fernanda Bataier Beatriz Maria Curtio Soares Sílvia Tondella Dantas	
DOI 10.22533/at.ed.9131926045	
CAPÍTULO 6	72
QUANTIFICAÇÃO E AVALIAÇÃO DA COMPOSIÇÃO INORGÂNICA DO MATERIAL PARTICULADO EM SUSPENSÃO DA CIDADE DE CATALÃO – GO	
Alêssa Gomes Siqueira Lincoln Lucilio Romualdo	

Marcus Vinicius de Oliveira Fernandes

Vanessa Nunes Alves

DOI 10.22533/at.ed.9131926046

CAPÍTULO 7 83

MONITORAMENTO DA QUALIDADE DA ÁGUA DOS BEBEDOUROS DO IFSC – CAMPUS FLORIANÓPOLIS, COM ÊNFASE NA DETERMINAÇÃO DE ALUMÍNIO

Berenice da Silva Junkes

Alexsander Rodrigo Vieira de Oliveira

Bruno Visnadi da Luz

Júlia Ana Brando Souza

DOI 10.22533/at.ed.9131926047

CAPÍTULO 8 97

AValiação DOS RENDIMENTOS DA CASCA DO CAULE DO *Croton Cajucara* BENTH

Alexandre Augusto Moraes de Souza

Cintya Cordovil Rodrigues

Davi do Socorro Barros Brasil

DOI 10.22533/at.ed.9131926048

CAPÍTULO 9 113

COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO HIDROLISADO BÁSICO DA CASCA DE CAFÉ

Roberta Oliveira Aguiar de Souza

Boutros Sarrouh

Enio Nazaré de Oliveira Júnior

Ana Maria de Oliveira

DOI 10.22533/at.ed.9131926049

CAPÍTULO 10 129

COMPOSIÇÃO EM ÁCIDOS GRAXOS E ANÁLISE DA INCORPORAÇÃO DE CAROTENOIDES POR UPLC- APCI MS/MS EM FILÉS DE TILÁPIA GIFT

Elaine C. Reis

Marília. Bellanda Galuch

Roberta da Silveira

Hevelyse Munise Celestino dos Santos

Cesar Sary

Thiago Ferreira dos Santos Magon

Ricardo Pereira Ribeiro

Jesuí V. Visentainer

Oscar O. Santos

DOI 10.22533/at.ed.91319260410

CAPÍTULO 11 144

DETERMINAÇÃO DE CÁDMIO, ALUMÍNIO E CHUMBO EM *MAYTENUS ILICIFOLIA* PARA USO MEDICINAL

Martha Campos de Castro

Fernanda Caspers Zimmer

Daiany Cristina Vitorassi Lovera

Makoto Matsushita

Nilson Evelázio de Souza

Angela Cláudia Rodrigues

DOI 10.22533/at.ed.91319260411

CAPÍTULO 12	148
DETERMINAÇÃO DE Mg E Zn EM ÓLEOS VEGETAIS POR FAAS APÓS DILUIÇÃO EM ISOPROPANOL	
Priscila Karachinski dos Reis Eduardo Sidinei Chaves	
DOI 10.22533/at.ed.91319260412	
CAPÍTULO 13	164
ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS COMPARATIVAS ENTRE BIODIESEIS DERIVADOS DE ÓLEOS VEGETAIS E UM DILUENTE ASFÁLTICO	
Sônia Maria de Freitas Almeida Alexandre Augusto Moraes de Souza Juliana Fonseca da Silva José de Arimatéia Rodrigues do Rêgo Silvana de Oliveira Silva Trindade Davi do Socorro Barros Brasil	
DOI 10.22533/at.ed.91319260413	
CAPÍTULO 14	172
REMOÇÃO DO CORANTE REATIVO VERMELHO 4B UTILIZANDO COMO BIODIADOR A BAINHA DO PALMITO PUPUNHA <i>IN NATURA</i> E MODIFICADO COM <i>Lentinula edodes</i>	
Aline Grahl	
DOI 10.22533/at.ed.91319260414	
SOBRE A ORGANIZADORA	186

DESENVOLVIMENTO DE METOLOGIA DE ANÁLISE-PARA QUANTIFICAÇÃO DO PRODUTO ÁCIDO FÓRMICO POR CROMATOGRAFIA GASOSA DA REAÇÃO DE GLICEROL CATALISADA POR COMPOSTOS DE NIÓBIO EM FLUXO

Gabriela Santos Caldeira

Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, Minas Gerais

Poliane Chagas

Universidade Federal de Minas Gerais, Minas Gerais

Tarsis Vinícius M Santos

Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, Minas Gerais

Stephanie Vertelo Porto

Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, Minas Gerais

Luiz Carlos de Oliveira

Universidade Federal de Minas Gerais, Minas Gerais

Patterson Patrício de Souza

Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, Minas Gerais

RESUMO: A glicerina é um dos subprodutos da síntese do biodiesel, sendo por consequência um resíduo, por ser produzido em grandes quantidades. A utilização de catalisadores aluminossilicatos tem como objetivo transformar este resíduo em produtos de interesse comercial, como o ácido fórmico que é utilizado em indústrias químicas como intermediário na produção de antibióticos, antioxidantes, produtos de limpeza e combustível, bem como na indústria têxtil e de couro, entre outras. O trabalho é resultado

de uma pesquisa realizada a fim de otimizar o processo de obtenção de ácido fórmico a partir da glicerina, reduzindo problemas como tempo elevado, recursos e erros de análise. Foram listados vários parâmetros escolhidos para serem otimizados em duas grandes áreas da Química que são Química Inorgânica (Catálise) e Química Analítica (Identificação de compostos). Pela necessidade de quantificar os compostos da reação de conversão, neste presente trabalho foram quantificados glicerol e seu produto de conversão majoritário, ácido fórmico. A quantificação dos compostos foi determinada em curvas de calibração para glicerol e para ácido fórmico obtidas por GC-MS. Os resultados obtidos demonstraram que as condições otimizadas de reação podem garantir a repetitividade dos experimentos e a confiabilidade dos resultados.

PALAVRAS-CHAVE: Glicerina. Conversão. GC-MS. Ácido Fórmico. Otimização.

ABSTRACT: Glycerin is one of the by-products of the synthesis of biodiesel, therefore being a residue, because it is produced in large quantities. The use of aluminosilicate catalysts has the intention of converting this residue into products of commercial interest, such as formic acid, which is used in the chemical industry as an intermediary in the production of antibiotics, antioxidants, cleaning and fuel products, as well

as in the textile and leather industry, among others. This work is the result of a research carried out in order to optimize the process of obtaining formic acid from glycerin, reducing problems such as prolonged time, use of resources and analysis errors. Several of the chosen parameters to be optimized have been listed in two major areas of Chemistry: Inorganic Chemistry (Catalysis) and Analytical Chemistry (Compound Identification). Due to the need to quantify the compounds of the conversion reaction, in this present work, glycerol and its major conversion product, formic acid, were quantified. Quantification of the compounds was determined in calibration curves for glycerol and formic acid obtained by GC-MS. The results showed that optimized reaction conditions could guarantee the repeatability of the experiments and the reliability of the results.

KEYWORDS: Glycerin. Conversion. GC-MS. Formic acid. Optimization

1 | INTRODUÇÃO

Atualmente, tanto na pesquisa, dentro dos laboratório, quanto na indústria, o grande obstáculo é conseguir uma maior quantidade do produto desejado com os mesmos ou menos recursos disponíveis. Sendo assim, é necessário que seja desenvolvido estratégias para que o processos/experimentos possam evoluir de forma eficiente. A otimização de processos/experimentos é um termo que vem sendo empregado a cada dia com mais frequência e tem como finalidade diminuir ou sanar o gastos e erros desnecessários, a fim de conseguir um processo com maior rendimento.

A otimização de um processo (indústria) ou um experimento (em laboratórios de pesquisa) envolve a escolha de reagentes, estudo do melhor tempo de análise, temperatura e tempo de reação, escolha da fonte de energia utilizada, entre vários outros fatores. Tendo esta consciência, dentro das nossas próprias casas podemos pensar em otimização, como por exemplo, diminuindo o volume de detergente para lavar as vasilhas, utilizar a água de lavar roupas para lavar banheiros, entre outros vários exemplos. Quando pensamos em otimização e aplicamos ao dia a dia, conseguimos reduzir o tempo, dinheiro e os erros, levando aos melhores resultados.

O processo de otimização de condições de trabalho podem ser aplicados em vários processos industriais, como por exemplo, a produção de combustíveis e/ou biocombustíveis.

Os biocombustíveis estão sendo bastante estudados atualmente como possível fonte de energia renovável, que pode diminuir nossa dependência para com os combustíveis fósseis, com a vantagem desses biocombustíveis serem menos agressivos ao meio ambiente. Pensando nisso, em testes realizados com biodiesel revelaram que em comparação com o óleo diesel de petróleo, o biodiesel reduz em 78% a emissão de CO₂, além de reduzir as taxas de material particulado, hidrocarbonetos totais, SO₂ e NOx emitidos na atmosfera. A queima dos biocombustíveis geram gases que são reabsorvidos no crescimento de plantas, ou da safra seguinte a que lhe deu origem, mantendo um equilíbrio entre a emissão e a absorção de poluentes. Além

disso, os biocombustíveis que contêm oxigênio em sua composição, como o etanol e biodiesel, ajudam a reduzir as emissões de monóxido de carbono quando adicionados aos combustíveis fósseis.

Os benefícios dessa fonte renovável, menos poluente e de fácil substituição nos motores movidos a diesel, não são os únicos fatores que incentiva o seu uso. Segundo um estudo realizado por Suresh, 2018, diz que a mistura do biodiesel com o diesel melhora a performance e eficiência do motor, aumentando a lubrificação, taxas de combustão, redução do consumo do combustível e até mesmo ruídos.

Diante desses resultados, o governo, na tentativa de inserir o biodiesel na matriz energética brasileira em 2005, instituiu o Programa Nacional de Uso e Produção de Biodiesel (PNPB), ainda em caráter experimental, esse programa previa a inserção de 2% de biodiesel ao diesel mineral, dando origem ao combustível B2. Somente em 2008, a inserção de biodiesel passou a ser obrigatória e com o amadurecimento do mercado brasileiro, esse percentual foi aumentando gradativamente, e em março de 2018, o percentual obrigatório passou a ser 10%. Vários estudos já estão sendo feitos para esse percentual chegue a 15% em 2019 (ANP, 2018).

Como consequência do aumento do percentual de biodiesel adicionado ao diesel mineral, observa-se um aumento acentuado no volume de biodiesel produzidos no Brasil, desde a implementação do PNPB, como apresentado no gráfico da Figura 1 (Agência Nacional do Petróleo, Gás natural e Biocombustível, 2018).

O aumento da produção de biodiesel acarreta um grande volume de glicerina residual (co-produto da reação de obtenção do biodiesel) no mercado, e conseqüentemente uma inerente necessidade de se buscar novas formas de consumir esse excedente (BEATRIZ; ARAÚJO; LIMA, 2011). A glicerina residual, após o processo de neutralização, contém cerca de 75% de glicerol, além de água, metanol e sais dissolvidos. A sua inserção no mercado exige tratamentos para elevar seu grau de pureza, tratamentos esses, onerosos, o que torna o processo economicamente inviável.

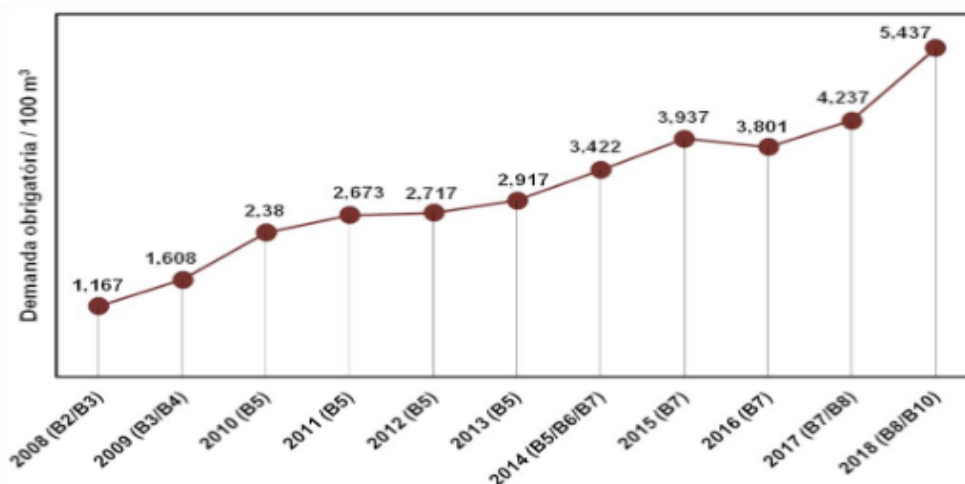


Figura 1 – Evolução da produção de Biodiesel, de 2008 a 2018 (Agência Nacional do Petróleo, Gás natural e Biocombustível, 2018)

A glicerina pura possui grande interesse comercial, sendo matéria prima em diversos setores da indústria como, manufatura, alimentos e bebidas, farmacêutico, cosméticos e a indústria química. Porém, somente em 2017 a produção de glicerina oriunda da síntese do biodiesel chegou a mais de 374 milhões de litros, fazendo com que sua oferta seja maior do que a própria demanda, tornando-se facilmente um resíduo para a indústria. Com isso, a grande geração desse insumo químico, torna favorável o estudo da obtenção de novos produtos e novas aplicações a partir da glicerina e que são economicamente viáveis para a sua comercialização e produção (ANP, Gonçalves et al., 2008; Johnson, 2017).

Portanto, várias estratégias estão sendo empregadas, sendo elas químicas ou biológicas, para a transformação do glicerol em um produto de maior valor. Porém, muitos dos processos são onerosos e demanda condições drásticas como por exemplo, alta pressão e alta temperatura, fazendo com que a maioria dos estudos para conversão da glicerina em um produto de valor econômico mais atraente e viáveis, envolvam a área catalítica (Yazdani, 2007; Johnson, 2017, Romero, 2011).

Um interessante produto na conversão da glicerina é o ácido fórmico, considerado como uma *commodity*, é largamente utilizado na indústria têxtil, tingimento e curtimento de couros, borrachas látex, na agricultura, bem como na indústria química. Com isso, uma reação em fluxo utilizando os catalisadores de nióbio com a glicerina, tem a capacidade de converter esse substrato em um produto de maior valor agregado, ácido fórmico, o que contribuirá para a comercialização de novas substâncias derivadas de um resíduo.

Vários tipos de equipamentos podem ser utilizados para identificar substâncias orgânicas tais como, Espectroscopia por ressonância magnética nuclear (RMN), Espectrometria de massas (MS), Cromatografia líquida e gasosa. Pensando nisso, para acompanhar a reação de conversão da glicerina em ácido fórmico, é pertinente o uso da Química Analítica Instrumental (SKOOG, 2017).

Se na área de catálise é importante otimizar na área de identificação de compostos orgânicos isso também é imprescindível e muito mais que isso é importante validar. A validação pode ser definida como uma metodologia com uma descrição clara e definida, com o objetivo de gerar resultados com alta confiabilidade certificando que análise do composto é eficiente. Esta validação é feita para condições diárias e utiliza a estatística como ferramenta de avaliação dos dados.

Diante todo o contexto abordado, este capítulo irá discutir como a produção de produtos a partir da glicerina necessita do termo otimização para melhoria de processos. Tendo em vista essa discussão o aprendizado em sala de aula será favorecido uma vez que o aluno terá contato com um problema real e poderá aplicar conhecimentos no seu próprio dia a dia. Para tanto, será abordado a otimização da produção de ácido fórmico a partir da glicerina bem como validar alguns parâmetros dos métodos de análise destes compostos.

2 | CONTEXTUALIZANDO

Os combustíveis fósseis são hidrocarbonetos formados a partir de restos de plantas e animais que ficaram sedimentados há milhões de anos sob o efeito de calor e pressão. O petróleo bruto é extraído, refinado e transformado em vários produtos de suma importância do nosso dia-a-dia, como por exemplo, gasolina, óleos lubrificantes, asfalto, óleo diesel e outros produtos que servem como matéria prima para produção de plásticos, borrachas sintéticas (pneus), remédios (que contém benzeno, um derivado do petróleo) e até cosméticos.

Quando utilizados como fontes de energia, a combustão completa dos combustíveis fósseis deveriam formar apenas dióxido de carbono (CO_2) e vapor de água. Porém essa combustão completa nem sempre é possível, pois pode-se ter uma quantidade de gás comburente (principalmente o oxigênio - O_2) insuficiente, levando a ocorrência de uma combustão incompleta, resultando na formação de outros produtos como, monóxido de carbono (CO), metano (CH_4), óxidos de nitrogênio e enxofre (NO_x e SO_x) e particulados, que são tóxicos para saúde e os gases, são um dos responsáveis pelas mudanças climáticas consequência do aquecimento global.

A grande preocupação com o futuro do planeta, está levando pesquisadores a buscarem fontes alternativas de combustíveis, os chamados combustíveis renováveis, verdes ou ambientalmente corretos, que surgem como uma alternativa para diminuir nossa dependência frente aos combustíveis fósseis.

Os biocombustíveis são produzidos a partir de biomassa (matéria orgânica), ou seja, de fontes renováveis como produtos vegetais (cana-de-açúcar, milho, soja, semente de girassol, dentre outros) ou compostos de origem animal.

O biodiesel é um biocombustível obtido principalmente pela transesterificação (ou alcoólise) alcalina homogênea de óleos e gorduras. Durante a reação, o óleo ou gordura (que são constituídos basicamente de tri-ésteres de glicerol com ácidos graxos) é misturado ao metanol ou etanol, na presença de um catalisador, levando à formação de ésteres metílicos ou etílicos de ácidos graxos e glicerina (principal co-produto da reação). Essa mistura de ésteres metílicos ou etílicos de ácidos graxos é conhecida como biodiesel.

A glicerina pura ou comercial é o termo dado aos produtos comerciais purificados, contendo pelo menos 95% de glicerol. O glicerol é o composto químico puro, 1,2,3-propanotriol. A glicerina residual oriunda da produção de biodiesel sofre um tratamento ácido para neutralização do catalisador e remoção de ácidos graxos possivelmente formados no processo, essa então, recebe o nome de glicerina loira, e contém aproximadamente 80% de glicerol, água, metanol e sais dissolvidos.

A glicerina pura é bastante utilizada na indústria farmacêutica, alimentícia, de cosméticos dentre outras, mas a glicerina loira não pode ser diretamente utilizada nessas indústrias. Para sua inserção no mercado é necessário passar por tratamentos para elevar seu grau de pureza, tratamentos esses, onerosos, tornando o processo

economicamente inviável.

Nesse sentido, pesquisas estão sendo desenvolvidas, com o intuito de se utilizar a glicerina residual para a produção de compostos com algum valor agregado. Muitas são as possibilidades de reações com a glicerina, principalmente empregando tecnologias catalíticas, ou seja, utilizar catalisadores que podem promover a conversão do glicerol presente na glicerina em outros produtos, através de reações de oxidação, redução, halogenação, desidratação e esterificação (MOTA; SILVA; GONÇALVES, 2009) (ZHENG; CHEN; SHEN, 2010).

A eficiência de um catalisador depende de muitos fatores, dentre eles a natureza do material poroso utilizado com suporte, o precursor da fase ativa do catalisador, temperatura, pressão e o grau de pureza dos reagentes utilizados na síntese, os tratamentos que os materiais podem sofrer, como calcinação, ativação de grupos superficiais dentre outros.

Um estudo mais detalhado do mecanismo e da reação esperada, pode revelar características importantes que fazem com que o rendimento dessa seja o máximo possível. Mais especificamente, um estudo detalhado dos possíveis mecanismos de obtenção de ácido fórmico a partir do glicerol, mostra que é necessário que o catalisador utilizado na reação possa promover a desidratação do glicerol (em sítios ácidos) e posterior oxidação das ligações C-C levando a formação do produto desejável (Figura 2), isto significa que o catalisador escolhido deve ter sítios ácidos e oxidantes para levar o glicerol à ácido fórmico.

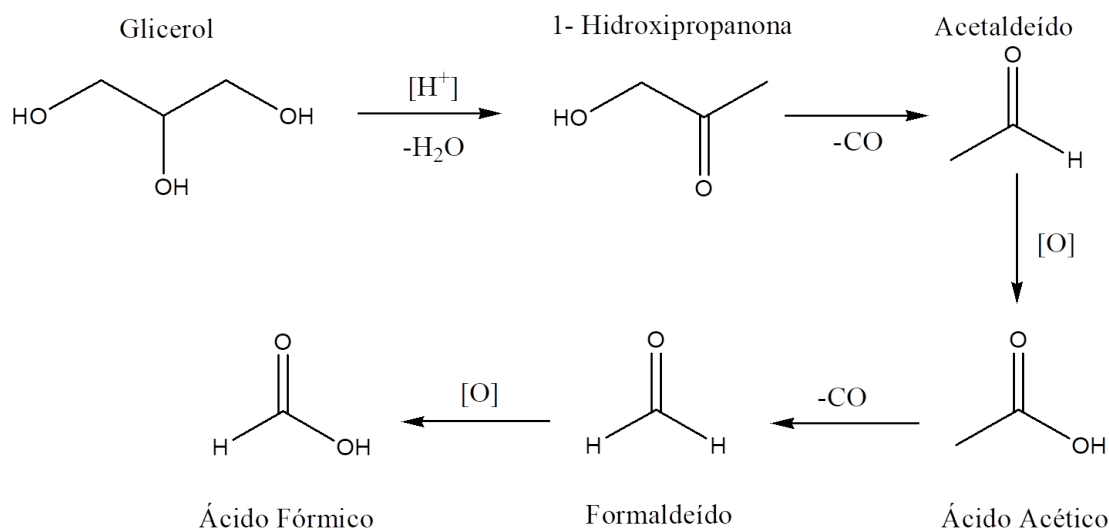


Figura 2 – Rota proposta na literatura para a produção de ácido fórmico oriundo do glicerol (KATRYNIOK *et al.*, 2010)

Os materiais porosos são utilizados em diversas áreas, como na catálise heterogênea, adsorção e separação molecular. Pode ser usado diferentes materiais, dependendo da necessidade da aplicação, pois eles apresentam porosidade definida e com uma capacidade de distinção de moléculas, por suas dimensões e geometrias, sendo classificados como peneiras moleculares.

Os primeiros relatos sobre os materiais porosos os classificavam como microporosos. Devido à limitação do tamanho dos poros nesses materiais, era inerente a necessidade de se ter materiais mesoporosos, que pudessem proporcionar uma melhor difusão de moléculas maiores por entre os poros dos materiais.

Em 1992, pesquisadores da Mobil Corporation sintetizaram novos materiais mesoporos, os quais ficaram conhecidos como a Família M41S (Mobil 41 Synthesis). Essa nova classe de materiais eram obtidos a partir de tratamento hidrotérmico utilizando surfactantes como direcionadores. Variando as condições de síntese, pode-se obter materiais mesoporosos com estruturas diferentes, como por exemplo, forma hexagonal – MCM-41, cúbica – MCM-48 e lamelar – MCM-50 (KRESGE *et al.*, 1992).

Diversas pesquisas têm sido desenvolvidas utilizando a MCM-41, isso devido suas particulares características, poros ordenados e uniformes, elevada área superficial ($> 1000 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$), alta estabilidade térmica, hidrotérmica, química e mecânica, acessibilidade de moléculas maiores aos sítios ativos no interior dos poros além do fato de poderem ser utilizadas como suportes catalíticos e como catalisadores (DENG; WANG, 2014).

Pesquisadores da Mobil foram os primeiros a realizar a substituição de átomo de silício por alumínio na rede da MCM-41 e obtiveram materiais mesoporosos com elevado caráter ácido. Algumas pesquisas desenvolvidas têm como objetivo incorporar alumínio na rede da MCM-41, motivados pela possibilidade de sintetizar materiais com força ácidas diferentes. Esses catalisadores ácidos são largamente utilizados em diversas reações, mas o conhecimento e a geração controlada dos sítios ácidos são fundamentais, pois permite compreender a reatividade e seletividade dos catalisadores. Geralmente, a quantidade e o tipo de acidez dos catalisadores aluminossilicatos podem ser controlados variando a razão Si/Al dos materiais.

Por fim, os resultados apresentados neste capítulo referem-se a reação de conversão do glicerol em ácido fórmico utilizando catalisadores aluminossilicatos, com a razão Si/Al igual a 5 e 15. Para encontrar os valores de conversão e seletividade foram utilizados métodos de otimização, com o intuito de se obter os melhores resultados, com o menor gasto de tempo, reagentes e com o menor erro possível.

3 | OTIMIZANDO E CATALISANDO

No laboratório quando temos um problema, como por exemplo, obtenção de ácido fórmico a partir do glicerol, primeiramente estudamos os mecanismos de obtenção do produto desejável a partir do reagente proposto, com o objetivo de se obter informações de temperatura, pressão, tempo de reação, características físico-químicas dos produtos, reagentes e do catalisador utilizados. Em posse destas informações, selecionam-se as características principais da reação e do catalisador, que possam promover a reação proposta com maior eficiência (no caso da reação estudada, o catalisador deve ser ácido e a reação deve ter algum agente oxidante).

Dispondo do material ideal, é dado início ao processo de otimização das melhores condições de trabalho. Geralmente vários fatores que podem influenciar a reação são avaliados, como temperatura, pressão (se a reação exigir o controle maior desse parâmetro), tempo de reação, massa de catalisador e assim por diante. Após fazer todas as variações, os dados são confrontados e o melhor, dentre os fatores avaliados, são escolhidos como sendo ótimos, e as condições otimizadas são tomadas como a ideal para as futuras reações.

Para os materiais estudados em questão, catalisadores 15 Si/Al e 5 Si/Al, primeiramente faz-se a dissolução do agente direcionador de formação de poros, o CTAB (Brometo de cetiltrimetilamônio), posteriormente são adicionados as fontes de Si (TEOS- tetraetilortossilicato) e Al (nitrato de alumínio nonahidratado). Após a completa adição dos agentes precursores de Si e Al a mistura é deixada sob agitação magnética por 24 horas para envelhecimento, e logo após esse tempo, o sólido é lavado por filtração à vácuo, seco em estufa por 12 horas (100 °C) e submetido a um tratamento térmico (Figura 3).

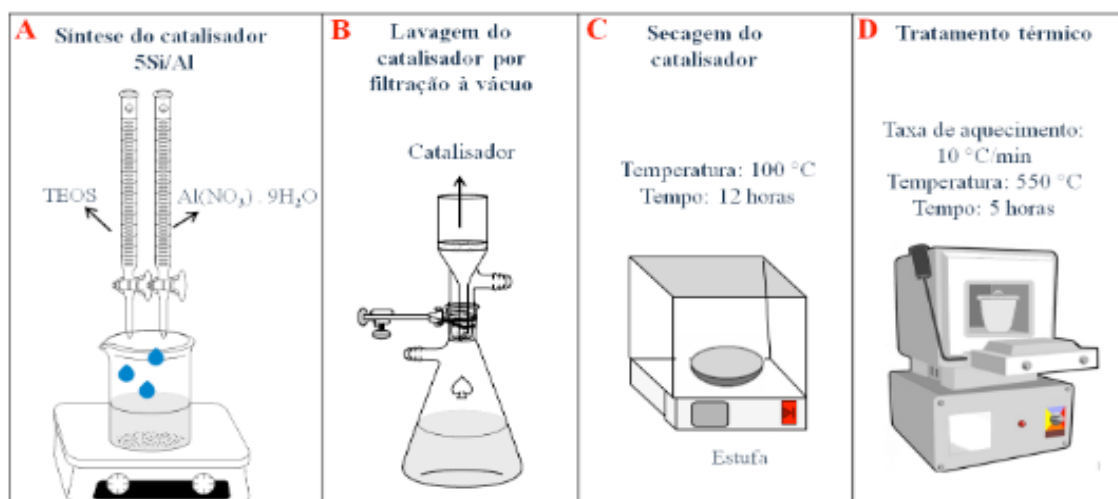


Figura 3 – Esquema utilizado para as sínteses dos catalisadores aluminossilicatos (5Si/Al e 15Si/Al), a) Adição das soluções precursoras de Al e Si, b) Etapa de lavagem dos catalisadores com água destilada por filtração à vácuo, c) Secagem dos catalisadores em uma estufa comum, à 100 °C e d) Condições de calcinação dos catalisadores.

Os dados utilizados para o processo de validação no item seguinte, foram resultantes de reações realizadas em um reator que opera sob fluxo contínuo, durante 8 horas de reação, utilizando 300 mg de catalisador, peróxido de hidrogênio, H_2O_2 , como agente oxidante, sob pressão atmosférica e à 150 °C. Essas condições de reação foram anteriormente otimizadas e esses dados foram tomados como os melhores para estudos posteriores.

4 | OTIMIZE SEU TEMPO, VALIDE SEUS DADOS

Com os parâmetros de uma reação otimizados parte-se para a parte de identificação dos compostos de reação. A identificação pode-se dar por diferentes tipos de técnicas e uma das técnicas é a Cromatografia Gasosa acoplada ao Espectrômetro de Massas (GC-MS).

A Cromatografia Gasosa acoplada ao Espectrômetro de massas é uma técnica que consiste na vaporização de uma amostra e na separação de seus componentes por um gás inerte. Essa separação se dá por uma fase gasosa móvel que conduz a amostra por uma coluna contendo uma fase estacionária, e à medida que os componentes da amostra se interagem quimicamente com a fase estacionária, ocorre equilíbrios de interação e assim há a separação dessas substâncias. Ao final da coluna encontra-se um detector de espectrometria de massas. Este detector fragmenta cada composto, e separa-os em função da razão massa/carga (m/z) gerando um espectro de massas. Este espectro gerado é comparado com a biblioteca existente no equipamento, *National Institute of Standards and Technology* (NIST), sendo capaz de gerar informações sobre sua determinada estrutura e suas razões isotópicas. Além disso a técnica de GC-MS permite uma identificação qualitativa e quantitativa, ou seja, é capaz de trazer ao conhecimento sobre qual é a substância e quanto dela pertence aquela amostra (SKOOG, 2017). A Figura 4 é uma imagem do equipamento utilizado no trabalho GC-MS da marca *Agilent*.

A análise em um equipamento analítico deve passar pela etapa de validação que é garantir que análise possa ser realizada de forma eficiente e precisa. Para tanto, existem parâmetros que nos auxiliam a fundamentar uma validação. Esses parâmetros são nomeados figuras de mérito. Existem inúmeras figuras de mérito que certificam que um método fora validado e não existe um manual que nos ensina como poder ser feita esta validação. Isto é um desafio para os analistas, uma vez que, não se sabe ao certo se estão realmente validando um método. Assim, isto depende do critério utilizado do analista e se conseguiu certificar que o método é eficiente.



Figura 4 – Cromatógrafo Gasoso acoplado ao Espectrômetro de Massa marca *Agilent Technologies*

Fonte: Agilent, 2018

A análise em um equipamento analítico deve passar pela etapa de validação que é garantir que análise possa ser realizada de forma eficiente e precisa. Para tanto, existem parâmetros que nos auxiliam a fundamentar uma validação. Esses parâmetros são nomeados figuras de mérito. Existem inúmeras figuras de mérito que certificam que um método foi validado e não existe um manual que nos ensina como poder ser feita esta validação. Isto é um desafio para os analistas, uma vez que, não se sabe ao certo se estão realmente validando um método. Assim, isto depende do critério utilizado do analista e se conseguiu certificar que o método é eficiente.

Na validação de um método, o procedimento deve ser claro e conter parâmetros de validação (quando aplicável), ou seja, figuras de mérito, que são: especificidade e seletividade, faixa de trabalho e faixa linear de trabalho, linearidade, sensibilidade, limite de detecção e quantificação, exatidão e tendência, precisão, robustez e incerteza de medição, reprodutibilidade e repetitividade (INMETRO, 2003).

Para fins de estudo, iremos abordar neste capítulo apenas as figuras de mérito repetitividade e reprodutibilidade para o desenvolvimento de metodologia de análise e escolha do melhor método para identificação e quantificação do ácido fórmico gerado a partir da reação de conversão do glicerol utilizando catalisadores a base de nióbio. Logo adiante no capítulo será explicado como foi realizada a validação de método para quantificação de glicerina e ácido fórmico.

O trabalho de validação realizado durante o período de um ano foi constante uma vez que as amostras geradas de reações de conversão glicerina a produtos de valor agregado vem se destacando na catálise. Para este trabalho foi escolhido amostras advindas de uma reação de conversão de glicerina com 3 catalisadores diferentes que foram: MCM-SiO₂, 15Si_Al: razão Si/Al igual a 15 e 5Si_Al: razão Si/Al igual a 5, de tempos de reações em fluxo de 1, 4 e 8 horas de reação.

A validação neste quesito é de suma importância, uma vez que, confirma que o equipamento utilizado emite análises com confiabilidade e exatidão. Tendo um método confiável é possível injetar as amostras em estudo e posteriormente comprovar a eficiência dos catalisadores utilizados para uma aplicação industrial.

As amostras advindas da reação apresentavam colorações diferentes, o que sugeria que a cada condição da reação havia formado maior quantidade dos produtos. A Figura 5 ilustra a diferença de cores das amostras da reação da conversão de glicerina.

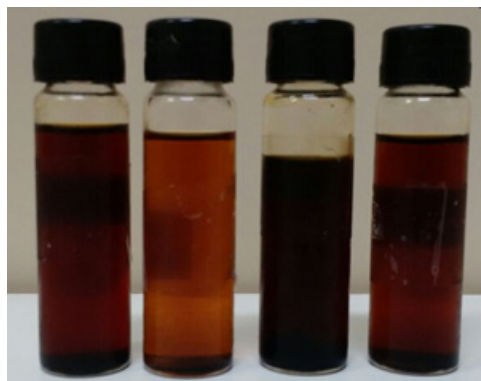


Figura 5 – Diferença de cores das amostras da reação da conversão de glicerina

A glicerina é um composto viscoso, não sendo possível injetá-la diretamente no GC-MS pelo fato de ocasionar perda da vida útil do equipamento, como por exemplo, quebra da seringa. Assim, foi necessária a diluição com o metanol, solvente que não reagia com a amostra, para que posteriormente pudesse essa ser injetada no equipamento. O preparo de amostras para análise em GC-MS é uma das etapas cruciais para que o seu resultado seja emitido corretamente, porque o volume injetado no equipamento é muito pequeno (normalmente $2 \mu\text{L}$) por este fato qualquer desvio, no momento de pipetar a amostra, interfere na abundância do pico do composto a ser analisado.

Para não ter erros inerentes, no momento de pipetar a amostra, era utilizado uma balança semi-analítica para medir a massa do valor referente ao que depois seria diluído, diminuindo erros neste quesito. A Figura 6 representa o esquema de diluição das amostras após reação catalítica.

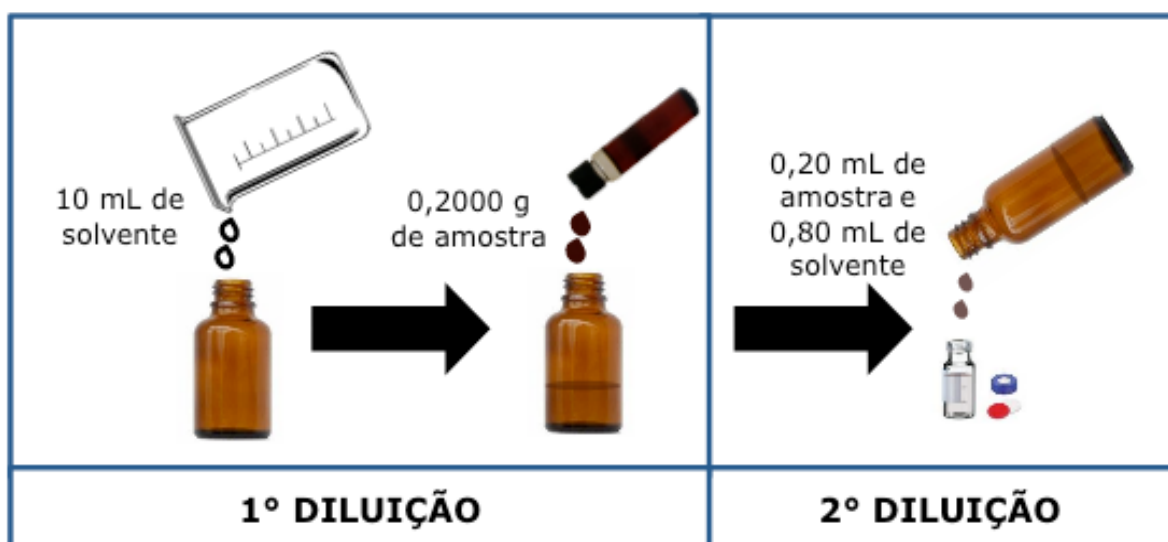


Figura 6 – Esquema representando a diluição das amostras após reação catalítica

Após ser preparado as amostras, essas foram injetadas no GC-MS por meio de injeção automática, em triplicata. Os métodos validados no GC-MS estão apresentados na Figura 7.



Figura 7 – Parâmetros utilizados no equipamentos GC-MS para quantificação dos compostos glicerina e carbonato de glicerina

Foram também analisados os valores de Match e probabilidade obtidos pela biblioteca do disponível da biblioteca do programa. Esses parâmetros fornecem informação se o espectro gerado pelo composto selecionado, possui semelhança com o espectro que está presente na literatura. Normalmente, é adotado que para ser identificado um composto, o match deve ser acima de 800 e probabilidade maior que 80%. O match é convertido em um valor de confiabilidade que expressa a probabilidade de que as combinações sejam corretas conforme avaliado usando o número válido de índices de massa desconhecidos.

Quando estamos na posição de validar métodos, é necessário passar as amostras no equipamentos muitas vezes para termos certeza de que o método é repetitivo ou reprodutível. As amostras podem ser injetadas duas vezes, ou seja, duplicata, três vezes, triplicata e assim por diante. Cada analista escolhe um parâmetro de vezes para avaliar tais métodos. Para avaliar repetitividade foram injetadas 3 vezes as amostras no mesmo dia. Para avaliar reprodutibilidade foram injetadas 3 vezes as amostras em 3 dias diferentes. A Figura 8 apresenta o cromatograma e o espectro de massas da glicerina de 1 hora de reação para o catalisador MCM-SiO₂.

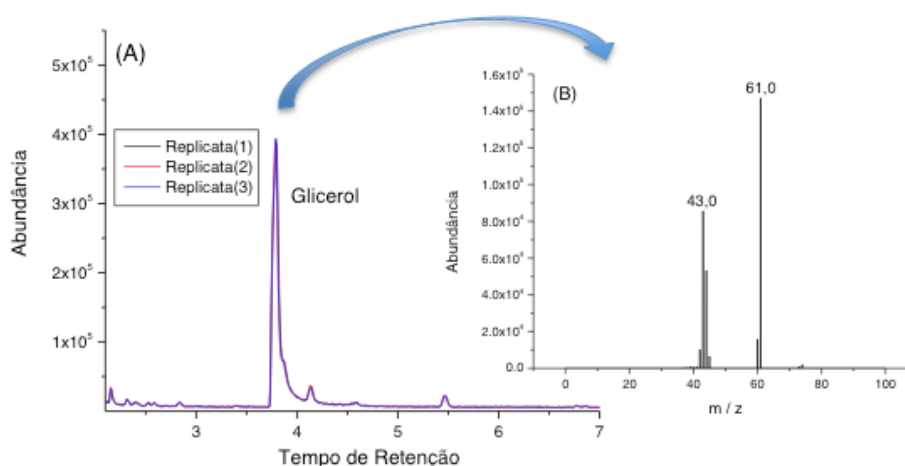


Figura 8 – (A) Cromatograma e (B) espectro de massas referentes ao pico do glicerol gerados pelo GC-MS

O equipamento fornece ao analista uma resposta de sinal que é em abundância. De posse dessas abundâncias o analista precisa agora analisar todos os dados e avaliar se são confiáveis ou não. Um parâmetro muito importante é o coeficiente de variação.

O coeficiente de variação (CV) é um parâmetro que nos indica se um determinado conjunto de dados está homogêneo, ou seja, se os dados avaliados são parecidos seguindo a estatística. Para o cálculo utiliza-se de média e desvio padrão do conjunto. E Equação 1 apresenta esta fórmula.

$$CV = \frac{s}{\bar{x}} \quad \text{Equação 1}$$

Em que: s= desvio padrão e =Média do conjunto

A partir deste parâmetro foi possível validar que o método para quantificação de glicerina é repetitivo e reprodutível pois o CV deu abaixo de 1%, sendo que para ser considerado confiável estes dados devem ser abaixo de 5%.

A fase volátil, que é a amostra final após o tempo de reação, é uma amostra menos viscosa que possui pouca glicerina, uma vez que esta já foi convertida nos produtos. Por este fato não foi necessário fazer a diluição destas amostras, diminuindo o tempo de preparo e possíveis erros inerentes a este processo.

Da mesma forma que fora identificado a glicerina, a identificação do produto majoritário das reação procedeu-se da mesma forma. Fora verificado em todas as amostras houve a presença do ácido fórmico como produto com maior abundância, sendo este escolhido como produto majoritário para ser realizado a validação.

As amostras também foram injetadas no GC-MS por meio de injeção automática, em triplicata, e analisados os valores de Match e probabilidade obtidos pela biblioteca do disponível na biblioteca do programa (NIST).

Partindo-se para a validação da quantificação do ácido fórmico, foram avaliados os mesmos parâmetros de validação que a glicerina que foram: repetitividade, reprodutibilidade. Os resultados da validação demonstraram que os dois métodos são confiáveis para se realizar a quantificação de glicerol e ácido fórmico.

Estes resultados nos mostra que para produção de produtos a partir da glicerina é imprescindível a otimização para aumento da produtividade. Isso nos mostra que o contexto pode ser abordado dentro da sala de aula para que o aluno consiga aplicar dentro da sua própria casa e difundir este conhecimento a todos.

REFERÊNCIAS

ADAMS, Robert P.; SPARKMAN, O. David. **Review of Identification of Essential Oil Components by Gas Chromatography/Mass Spectrometry**. J Am Soc Mass Spectrom, v. 18, p. 803-806, 2007.

AMBAT, Indu; SRIVASTAVA, Varsha; SILLANPÄÄ, Mika. **Recent advancement in biodiesel production methodologies using various feedstock: A review.** Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 90, p. 356-369, 2018.

GONÇALVES, Valter LC et al. **Acetylation of glycerol catalyzed by different solid acids.** Catalysis Today, v. 133, p. 673-677, 2008.

JOHNSON, Duane T.; TACONI, Katherine A. **The glycerin glut: Options for the value-added conversion of crude glycerol resulting from biodiesel production.** Environmental Progress, v. 26, n. 4, p. 338-348, 2007.

JOHNSON, Tarn C.; MORRIS, David J.; WILLS, Martin. **Hydrogen generation from formic acid and alcohols using homogeneous catalysts.** Chemical Society Reviews, v. 39, n. 1, p. 81-88, 2010.

KATRYNIOK, B. et al. **Glycerol dehydration to acrolein in the context of new uses of glycerol.** Green Chemistry, v. 12, n. 12, p. 2079–2098, 2010.

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

LEITNER, Walter. **Carbon dioxide as a raw material: the synthesis of formic acid and its derivatives from CO₂.** Angewandte Chemie International Edition in English, v. 34, n. 20, p. 2207-2221, 1995.

MOTA, C. J. A.; SILVA, C. X. A. DA; GONÇALVES, V. L. C. **Gliceroquímica: novos produtos e processos a partir da glicerina de produção de biodiesel.** Química Nova., v. 32, n. 3, p. 639–648, 2009.

SKOOG, Douglas A.; HOLLER, F. James; CROUCH, Stanley R. **Principles of instrumental analysis.** Cengage learning, 2017.

SURESH, M.; JAWAHAR, C. P.; RICHARD, Arun. **A review on biodiesel production, combustion, performance, and emission characteristics of non-edible oils in variable compression ratio diesel engine using biodiesel and its blends.** Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 92, p. 38-49, 2018.

TANABE, Kozo. **Catalytic application of niobium compounds.** Catalysis Today, v. 78, n. 1-4, p. 65-77, 2003.

VAN GERPEN, Jon. **Biodiesel processing and production.** Fuel processing technology, v. 86, n. 10, p. 1097-1107, 2005.

WEST, Ryan M. et al. **Production of alkanes from biomass derived carbohydrates on bi-functional catalysts employing niobium-based supports.** Catalysis Communications, v. 10, n. 13, p. 1743-1746, 2009.

YANG, G.; DENG, Y.; WANG, J. **Non-hydrothermal synthesis and characterization of MCM-41 mesoporous materials from iron ore tailing.** Ceramics International, v. 40, n. 5, p. 7401–7406, 2014.

YAZDANI, Syed Shams; GONZALEZ, Ramon. **Anaerobic fermentation of glycerol: a path to economic viability for the biofuels industry.** Current opinion in biotechnology, v. 18, n. 3, p. 213-219, 2007.

ZHENG, Y.; CHEN, X.; SHEN, Y. **Commodity Chemicals Derived from Glycerol , an Important Biorefinery Feedstock.** Chem. Rev., v. 108, p. 5253–5277, 2008.

OTIMIZAÇÃO E VALIDAÇÃO DE METODOLOGIA PARA ANÁLISE DE SOLVENTES RESIDUAIS EM RADIOFÁRMACOS POR GC-FID

Cassiano Lino dos Santos Costa

Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear

Belo Horizonte – Minas Gerais

Daleska Pereira Ramos

Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear

Belo Horizonte – Minas Gerais

Juliana Batista da Silva

Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear

Belo Horizonte – Minas Gerais

RESUMO: Os radiofármacos, como o [^{18}F] Fluoroestradiol ([^{18}F]FES), são compostos sem ação farmacológica utilizados na tomografia por emissão de pósitrons (PET) para o diagnóstico de câncer. Durante o processo de síntese de tais radiofármacos, etanol e acetonitrila são usados e as impurezas residuais desses solventes podem permanecer na formulação final. Este trabalho teve como objetivo otimizar e validar um método de análise para a quantificação de etanol e acetonitrila por Cromatografia Gasosa com detector de ionização de chama (GC-FID). Conteúdos relacionados ao ensino de química, nas áreas de química orgânica e química analítica, estão incluídos no processo de radiosíntese e nas etapas de otimização e validação. Para a otimização, foi utilizado

o planejamento fatorial completo, no qual foram analisadas as variáveis: temperatura da isoterma, taxa de split do injetor e fluxo do gás He. Posteriormente, o método foi validado de acordo com os requisitos da ANVISA e as diretrizes do INMETRO. Para etanol, o método mostrou um intervalo linear de 1,5% v/v a 11,0% v/v, uma recuperação na faixa de 80-110% e um desvio padrão relativo máximo (DPR) \leq 5%. Para acetonitrila, o range linear obtido foi de 0,01% m/v a 0,9% m/v, com recuperação entre 89% e 105% e DPR \leq 6%. O método atende aos requisitos regulatórios e, portanto, pode ser utilizado rotineiramente no controle de qualidade do [^{18}F]FES.

PALAVRAS-CHAVE: radiofármaco; quimiometria; validação de procedimento; controle de qualidade; cromatografia gasosa.

ABSTRACT: Radiopharmaceuticals, such as [^{18}F]Fluoroestradiol ([^{18}F]FES), are compounds without pharmacological action, used in positron emission tomography (PET) for cancer diagnosis. During the synthesis process of such radiopharmaceuticals, ethanol and acetonitrile are used and residual impurities of these solvents may remain, in the final formulation. This work intended to optimize and validate an analysis method for the quantification of ethanol and acetonitrile by Gas Chromatography with flame ionization detector (GC-FID). Contents

related to chemistry teaching, in the areas of organic chemistry and analytical chemistry, are included in the radiosynthesis process and in the optimization and validation steps. For the optimization, the complete factorial design was used, in which the variables: isotherm temperature, injector split rate and He flow, were analyzed. Subsequently, the method was validated according to ANVISA requirements and INMETRO guidelines. The method showed a linear range for ethanol from 1.5% v/v to 11.0% v/v, a recovery in the 80-110% range and a maximum relative standard deviation (DPR) $\leq 5\%$. For acetonitrile the linear range obtained was 0.01% w/v at 0.9% w/v, with a recovery between 89% and 105%, and the maximum DPR $\leq 6\%$. The method showed adequate to meet regulatory requirements and can therefore be used routinely in the quality control of [^{18}F]FES.

KEYWORDS: radiopharmaceutical; chemometrics; validation of procedure; quality control; gas chromatography.

1 | INTRODUÇÃO

Radiofármacos são preparações farmacêuticas com finalidade diagnóstica ou terapêutica que contêm um ou mais isótopos instáveis (radionuclídeos), os quais sofrem decaimento radioativo e transmudam-se em um novo elemento (BRASIL, 2009a). Essas preparações são projetadas para aplicação *in vivo* e consistem em duas partes (Figura 1): (1) uma estrutura molecular que determina o destino do radiofármaco dentro do organismo; e (2) um radionuclídeo responsável por emitir um sinal detectável fora do organismo para posterior visualização utilizando métodos da medicina nuclear, como a Tomografia por Emissão de Pósitrons (PET).

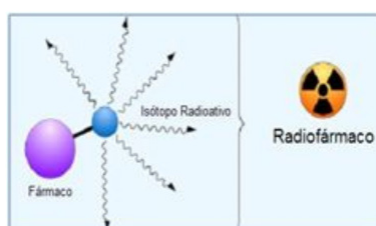


Figura 1. Esquema da estrutura molecular de um radiofármaco.

Fonte: <http://www.cdtm.br/despesas/190-unidade-de-pesquisa-e-producao-de-radiofarmacos-uppr>.

Por lei, os radiofármacos para PET são considerados medicamentos. Isso implica que uma série de aspectos regulatórios e legais devem ser seguidos antes da liberação para aplicação humana ou rotina clínica. Além disso, na maioria das aplicações, os radiofármacos são administrados por via intravenosa (WADSAK et al., 2010). Dessa forma, os estabelecimentos fabricantes desse medicamento devem cumprir as diretrizes da RDC Nº 17, de 16 de abril de 2010, suplementada pela RDC Nº 63, de 18 de dezembro de 2009, ambas publicadas pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), aplicando-as em todas as operações envolvidas na produção de

radiofármacos, conforme representado na Figura 2 (BRASIL, 2009b, 2010).



Figura 2. Abrangência da aplicação das Boas Práticas de Fabricação na área de radiofarmácia.

Fonte: <http://www.cdtm.br/despesas/190-unidade-de-pesquisa-e-producao-de-radiofarmacos-uppr>.

Sendo assim, os radiofármacos somente devem ser fabricados por empresas devidamente licenciadas e autorizadas para essa atividade, sendo regularmente inspecionadas pelas autoridades nacionais competentes (BRASIL, 2010). A determinação de solventes residuais em radiofármacos tem ganhado crescente atenção devido aos níveis permitidos de alguns solventes orgânicos serem estritamente limitados e definidos nas regulamentações (Ph. Eur., 2016) como solventes de Classe 1 (altamente tóxicos, cancerígenos ou teratogênicos) ou de Classe 2 (perigosos) (ICH, 2016). Além disso, para determinação de solventes em radiofármacos, deve ser levado em consideração o tempo limitado disponível para o processo de controle de qualidade. A meia-vida dos isótopos rotineiramente utilizados no PET varia de 110 min (para ^{18}F) a 2 min (^{15}O), o que torna o tempo necessário para a análise um fator crítico.

A otimização de procedimentos analíticos é uma etapa obrigatória dentro do desenvolvimento de uma nova metodologia (BEZERRA et al., 2019). Essa fase traz sempre a possibilidade de aquisição de uma quantidade cada vez maior, e em diversos níveis de complexidade, de informações sobre o sistema. A análise de dados não constitui tarefa simples, sendo necessária a utilização de métodos mais elaborados, como os quimiométricos, para a obtenção das informações desejadas.

O desenvolvimento de um procedimento utilizando sistema cromatográfico aliado à quimiometria nos possibilita simplificar os procedimentos analíticos e reduzir o tempo de análise (KILIAN et al., 2014). Consequentemente, possibilita um menor tempo de exposição do analista ao manusear material radioativo.

A quimiometria é a utilização de métodos matemáticos e estatísticos para definir ou selecionar as condições ótimas de medidas e experimentos e extrair o máximo de informação de dados químicos (BRUNS et al., 1985). Na década de 70, surgiram os primeiros trabalhos sobre a quimiometria, alavancada pela capacidade de processamento computacional. A partir da década de 90, com a disseminação dos computadores, essa abordagem passou a ser divulgada nos laboratórios de pesquisa e na indústria, aumentando-se as publicações em seu campo. A quimiometria está dividida em três áreas fundamentais, sendo mais conhecida a de planejamento de experimentos, na qual se avaliam os efeitos de variáveis sobre respostas analíticas e se determinam quais delas são mais significativas. A importância de um bom planejamento experimental evita a realização de um grande número de experimentos e o desperdício de reagentes (PEREIRA et al., 2014).

No planejamento de qualquer experimento, um dos primeiros passos consiste em escolher quais as variáveis e as respostas de interesse, podendo ser qualitativas ou quantitativas. Dependendo do problema, podemos ter várias respostas de interesse, que talvez precisem ser consideradas simultaneamente. O próximo passo é definir o objetivo que se pretende alcançar com os experimentos, para que então se faça a escolha do planejamento mais adequado. O planejamento dos experimentos, isto é, a especificação detalhada das operações experimentais que serão realizadas, vai depender do objetivo que se quer atingir (NETO et al., 2010).

Após a etapa de otimização, é importante garantir que os resultados gerados pelo procedimento sejam, de fato, válidos. No início do século passado, não existia uma preocupação com a validade dos resultados analíticos. Desde a década de 1950, alguns grandes escândalos sociais ocorreram, como o de Minamata (FUJIKI et al., 1992), Seveso (ESKENAZI et al., 2018) e o conhecido problema da talidomida (SHERMAN et al., 1986).

Assim, nos últimos 20 anos, várias diretrizes foram publicadas, como textos regulamentares, normas nacionais e internacionais ou documentos de consenso sobre a validação de procedimentos. Embora o usuário final não esteja preocupado se o procedimento analítico é válido, o analista deve ser capaz de oferecer alguma garantia de que o resultado que ele fornece é, de fato, o conteúdo real da amostra (RUDAZ et al., 2018).

Laboratórios que buscam ser certificados ou reconhecidos como competentes e capazes de gerar resultados válidos devem utilizar métodos e procedimentos adequados para todas as suas atividades. São recomendados métodos publicados em normas internacionais, regionais ou nacionais, por organizações técnicas respeitáveis ou periódicos científicos pertinentes. Também podem ser utilizados

procedimentos desenvolvidos ou modificados pelo laboratório. Contudo, em todos os casos, o laboratório deve verificar se é capaz de realizar esses procedimentos adequadamente, antes mesmo de implantá-los, assegurando que possa alcançar o desempenho requerido. Quando métodos não normalizados, procedimentos desenvolvidos pelo laboratório, métodos normalizados utilizados fora de seu escopo pretendido ou modificados de outra forma forem escolhidos para serem implantados, os mesmos devem passar por uma validação. Esse processo deve ser tão abrangente quanto for necessário para atender as necessidades de uma determinada aplicação (ABNT, 2017).

Dentro do ensino de Química, a experimentação utilizando conceitos de quimiometria e validação de metodologia constitui um recurso pedagógico importante, que pode auxiliar na construção de conceitos de química analítica relevantes para a formação de um aluno.

Neste trabalho, propomos a otimização e a validação de uma metodologia para análise de solventes residuais em [¹⁸F]FES por cromatografia gasosa com detector de ionização de chamas (GC-FID), por meio de procedimentos baseados em estatísticas aceitáveis e consistentes. Espera-se obter uma metodologia simples, rápida e eficiente para avaliar a concentração de orgânicos solventes no radiofármaco. Com isso, podemos proporcionar aos estudantes uma introdução aos princípios teóricos de quimiometria, otimização e validação de uma metodologia, além do desenvolvimento de habilidades de observação, coleta de dados, medidas, familiaridade com instrumentação química, entre outras.

2 | PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Equipamentos e instrumentos

Todas as análises foram realizadas em um instrumento de cromatografia gasosa Clarus 680 de Perkin-Elmer (EUA), equipado com detector de ionização de chama (FID) e um amostrador automático líquido integrado (Figura 3). Esse sistema foi operado pelo sistema de dados cromatográficos TotalChrom™ (Versão 6.3.2). A separação cromatográfica foi realizada em uma coluna GC Agilent J & W DB-WAX, 30 m × 0,25 mm, 0,5 µm. O gás de arraste foi o hélio (He) ultrapuro (6,0, White Martins, Brasil). O volume da amostra introduzido no sistema cromatográfico foi de 1 µL. As temperaturas do injetor e do detector foram ajustadas em 250°C e 300°C, respectivamente. O fluxo do ar sintético (White Martins, Brasil) para o FID foi de 450 mL min⁻¹ e a vazão do hidrogênio (5,0, White Martins, Brasil) foi de 45 mL min⁻¹. As condições operacionais remanescentes, a temperatura isotérmica, o fluxo de gás de arraste e a taxa de divisão da injeção foram estabelecidos por meio de técnicas de otimização multivariada.

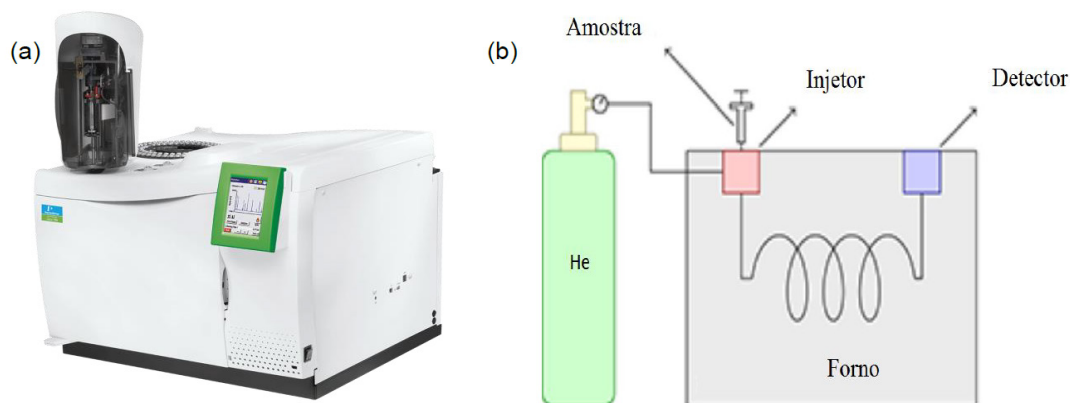


Figura 3. Instrumento de cromatografia gasosa Clarus 680 de Perkin-Elmer (a) e esquema da cromatografia gasosa (b).

Fonte: <http://www.perkinelmer.com/product/clarus-690-gc-n6659690> (a) e adaptado de <https://www.danilorvieira.com/disciplinas/qfl1201/analise2.php> (b).

2.2 Reagentes e soluções

Os produtos químicos utilizados nos experimentos foram de grau cromatográfico. Etanol 99,96% (v/v) de pureza (JT Baker, Phillipsburg, EUA) e acetonitrila 99,60% (v/v) de pureza (Merck, Darmstadt, Alemanha) foram utilizados para a preparação de soluções analíticas. Solução fisiológica (JP Farma, Brasil) foi utilizada para preparar todas as soluções, que foram armazenadas a 2-8°C e trazidas à temperatura ambiente antes do uso.

2.3 Amostras

Para a obtenção da amostra do radiofármaco [^{18}F]FES, a água enriquecida (H_2^{18}O) foi irradiada no Cyclotron PETtrace® de 16,5 MeV (GE Healthcare Technologies, EUA), produzindo [^{18}F]fluoreto através da reação nuclear de $^{18}\text{O}(p,n)^{18}\text{F}$. Em seguida, a solução contendo [^{18}F]fluoreto foi transferida a partir do cyclotron para um módulo de síntese TracerLab® MXFDG (GE Healthcare, EUA), que foi adaptado para a produção de [^{18}F] FES por meio de uma reação de substituição nucleofílica (Figura 4), utilizando como precursor *3-methoxymethyl 16 β ,17 β -epiestriol-O-cyclic sulfone* (MMSE). Kits de reagentes e cassetes estéreis (ABX Advanced Biochemical Compounds, Alemanha) foram utilizados para a produção do radiofármaco no módulo de síntese, conforme representado na Figura 5.

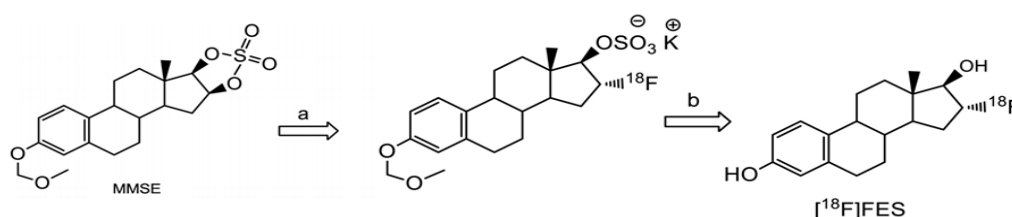


Figura 4. Diagrama esquemático da radiosíntese de [^{18}F]FES. Na primeira etapa (a) ocorre

a incorporação nucleofílica de [^{18}F]fluor no precursor MMSE para formar o intermediário [^{18}F] fluorado. Na segunda etapa (b), acontece a hidrólise ácida do intermediário e a formação do [^{18}F]FES.

Fonte: Adaptado de SHI et al., 2014.

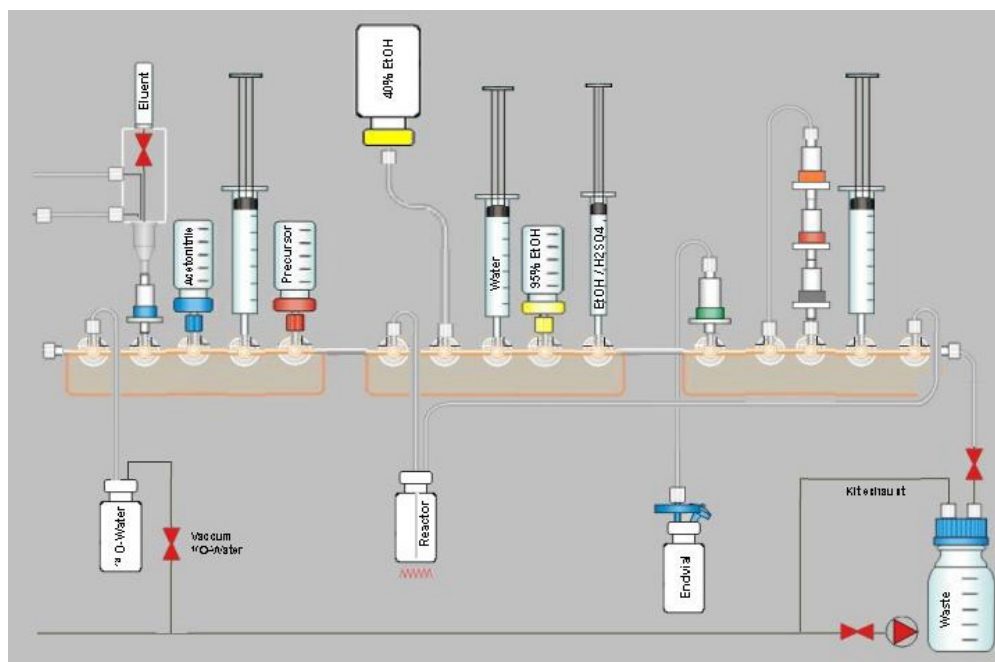


Figura 5. Configuração do módulo TracerLab MXFDG, acessórios e reagentes usados para produção de [^{18}F]FES.

Fonte: <http://www.abx.de/kits-GE-MX.html>.

2.4 Otimização do procedimento

O progresso do desenvolvimento e a otimização do procedimento, desde uma situação de praticamente nenhuma informação até a construção de um modelo empírico, passou pela etapa de investigação experimental utilizando métodos multivariados e amostra fortificada com os analitos no teor máximo permitido pela legislação. Todos os experimentos foram realizados aleatoriamente, sendo os procedimentos estatísticos e de tratamento de dados executados por meio do software Statistica versão 10 (StatSoftInc, Tulsa, EUA) e do Microsoft Office Excel 2010 (Microsoft, EUA).

Avaliou-se quantitativamente a influência dos fatores isoterma (x_1), fluxo do gás de arraste (x_2) e taxa de Split (x_3) sobre a resposta analítica tempo de análise e resolução entre os picos de etanol e acetoneitrila, por meio do Planejamento Fatorial Completo 2³. Uma função de desejabilidade (d_1) para cada resposta foi definida (d_1 para tempo de análise e d_2 para resolução), conforme equação 1 e 2.

$$d_1 = \left(\frac{y_{max} - y_i}{y_{max} - y_{mim}} \right)^{S=1}, y_{mim} \leq y_i \leq y_{max} \quad (1)$$

$$d_2 = \left(\frac{y_i - y_{mim}}{y_{max} - y_{mim}} \right)^{S=1}, y_{mim} \leq y_i \leq y_{max} \quad (2)$$

onde y_{mim} é o menor valor obtido para a resposta, y_{max} é o valor mais alto das respostas obtidas, y_i qualquer das respostas obtidas e S é o peso (quando igual a 1 = função de desejabilidade linear). Combinou-se as funções de desejabilidade numa desejabilidade global (D), dada pela média geométrica das duas desejabilidades individuais, de acordo com a equação 3.

$$D = \sqrt{d_1 d_2} \quad (3)$$

O seguinte modelo estatístico (equação 4) foi construído para descrever a resposta :

$$\hat{y}(x_1, x_2, x_3) = b_0 + b_1 x_1 + b_2 x_2 + b_3 x_3 + b_{12} x_1 x_2 + b_{13} x_1 x_3 + b_{23} x_2 x_3 + b_{123} x_1 x_2 x_3 + \varepsilon(x_1, x_2, x_3) \quad (4)$$

Onde b_0 é o valor estimado da média populacional de todas as respostas do planeamento; b_1 , b_2 , b_3 e b_{12} , b_{13} , b_{23} , b_{123} são os valores estimados dos três efeitos principais e dos efeitos de interação, por unidade de x_1 , x_2 e x_3 ; $\varepsilon(x_1, x_2, x_3)$ representa o erro aleatório com que a resposta flutua em torno da média definida pelos valores de x_1 , x_2 e x_3 .

2.5 Validação analítica

Após a otimização do procedimento, o mesmo foi validado de acordo com os critérios analíticos da ANVISA (BRASIL, 2017) e a orientação do Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial (Inmetro) (INMETRO, 2018). Durante este trabalho foram avaliados os parâmetros de desempenho correspondentes a efeito de matriz, linearidade, limite de detecção (LD), limite de quantificação (LQ), precisão (repetibilidade e precisão intermediária), recuperação e robustez.

Para o estudo de efeito de matriz, preparou-se duas curvas analíticas contendo a mesma adição de analito para cada nível de concentração. Uma curva foi preparada com adição de analito na matriz da amostra (que já contém um nível do analito) e a outra curva analítica não incluiu a matriz de amostra. Nessa etapa, 5 níveis de concentração com 3 replicatas por nível foram preparadas. Os dados obtidos nesse procedimento foram também utilizados para estudo da linearidade. Os LD's e LQ's foram estimados

a partir da curva analítica, método simplificado. Esses limites foram confirmados experimentalmente por meio da análise de amostras independentes no mesmo nível de concentração dos LD/LQ. Para determinação da recuperação, as amostras foram fortificadas com os analitos em três diferentes concentrações (baixa, média e alta), dentro da faixa de uso do procedimento. A precisão foi avaliada sob condições de repetibilidade e precisão intermediária, utilizando os mesmos dados do estudo de recuperação, com 6 repetições independentes para cada nível de concentração. Para determinar a robustez do procedimento, recorreu-se ao planejamento de fatorial fracionário $2_{IV}^{(6-2)}$, definido por I = 1235 e I = 1246.

3 | RESULTADO E DISCUSSÃO

A reação de produção do $[^{18}\text{F}]\text{FES}$ pode parecer complicada porque a estrutura do substrato é complexa. No entanto, conceitualmente, ela é simples e ilustra muito dos princípios que encontramos no volume 1 do livro de química orgânica do Solomons & Fryhle, capítulo 6 (reações iônicas – reações de substituição nucleofílica e de eliminação em haletos de alquila), que são ensinados tanto nos cursos técnicos (de modo superficial) quanto nos superiores de química e áreas afins (SOLOMONS et al., 2005).

Atualmente inserida como uma área da Química, a quimiometria é uma ferramenta importante para o planejamento de experimentos e para o tratamento de dados multivariados das mais diversas técnicas instrumentais, incluindo a cromatografia. Um levantamento recente revelou que, de um total de 70 universidades públicas pesquisadas, 59 oferecem o curso de graduação em Química, sendo que, dentre estas, apenas 20 (34%) ofertam a disciplina de quimiometria (PEREIRA et al., 2014). Uma vez que a experimentação aprofunda e amplia a gama de conhecimentos, permitindo uma análise mais completa sobre o sistema abordado, despertando maior interesse dos alunos e facilitando a compreensão do conteúdo, este trabalho contribui para disseminar e consolidar conceitos de quimiometria, uma vez que propõe a abordagem multivariada para a resolução de um problema real encontrado dentro de um centro de pesquisa.

Aplicando métodos quimiométricos às respostas (resolução entre os picos de etanol e acetonitrila e o tempo de análise) – que definem a qualidade da separação que permitiria uma correta identificação e rápida quantificação dos analitos na matriz estudada e que estão também diretamente relacionadas ao tempo limitado disponível para o processo de controle de qualidade –, estas foram simultaneamente otimizadas. O planejamento fatorial completo totalizou 11 experimentos com todas as combinações possíveis de temperatura isotérmica, fluxo de gás de arraste e taxa de divisão da injeção. A lista dessas combinações, que é chamada de matriz de planejamentos, é representada na Tabela 1, juntamente com os resultados obtidos nos experimentos. Para estimar o erro experimental, ensaios repetidos foram realizados no ponto central.

A extensão desse erro é importante para decidirmos se existem ou não efeitos significativos que possamos atribuir à ação das variáveis.

Experimento	Isoterma (°C)	Fluxo de He (mL min ⁻¹)	Taxa de split	d ₁	d ₂
1	50	2	10	0,00	0,29
2	50	2	30	0,02	1,00
3	50	4	10	0,63	0,14
4	50	4	30	0,64	0,66
5	70	2	10	0,57	0,57
6	70	2	30	0,58	0,70
7	70	4	10	0,99	0,00
8	70	4	30	1,00	0,46
9	60	3	20	0,68	0,52
10	60	3	20	0,69	0,72
11	60	3	20	0,69	0,72

é desejabilidade para a resolução e é desejabilidade para o tempo de análise.

Tabela 1. Planejamento Composto Central utilizado para a otimização das condições cromatográficas para análise de solventes residuais em amostras de [¹⁸F]FES.

A partir dos resultados obtidos, empregou-se a modelagem por mínimos quadrados para a construção de um modelo matemático que descreveu a variação da resposta analítica em função das variáveis selecionadas. Assim, realizou-se a verificação da qualidade de ajuste desse modelo, a fim de avaliar se o mesmo é realmente adequado ao sistema que queremos descrever, sendo analisado qualitativamente pelos gráficos de resíduos e quantitativamente pelo método de Análise de Variância (ANOVA). Os modelos de regressão apresentaram um alto coeficiente de determinação (R^2), de 0,9631 e 0,8656 para o tempo de análise e resolução, respectivamente. Os modelos foram, então, utilizados para determinar as condições otimizadas de análise, conforme apresentado na Figura 6, que mostra os resultados do algoritmo de otimização.

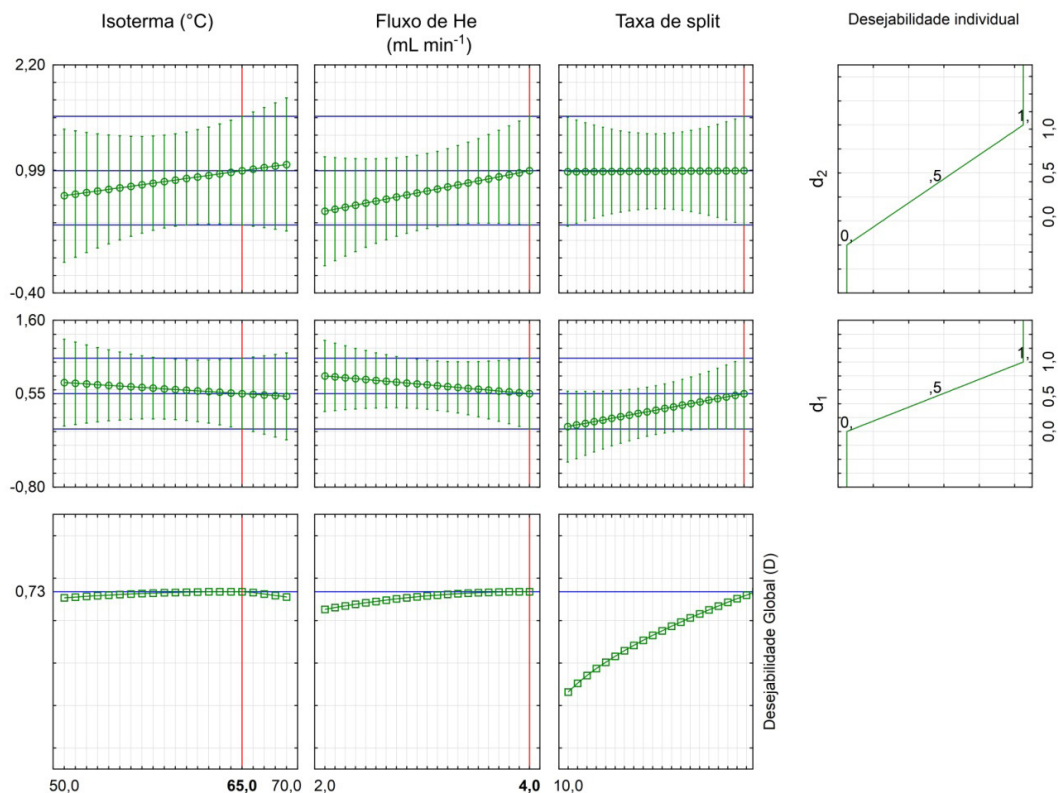


Figura 6. Gráfico de perfis de valores previstos e desejabilidade para otimização do procedimento de análise de solventes residuais em $[^{18}\text{F}]\text{FES}$ por GC-FID.

Com esse artifício (Figura 6), a otimização simultânea das duas respostas se reduziu à maximização de um único valor, a desejabilidade global (Equação 3). O problema transformou-se em descobrir os níveis dos fatores que maximizem o valor de D . Usamos uma grade com 20 pontos em cada um dos três fatores, o que significa que os valores das respostas e suas correspondentes desejabilidades foram calculados em $20 \times 20 \times 20 = 8000$ combinações de níveis dos fatores. As curvas mostram como as respostas variam com cada fator, mantidos fixos os níveis dos outros fatores nos valores especificados como ótimos.

É importante observar que a temperatura isotérmica e o fluxo de gás de arraste influenciam ambas as respostas, enquanto a taxa de split tem impacto apenas na resolução. Apesar disso, a taxa de split mostrou ser a variável mais significativa para a desejabilidade D . As condições ótimas para realizar a separação mais rápida de etanol e acetonitrila na amostra para fazer com que a função de desejabilidade global tenha seu valor máximo (0,73) foram: temperatura isotérmica de 65°C , fluxo de $4,0\text{ mL min}^{-1}$ de gás de arraste e 30 de taxa de split. Todos esses valores foram considerados aceitáveis para os objetivos finais do estudo.

Após o desenvolvimento do procedimento, o mesmo foi validado de acordo com os critérios estabelecidos pela ANVISA na Resolução da Diretoria Colegiada – RDC nº 166, de 24 de julho de 2017 (BRASIL, 2017). De forma complementar, o Documento Orientativo da Qualidade da Coordenação Geral de Acreditação, DOQ-CGCRE-008 (INMETRO, 2018), também foi utilizado.

Para verificação do efeito de matriz, duas curvas analíticas foram preparadas, ambas contendo a mesma adição de analito para cada nível de concentração. Uma curva foi preparada com adição de analito na matriz do radiofármaco (que já continha um nível do analito) e a outra curva analítica não incluiu a matriz. Foram preparados 5 níveis de concentração com 3 replicatas por nível, sendo estas preparadas de modo independente. As inclinações (coeficientes angulares) das curvas analíticas foram comparadas utilizando o teste F (Fischer-Snedecor), seguido do teste t de Student, mostrando que há efeito de matriz.

Os dados obtidos no procedimento para verificação do efeito de matriz foram usados para estudo da linearidade. Os níveis de concentração foram uniformemente distribuídos na faixa de trabalho pretendida. A ausência de valores discrepantes para cada nível de concentração foi verificada utilizando os resíduos padronizados Jackknife. Verificou-se a homoscedasticidade da distribuição dos resíduos pelo emprego dos testes de Levene. A Figura 7 mostra os parâmetros da curva de calibração, definidos a partir do método dos mínimos quadrados ordinários (MMQO), e demonstra que o procedimento alcança a linearidade requerida dentro da faixa estudada.

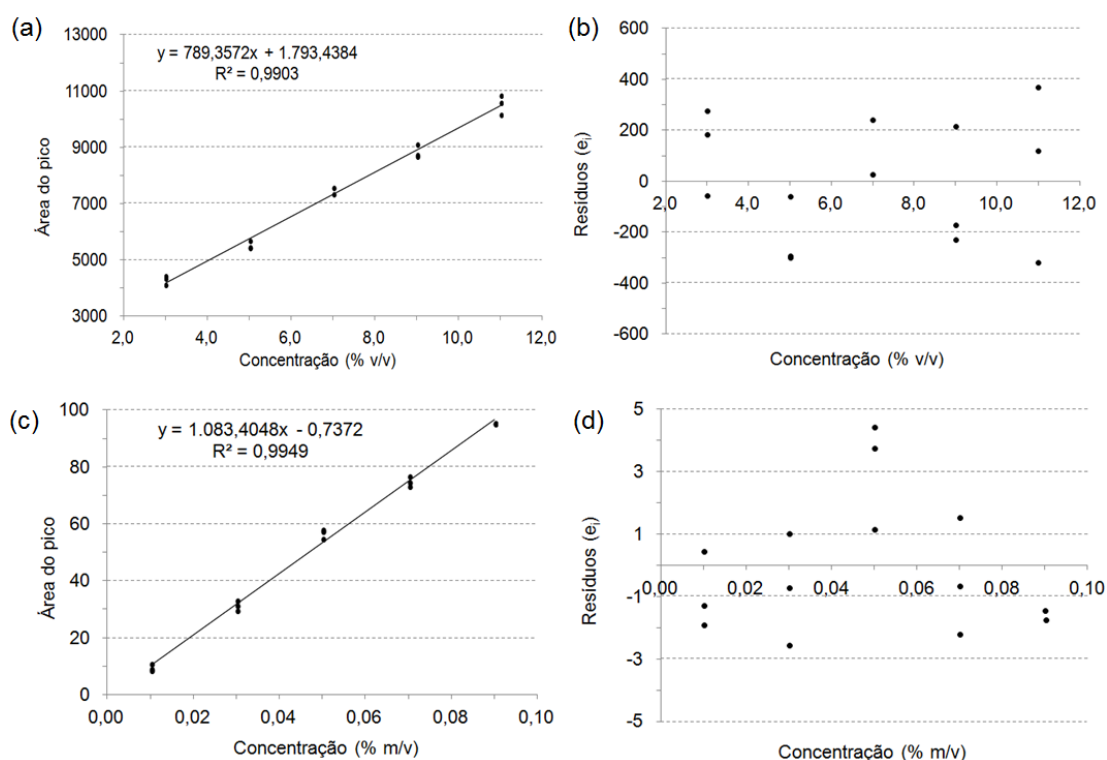


Figura 7. Ajuste de um modelo linear pelo MMQO e respectivo gráfico dos resíduos deixados pelo modelo para o estudo de linearidade (curva com matriz) relacionada ao etanol em (a) e (b), e à acetonitrila em (c) e (d).

O LD e o LQ foram estimados a partir da curva analítica, considerando $LD = 3,3.s_a/$ e $LQ = 10.s_a/$, onde s_a é o desvio padrão do intercepto (coeficiente linear) e a inclinação da curva de calibração. Esses limites foram confirmados por meio da análise de amostras independentes (6 réplicas) no mesmo nível de concentração de LD e LQ. O valor encontrado para esses limites (Tabela 2) está coerente com o teor do

analito que deve ser controlado no produto.

A precisão do procedimento foi avaliada por meio de análises de amostras fortificadas com quantidades conhecidas do analito (spike), repetidas sob condições de repetibilidade e de precisão intermediária, sendo esta última realizada de forma independente em diferentes dias, ou seja, realizada com novo preparo de amostras, padrões e calibração. As amostras foram fortificadas com os analitos em três diferentes níveis de concentração (baixa, média e alta), dentro da faixa de uso do procedimento. Calculou-se, a partir dos resultados obtidos, a concentração de cada réplica, a concentração média para cada nível de adição, o desvio-padrão (s) e o desvio-padrão relativo (DPR), em condições de repetibilidade e de precisão intermediária. Os resultados apresentados na Tabela 2 permitem constatar a precisão do procedimento.

Utilizando os dados obtidos no ensaio de repetibilidade, determinou-se a recuperação. Nessa situação, os valores de recuperação ficaram dentro da faixa de aceitação, de acordo com os critérios do Inmetro.

A avaliação da robustez do procedimento foi realizada por meio do planejamento fatorial fracionário, definido por $I = 1235$ e $I = 1246$. Para este estudo, utilizou-se uma amostra fortificada com analito na concentração correspondente ao nível médio da curva de calibração. Seis parâmetros analíticos foram selecionados: temperatura da isoterma (65 e 64°C), modo de injeção (automático e manual), temperatura do detector (300 e 299°C), temperatura do injetor (249 e 250°C), fluxo do gás de arraste (3,9 e 4,0 mL min⁻¹) e taxa de split (29 e 30) – essas pequenas variações (dois níveis) foram as induzidas nos valores nominais do procedimento. Os seis parâmetros e as suas respectivas variações foram combinados em 20 ensaios (16 combinações mais 4 réplicas no ponto central) e foram realizados em uma ordem aleatória. Os resultados indicaram que o procedimento é robusto dentro do domínio experimental.

A Tabela 2 inclui alguns parâmetros de qualidade que servem como evidência objetiva de que o procedimento satisfaz os requisitos especificados, demonstrando que o mesmo é adequado para o uso pretendido.

Amostra	Analito	LD	LQ	DPR _{ip} % (n=12)	Recuperação (%) ± DPR _r % (n=6)		
					Nível baixo	Nível médio	Nível alto
[¹⁸ F]FES	Ac	0.002 ^a	0.0032 ^a	5.6 - 13.1	105.0 9.3	98.0 3.2	109.5 .3
	Et	0.7 ^b	2.1 ^b	6.9 - 9.3	98.0 8.0	108.0 9.7	106.7 5.6

Ac = Acetonitrile.

Et = Ethanol.

^a % (m/v).

^b % (v/v).

DPR_{ip} = Desvio Padrão Relativo de precisão intermediária.

DPR_r = Desvio Padrão Relativo de repetibilidade.

Tabela 2. Desempenho analítico do procedimento otimizado.

4 | CONCLUSÃO

Por meio da otimização e da validação de uma metodologia para análise de etanol e acetonitrila em radiofármaco por GC-FID foi possível contextualizar conteúdos abordados no ensino da química orgânica e da química analítica.

As condições cromatográficas de análise foram avaliadas com sucesso por meio de métodos quimiométricos, o que possibilitou um refinamento dos níveis das variáveis e a identificação dos fatores mais importantes, juntamente com seus valores ótimos, utilizando poucos experimentos.

O estudo de validação forneceu evidências de que o procedimento desenvolvido satisfaz aos requisitos especificados pela ANVISA, o que o torna adequado para o uso no monitoramento de solventes residuais em [¹⁸F]FES no âmbito da radiofarmácia do CDTN.

Por fim, a realização deste trabalho, bem como seus resultados, propiciou a geração e o aprofundamento de conhecimentos através da pesquisa científica, o que promoveu o desenvolvimento de habilidades, além de contribuir para o ensino de química, uma vez que contou com o envolvimento de aluno de graduação da área, que pôde aliar a teoria à prática.

REFERÊNCIAS

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, (ABNT). **ABNT NBR ISO/IEC 17025 - Requisitos gerais para a competência de laboratórios de ensaio e calibração**, 2017.

BEZERRA, M. A. et al. Simultaneous optimization of multiple responses and its application in Analytical Chemistry – A review. **Talanta**, v. 194, p. 941-959, 1 mar. 2019.

BRASIL. MINISTÉRIO DA SAÚDE. AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. Resolução Da Diretoria Colegiado - RDC Nº 64, de 18 de dezembro de 2009. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**, 2009a.

BRASIL. MINISTÉRIO DA SAÚDE. AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. Resolução da Anvisa RDC Nº 63 de 18 de dezembro 2009. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**, 2009b.

BRASIL. MINISTÉRIO DA SAÚDE. AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. Resolução Anvisa RDC Nº 17 de 16 de abril de 2010. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**, 2010.

BRASIL. MINISTÉRIO DA SAÚDE. AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. Resolução Da Diretoria Colegiado - RDC Nº 166, de 24 de julho de 2017. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**, 2017.

BRUNS, R. E.; FAIGLE, J. F. G. Quimiometria. **Química Nova**, v. 8, p. 84-99, 1985.

ESKENAZI, B. et al. The Seveso accident: A look at 40 years of health research and beyond. **Environment International**, v. 121, p. 71-84, 2018.

European Pharmacopoeia 9.0 (Ph. Eur.), 2016.

INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, QUALIDADE E TECNOLOGIA; (INMETRO). **Orientação sobre validação de métodos analíticos - DOQ-CGCRE-008**, Revisão 07. 2018.

INTERNATIONAL COUNCIL FOR HARMONISATION OF TECHNICAL REQUIREMENTS FOR PHARMACEUTICALS FOR HUMAN USE, (ICH). **Impurities: Guideline for Residual Solvents Q3C(R6)**, 2016.

KILIAN, K. et al. A fast method for the determination of residual solvents in 18FDG and 11C-methionine samples. **Microchemical Journal**, v. 115, p. 95-99, 2014.

NETO, B. DE B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Como fazer experimentos - Pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria**. 4ª ed. Porto Alegre: Bookman, 2010.

PEREIRA, P. C. DE S. et al. A quimiometria nos cursos de graduação em química: proposta do uso da análise multivariada na determinação de pK_a , **Química Nova**, v. 37, N°. 8, 1417-1425, 2014.

RUDAZ, S.; FEINBERG, M. From method validation to result assessment: Established facts and pending questions. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 105, p. 68-74, 2018.

SHERMAN, M.; STRAUSS, S. Thalidomide: A twenty-five year perspective. **Food Drug Cosmetic Law Journal**, v. 41, n. 4, p. 458-466, 1986.

SHI, J.; AFARI, G.; BHATTACHARYYA, S. Rapid synthesis of [^{18}F]fluoroestradiol: remarkable advantage of microwaving over conventional heating. **Journal of Labelled Compounds and Radiopharmaceuticals**, v. 57, n. 14, p. 730-736, 1 dez. 2014.

SOLOMONS, T. W. G.; FRYHLE, C. B. **Química Orgânica**. 8ª ed., volume 1, LTC, 2005.

FUJIKI M. and TAJIMA S. The pollution of Minamata Bay by mercury. **Water Sci. Technol.** 26(12) 133-140, 1992.

WADSAK, W.; MITTERHAUSER, M. Basics and principles of radiopharmaceuticals for PET/CT. **European Journal of Radiology**, v. 73, n. 3, p. 461-469, 2010.

ESTUDO DA UTILIZAÇÃO DE PADRÃO INTERNO PARA QUANTIFICAÇÃO DE GLICERINA E IDENTIFICAÇÃO DO CARBONATO DE GLICERINA COMO PRODUTO DA REAÇÃO DE GLICERINA COMERCIAL COM UREIA CATALISADA PELO POLÍMERO DE COORDENAÇÃO 2D ND-5SIS

Gabriela Santos Caldeira

Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, Belo Horizonte-Minas Gerais

Chris Hebert de Jesus Franco

Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora-Minas Gerais

Stephanie Vertelo Porto

Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, Belo Horizonte-Minas Gerais

Renata Diniz

Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte-Minas Gerais

Patterson Patrício de Souza

Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, Belo Horizonte-Minas Gerais

RESUMO: A glicerina é um subproduto de baixo valor agregado da produção de biodiesel e por ser produzido em grandes quantidades é comercialmente vantajoso sua conversão em um produto de alto valor agregado, como o carbonato de glicerina que possui várias utilizações na indústria. No entanto, nesta conversão, os produtos de reação geralmente obtidos formam uma mistura complexa, necessitando de uma técnica que consiga separar e identificar os compostos com precisão, por exemplo, a cromatografia gasosa acoplada ao espectrômetro de massas (GC-MS). A quantificação de glicerina por GC-MS

é dificultada por se tratar de uma substância viscosa sendo necessário um preparo de amostra que envolve sua diluição. Entretanto, essa etapa de diluição pode estar associada a erros sistemáticos e, para compensar esses erros, faz-se necessária a utilização de padrões internos. Dessa forma, como proposta deste trabalho, foi utilizado GC-MS para estudo do melhor padrão interno para quantificação da glicerina e identificação do produto majoritário, carbonato de glicerina, obtido por meio da reação entre glicerina comercial e ureia utilizando o polímero de coordenação 2D Nd-5sis. O carbonato de glicerina foi identificado, utilizando-se a biblioteca do espectrômetro de massas e, ademais, com o intuito de se confirmar sua formação, o composto foi analisado por ^{13}C RMN.

PALAVRAS-CHAVE: Glicerina. Conversão. GC-MS. Carbonato de Glicerina. Padrões internos.

ABSTRACT: Glycerin is a low added value byproduct of biodiesel production and, because it is produced in large quantities, it is commercially advantageous to convert it to a high benefit product such as glycerine carbonate, which has several uses in industry. However, in this conversion, products generated by the reaction usually form a complex mixture, which requires a technique that can separate and identify the

compounds with precision, for example, the gas chromatography coupled to mass spectrometer (GC-MS). The quantification in the GC-MS is harder because glycerin is a viscous substance, making sample preparation necessary, implying in its dilution. The dilution step nevertheless may be associated with systematic errors, therefore, in order to minimize that, it is necessary to use internal standards. As this work proposes, GC-MS was used to study the best internal standard for the quantification of glycerin and identification of the major product, the glycerin carbonate, obtained through the reaction between commercial glycerin and urea, using the coordination polymer 2D Nd-5sis. The glycerin carbonate was identified using the mass spectrometer library and, in order to confirm its formation, the compound was analyzed by ^{13}C NMR.

KEYWORDS: Glycerin. Conversion. GC-MS. Glycerin Carbonate. Internal standards.

1 | INTRODUÇÃO

A produção de energias renováveis tem sido foco de várias pesquisas acadêmicas e projetos na indústria. A ideia de se substituir combustíveis fósseis oriundos do petróleo, conhecidos por causarem problemas como a poluição, por fontes de energia limpa, abrange conceitos como sustentabilidade e responsabilidade ambiental, visto que se tratam de iniciativas que visam suprir a demanda energética humana com menor agressão à natureza.

Em se tratando de energias renováveis, os biocombustíveis são uma alternativa interessante, pois possuem origem vegetal e contribuem para o ciclo de carbono na atmosfera, além de não provocarem a emissão de óxidos de enxofre em virtude de não possuírem átomos de enxofre em sua composição (MOTA; SILVA; GONÇALVES, 2009).

O biodiesel é um biocombustível natural biodegradável que apresenta baixa emissão de gases tóxicos (TORRES *et al.*, 2006), sendo um substituto para o diesel oriundo do petróleo. O processo tradicional de manufatura de biodiesel ocorre a partir da reação de transesterificação de matrizes como óleos vegetais e gorduras animais que reagem com um álcool (metanol), por intermédio de um catalisador homogêneo alcalino, geralmente hidróxido de potássio, formando como produtos três ésteres (biodiesel) e glicerol, conforme Figura 1. No Brasil, atualmente, existem dois padrões de matéria-prima para a produção de biodiesel, uma matriz exclusivamente utilizando o óleo de soja e uma segunda matriz que incorpora em sua composição 30% de sebo bovino (MARCHETTI; MIGUEL; ERRAZU, 2007).

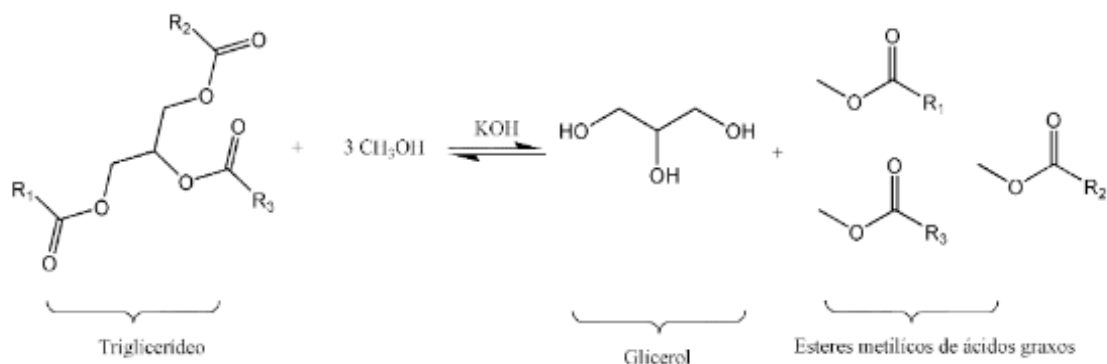


Figura 1 – Reação de transesterificação de óleos em biodiesel

Por apresentar diversas vantagens e com o intuito de regulamentar a adição obrigatória de biodiesel ao diesel fóssil, em 2004 foi criado pelo Governo Federal o Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel. Atualmente, já no início de 2018 foi aprovada a composição de 10% do biocombustível no diesel vendido ao consumidor final, denominado B10. Com essa porcentagem, segundo o Ministério de Minas e Energia, a expectativa é de que a demanda do biodiesel aumente em 1 bilhão de litros durante o ano e a estimativa de consumo seja de 5,3 bilhões de litros, fazendo com que a demanda por importações de diesel seja reduzida e agregando valor à agroindústria brasileira de biodiesel.

A despeito dos potenciais benefícios econômicos conquistados, em geral, o processo de manufatura de biodiesel apresenta inúmeras desvantagens, tais como; a produção de sabão quando se utiliza hidróxido de sódio como catalisador da reação que exige um processo de neutralização após reação, gerando altos custos de separação dos produtos e um maior investimento. Além disso, uma maior produção de biodiesel implica também em alta produção de coprodutos como por exemplo, o glicerol bruto. Ao final da reação, observa-se a formação de glicerol bruto que é uma mistura de glicerina, metanol, água, sais inorgânicos derivados do processo de neutralização, além de mono-, di e triglicerídeos. Segundo Mota, Silva e Gonçalves (2009), para cada 90 m³ de biodiesel produzidos por transesterificação são gerados, aproximadamente, 10 m³ de glicerina.

Neste contexto, o glicerol por ser produzido em grandes quantidades e apresentar baixo valor no mercado, próximo a U\$ 50 ton⁻¹, é comercialmente vantajosa e lucrativa sua conversão em um produto de alto valor agregado além da diversificação de uso desse subproduto. A reação de conversão para tais produtos pode seguir por várias rotas e utilizar diferentes reagentes, assim, o glicerol pode sofrer reações de redução, oxidação, hidrólise, reações de cloração, transesterificação, hidrogenação, dentre outras, levando a obtenção de produtos químicos amplamente considerados em mercado global e internacional. Alguns exemplos de produtos muito utilizados são: propilenoglicol, acroleína, ácido pirúvico, di-hidroxiacetona, ácido glicérico, epícloridrina, poliglicerol, éster de glicerol, além de carbonato de glicerol, sendo que as

reações para obtenção desses derivados utilizam-se de diversos catalisadores para auxiliem nesta reação.

Depois de realizada as reações de conversão de glicerol em vários produtos de interesse industrial, deve-se realizar a identificação dos produtos obtidos, a fim de se averiguar se a reação foi satisfatória, qual o rendimento obtido e se houveram subprodutos. A conversão e seletividade da reação são parâmetros iniciais fundamentais para tal avaliação, permitindo em muitos casos uma quantificação inicial e final da glicerina, de acordo com os produtos obtidos. Existem diferentes maneiras de calcular os dados de conversão e seletividade da reação, sendo que a melhor maneira será dada em função do tipo de técnica que será empregada durante o experimento.

Uma técnica conhecida e largamente utilizada para este propósito é a cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas (GC-MS). Por meio dela, é possível realizar a separação de compostos orgânicos voláteis contidos em misturas e também efetuar a identificação de cada substância presente, por meio da comparação entre os espectros de fragmentação obtidos com a biblioteca de espectros NIST contida no equipamento (SKOOG *et al.*, 2006).

Normalmente, quando estamos dentro de sala de aula, não sabemos como podemos lidar com a interface entre as grandes áreas da Química que são Química Inorgânica, Química Orgânica, Química Analítica e Físico-Química. Atentamo-nos para esta necessidade quando nos deparamos com exemplos da realidade, como a necessidade citada acima, que aborda a Catálise (Química Inorgânica), Análise de compostos (Química Analítica), Reações orgânicas (Química Orgânica), entre outros fatores.

Tendo em vista esta atmosfera, este capítulo irá introduzir como a produção de produtos a partir da glicerina pode passar por diferentes áreas de conhecimento. Assim, para que o aluno tenha contato com uma necessidade real e como aplicar conhecimentos de diferentes áreas da Química, a produção de carbonato de glicerina a partir de compostos simples será abordada, além de, como as indústrias e laboratórios do mundo todo conseguem analisar estes compostos.

2 | CATÁLISE E PRODUÇÃO DE CARBONATO DE GLICERINA

As reações químicas, em sua maioria, não são processos instantâneos. As diferentes transformações no sistema reacional irão depender de diferentes fatores tais como: as condições de temperatura e pressão, bem como a estrutura das moléculas envolvidas na reação. Tais reações podem ocorrer de forma muito lenta, como por exemplo, a conversão grafite para sua forma mais estável que em condições ambientes é extremamente lenta. Outras podem ocorrer de forma muito rápida, tais a ignição de explosivos, que uma vez são capazes de liberar uma grande quantidade de gases e calor em uma velocidade muito alta. Assim, a catálise pode auxiliar no controle da velocidade das reações, favorecendo a obtenção de produtos desejados.

Para que uma reação seja catalisada é necessário uma substância que atue como catalisador. O catalisador é uma substância que quando adicionada em pequenas quantidades no sistema reacional tem a capacidade de acelerar a taxa da reação sem sofrer alterações significativas, fazendo com que as moléculas de reagentes reajam com uma velocidade maior do que na ausência do catalisador. Neste sentido, o catalisador acelera a taxa da reação para se aproximar do equilíbrio da reação, sem alterá-lo.

As reações catalíticas podem ser classificadas como reações catalíticas homogêneas, onde o catalisador e os reagentes estão em uma única fase, e reações catalíticas heterogêneas, onde os reagentes e o catalisador estão em fases diferentes. Geralmente, as catalises são heterogêneas, ou seja, o catalisador se encontra no estado sólido e os reagentes no estado líquido (HANEFELD, LEFFERTS, 2018) isso porque as reações catalíticas homogêneas envolvem no sistema reacional a utilização de ácidos tais como, os ácidos clorídrico, sulfúrico e fluorídrico. A utilização desses ácidos homogêneos resulta na necessidade de neutralização e etapas sucessivas de lavagem, mas o mais agravante, pode ocasionar possíveis corrosões dos reatores utilizados. Já os catalisadores heterogêneos, geralmente, são de fácil recuperação e reutilização apresentando uma vantagem frente aos catalisadores homogêneos.

Na preparação de catalisadores, principalmente heterogêneos, a estrutura cristalina e a composição química desses compostos devem atender a algumas características que são decisivas para a escolha do melhor catalisador, tais como a estabilidade às temperaturas de pré-tratamento e da reação catalítica pretendida além da superfície do material, geralmente onde se encontra os sítios ativos para a reação, deve ter a estrutura e a composição química muito bem caracterizada por diferentes técnicas, uma vez que as reações catalíticas ocorrem em superfícies. Sendo assim, o tamanho das partículas de metal presente nos sólidos e porosidade também podem afetar os valores de conversão e a seletividade da reação (SHELDON, 2008).

Em combinação a esta expansão para as aplicações de glicerol, tem-se observado nos últimos anos uma busca por novos materiais que apresentem a capacidade de favorecer a conversão de glicerol em produtos de maior valor agregado. Contudo, o desenvolvimento de um catalisador eficiente e de fácil recuperação para esse tipo de reação é um grande desafio prático e tecnológico, somado as dificuldades experimentais para caracterização dos diferentes produtos da reação. Assim, os polímeros de coordenação vêm chamando a atenção devido as suas diferentes características estruturais que permitem sua utilização em reações bem diversificadas (LIU, et al., 2014. ZHANG, et al., 2018). Tais compostos são formados pela combinação de um elemento central (metal) cercado por um conjunto de átomos denominados ligantes, que se estende em até três dimensões através de ligações coordenadas (BATTEN, et al., 2018). A combinação de diferentes centros metálicos ou ligantes permite a construção de diferentes estruturas, como pode ser visualizada na Figura 2.

Diferentes polímeros de coordenação são interessantes para serem utilizados

como catalisadores para conversão de glicerol em diferentes produtos. Por exemplo, a aplicação dos polímeros de coordenação formados por íons de irídio tendo como precursores rígidos diferentes sais bis-benzimidazólios (ZHEMING, et al., 2015).

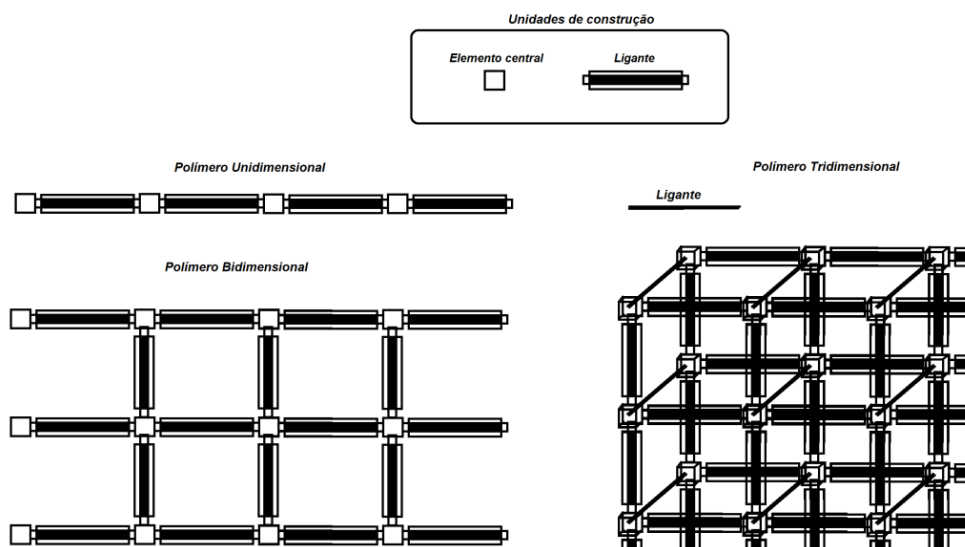


Figura 2 – Esquema da formação de polímeros de coordenação uni-, bi- e tridimensionais.

Os compostos apresentados na Figura 3 foram utilizados como catalisadores autossuportados na oxidação de glicerol em ácido láctico em meio aquoso. A síntese desses sólidos cristalinos apresentou bons rendimentos (93-99%) com um diâmetro de partículas variando entre 30 a 50 nm.

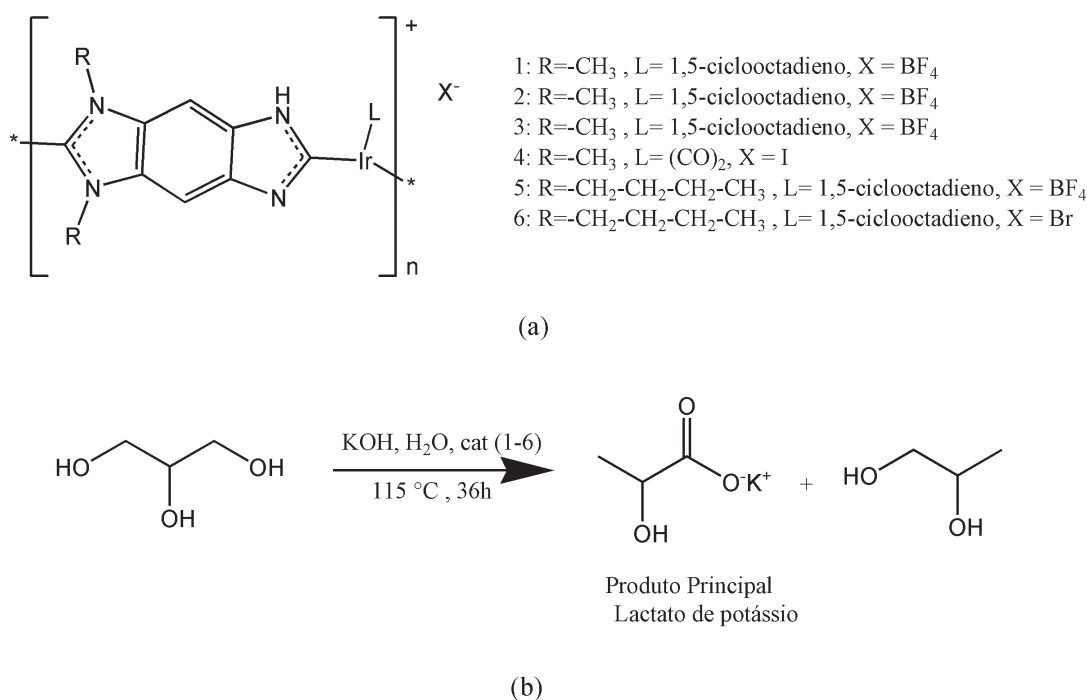


Figura 3 – (a) Proposta da estrutura dos polímeros de coordenação com irídio. (b) Esquema da reação de conversão de glicerol em Lactato de potássio

Adicionalmente, os diferentes sólidos sintetizados foram insolúveis em diferentes

solventes orgânicos e apresentaram uma boa estabilidade permanecendo intactos após aquecimento prolongado (100°C, 120 h) em água, sendo que suas composições foram consistentes com as estruturas esperadas sugeridas com espectroscopia na Região do Infravermelho e Ressonância Magnética Nuclear (RMN) no estado sólido para ^{13}C e elemental análise de Carbono, Hidrogênio e Nitrogênio. A reação de conversão de glicerol em lactato de potássio foi conduzida em meio aquoso na temperatura de 115 °C, utilizando glicerol e KOH na presença de 150 mg L⁻¹ do polímero de coordenação de irídio como catalisador, atingindo, ao final da reação, valores de 94% rendimento do produto com 95% de seletividade, embora a um custo de tempo de reação prolongado (72 h). Ainda foi observado que a elevação ou redução da temperatura ocasiona uma redução do rendimento da reação em ambos os casos.

A reação de condensação cíclica de glicerol com acetona utilizando uma série de polímeros de coordenação derivados de ácidos carboxílicos (1,3,5-benzeno tri-carboxílico e 1,4 benzeno di-carboxílico) e diferentes íons metálicos (Al^{3+} , V^{3+} , Fe^{3+} e Cr^{3+}) é bem promissora (TIMOFEEVA, et al., 2107). A conversão de glicerol para solketal (produto com maior valor agregado) utilizando os polímeros de coordenação como catalisadores heterogêneos da reação, tendo acetonitrila como solvente, foi realizada a 70°C. Na Figura 4 é possível encontrar um esquema da reação com tais polímeros de coordenação tridimensionais, que são conhecidos como MIL-100(M), onde M representa o metal de transição utilizado na síntese.

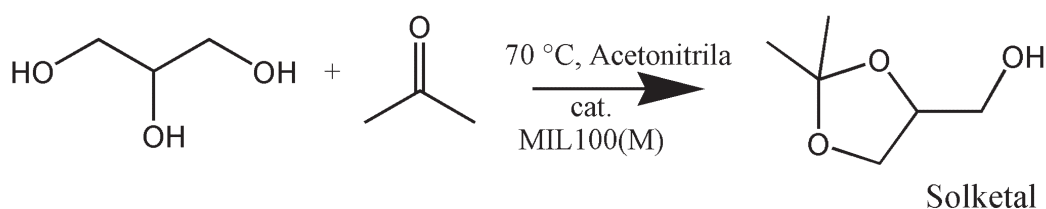


Figura 4 – Esquema da reação de conversão de glicerol em Solketal

Após a separação e centrifugação do catalisador, a análise dos produtos formados bem como dos reagentes iniciais foram realizadas utilizando cromatografia gasosa com detector de ionização de chama em coluna capilar apolar, tendo dodecano como um padrão interno para a construção da curva de calibração. Para as reações foram observados valores máximos de conversão de 85,4% e de seletividade de 97,7%, para o polímero de coordenação contendo o íon Al^{3+} , sendo que para o polímero de coordenação contendo íons de Cr^{3+} apresentou menores valores de conversão (4,2 %), indicando que a utilização de diferentes metais para a obtenção desses compostos altera a acidez e conseqüentemente as propriedades catalíticas.

3 | IDENTIFICAÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS

As grandes áreas da Química necessitam umas das outras quando são trazidos problemas reais para a aprendizagem dos alunos. Assim na concepção de produção de um produto desejado é necessário ter a confirmação de que foi realmente formado aquele composto e não outros.

A grande área Química Analítica nos fornece este tipo de confirmação utilizando de diferentes conceitos, métodos e equipamentos. Dependendo do que será analisado, é exigido um tipo de técnica, ou um conjunto de técnicas. A confirmação da formação de um composto pode ser de forma qualitativa ou quantitativa, ou seja, pode-se apenas identificar um composto ou/e pode-se mensurar a quantidade deste composto na determinada mistura em unidades, como por exemplo em concentração (mg L^{-1}).

Quando estamos nos tratando de reações contendo catalisadores, pode ser formada uma infinidade de compostos diferentes, sendo muito difícil sua identificação. Assim é necessária uma técnica que consiga separar os compostos de forma eficiente e que possa ter uma biblioteca para verificar quais compostos são. A cromatografia gasosa é uma técnica muito utilizada para esta necessidade, pois consegue separar compostos orgânicos voláteis presentes em misturas complexas. O equipamento pode ter detectores diferentes que por meio destes fazem a identificação dos compostos. Um exemplo de equipamento é o Cromatógrafo Gasoso acoplado ao Espectrômetro de Massa (GC-MS), que separa os compostos voláteis de uma mistura, fragmenta cada composto, gerando sinais de massa/carga (m/z) e identifica-os por meio da biblioteca do *National Institute of Standards and Technology* (NIST) presente no equipamento.

O Cromatógrafo gasoso acoplado ao Espectrômetro de Massa é um equipamento que é governado por vários parâmetros para realizar uma análise. Para conseguir chegar aos parâmetros ideais é necessário fazer um estudo da maioria dos parâmetros com o intuito de conseguir realizar uma análise com confiança e eficiência. É um estudo que demanda total empenho e persistência do estudante que está realizando a análise. Normalmente, são desenvolvidos trabalhos de conclusões de curso, mestrados e até doutorados para realizar este estudo dos melhores parâmetros de um método. Este estudo é nomeado validação de método. O GC-MS nos fornece um resultado na forma de um gráfico que possui como eixo X o tempo de retenção do composto no equipamento e o eixo y o sinal, nomeado abundância.

Para a análise de glicerina e de carbonato de glicerina obtidos por meio da reação entre glicerina comercial e ureia, tendo como catalisador o polímero de coordenação bidimensional formado por íons de neodímio e o ligante orgânico 5-sulfoisofítico. Na Figura 5 está a representação da estrutura do composto, denominado Nd-5sis e o esquema da reação está apresentado na Figura 6. Para a análise dos produtos da reação foram utilizados os parâmetros representados na Figura 7 como exemplificação dos métodos validados.

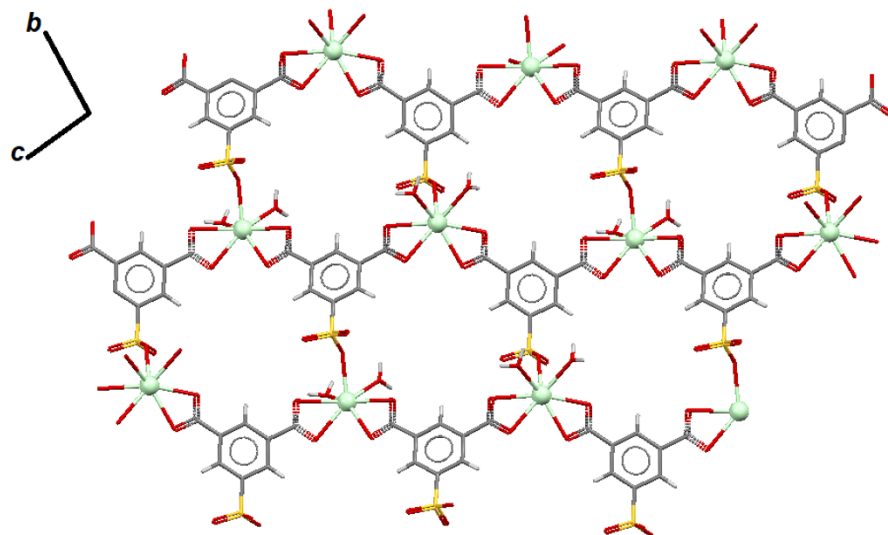


Figura 5 – Representação da estrutura cristalina do composto Nd-5sis, utilizado como catalisador

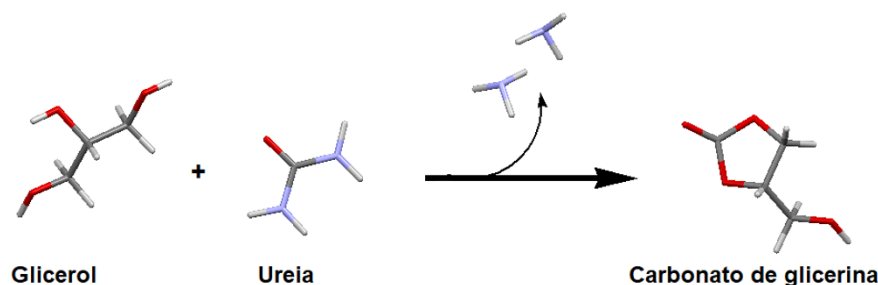


Figura 6 – Esquema da reação de formação de carbonato de glicerina.



Figura 7 – Métodos de Análise validados no GC-MS para quantificação de glicerina e identificação do carbonato de glicerina

A identificação de um composto por GC-MS, passa por etapas importantes para a confirmação de um determinado composto proveniente de uma reação, ou seja, é necessário a realização de uma análise completa. Assim, o resultado final da confirmação da análise de um composto, deve passar por várias etapas que incluem: coleta da amostra, preparo da amostra, análise e tratamento de dados.

A coleta da amostra quando se trabalha com reações químicas é importante, pois muitas das vezes não se sabe qual será o volume necessário de uma análise, e muitas das vezes não é alcançado o objetivo da mesma. Sendo assim, é necessário que no

momento da coleta tenha um volume representativo para a determinada análise, ou seja, se são necessários 20,00 mL de amostra, é interessante enviar um volume de 30,00 mL para seja realizado análise com eficiência.

O preparo de amostra é uma das etapas mais importantes e, conseqüentemente, demanda um tempo considerável de uma análise. Esta etapa é de suma importância pois muitas das vezes a amostra não se encontra nas condições exigidas em uma análise, sendo necessário fazer diversos procedimentos, tais como, homogeneização, centrifugação e diluição.

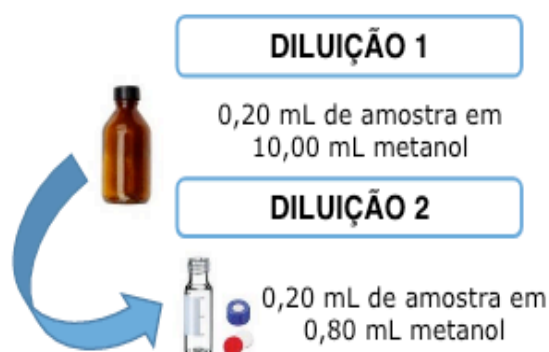
O procedimento de diluição de uma amostra consiste em adição de um volume de outro composto na amostra, por exemplo, metanol, a fim de que, com o aumento do volume final da solução, tenhamos uma diminuição na concentração do composto principal (Glicerina).

Exemplo Prático

Após a reação de conversão de glicerina foi levado os produtos da reação (carbonato de glicerina) e os reagentes para serem analisados no GC-MS que é um equipamento muito sensível. Neste equipamento não podem ser inseridas amostras muito viscosas nem muito concentradas.

O que pode ser feito?

Para a diluição das amostras contendo glicerina foi adicionado metanol, um solvente que não reage com a glicerina, que após vários experimentos, o volume adequado de metanol foi de 10,80 mL para 0,20 mL de amostra. Foram necessárias duas diluições sucessivas. A figura abaixo representa melhor a diluição da amostra.



Assim após a diluição da amostra ela se tornou menos viscosa e pode ser inserida no equipamento.

A diluição auxilia no quesito de diminuir a viscosidade de uma amostra e

concentração do composto, no entanto, esta etapa pode estar associada a erros sistemáticos, que são erros relacionados ao analista. Por exemplo, o analista pode colocar um pouco a mais ou a menos da amostra e do solvente e essas diferenças de volume podem ocasionar variações no sinal emitido pelo GC-MS. Pelo GC-MS ser um equipamento específico para pequenos volumes, apresenta uma maior sensibilidade, assim, pequenas diferenças nos volumes injetados é detectado diferenças nos resultados. Assim, para compensar esses erros e garantir uma maior confiabilidade da análise, faz-se necessária a utilização de **padrões internos**.

Os **padrões internos** são compostos geralmente similares a substância de interesse, mas que não reagem com nenhum dos componentes existentes na matriz. No entanto, a escolha do melhor padrão interno para o sistema não é uma tarefa fácil, sendo necessário realizar um estudo sistemático para verificar qual é o melhor padrão interno é melhor para o sistema estudado e este método experimental se baseia na realização de diversas tentativas (RIBANI et al., 2004).

No entanto, a inserção de um padrão interno na amostra para análise de glicerina auxilia na obtenção de um melhor sinal, pois com a inserção da mesma quantidade de padrão interno, se houver algum desvio de análise este é detectado com facilidade. Com isso, em um experimento com o objetivo de analisar glicerina por GC-MS, foram testados 4 compostos diferentes: terc-butanol, tetraetilenoglicol, ciclohexanol e butanol. A Figura 8 mostra o cromatograma do sinal da glicerina contendo os 4 diferentes compostos.

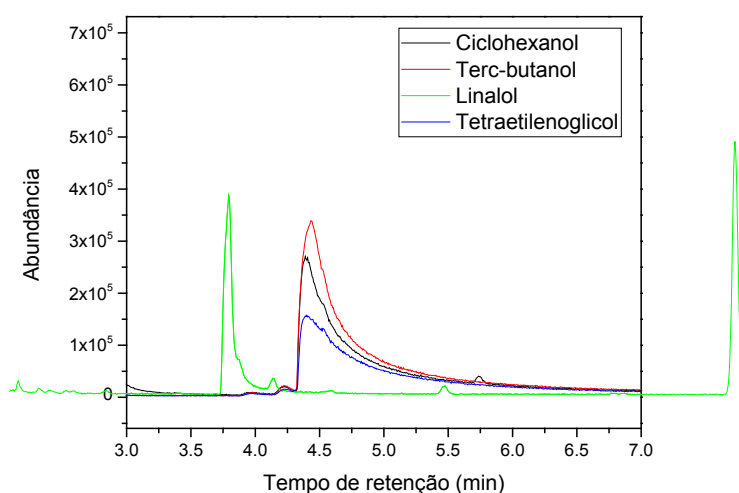


Figura 8 – Cromatograma dos sinais de glicerina com padrão interno junto a mistura

Na Figura 8, todos os sinais são de glicerina, e só possuem o padrão interno junto à mistura (Glicerina + Padrão Interno). Existem vários fatores para a escolha de um parâmetro interno, neste exemplo foi escolhido o melhor padrão interno pela melhor definição do pico da glicerina, ou seja, um pico mais fino. Baseado nos dados experimentais, verifica-se que o melhor padrão interno para a análise de glicerina é o linalol. Define-se, portanto, qual o método e o melhor padrão interno para análise

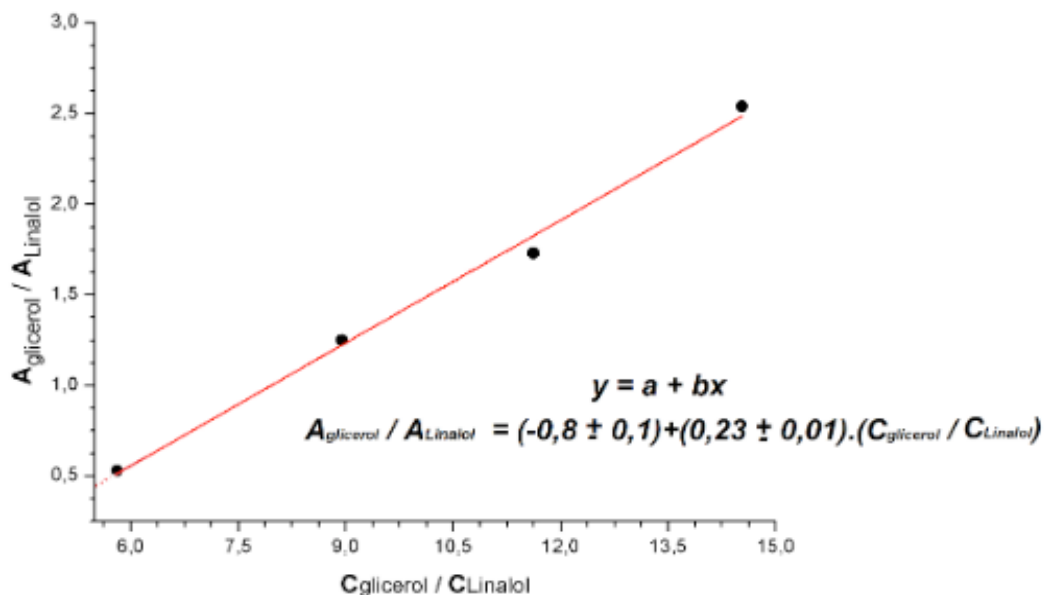
da glicerina, posteriormente, parte-se para a construção da curva de calibração, quantificação da glicerina e identificação do composto de interesse da reação, que neste caso, é o carbonato de glicerina.

Neste contexto, a curva de calibração utilizando padrão interno é de extrema importância, uma vez que ao utilizar métodos instrumentais, comumente é necessário calibrar os instrumentos de análise usando uma série de amostras padrões contendo o padrão interno e o analito de interesse em diferentes concentrações conhecidas (Tabela 1).

Concentração de Glicerina (mg mL ⁻¹)	Concentração Padrão interno (Linalol) (mg mL ⁻¹)	Área integrada Glicerina	Área integrada Linalol	$C_{\text{glicerol}} / C_{\text{Linalol}}$	$A_{\text{glicerina}} / A_{\text{Linalol}}$
100,88	8,68	8,50E+07	4,91E+07	11,62	1,73
50,44	8,68	8,20E+06	1,53E+07	5,81	0,53
77,66	8,68	1,96E+07	1,57E+07	8,95	1,25
126,1	8,68	1,64E+07	6,46E+06	14,53	2,54

Tabela 1 – Relação de concentração entre a Glicerina e Linalol e valores da área do cromatograma

Na Figura 9, é possível verificar o gráfico de concentração de glicerina e do linalol em função das áreas dos picos no cromatograma. Observa-se que dois procedimentos estatísticos foram aplicados para a análise da curva de calibração obtida. Por meio de uma dependência da relação das concentrações com as áreas do cromatograma é possível traçar uma curva e verificar se essa possui uma dependência linear. O valor de R, quanto mais próximo de ± 1 indica a probabilidade da curva ajustada aos pontos apresentar uma relação linear. Este valor de R é obtido por meio do método dos mínimos quadrados utilizado para estabelecer a melhor reta que passa pelos pontos experimentais. Baseado nesses dados, é possível obter uma equação que expressa a dependência da concentração da glicerina e da área do equipamento, Equação 1.



$$\frac{A_{glicerol}}{A_{Linalol}} = (-0,8 \pm 0,1) + (0,23 \pm 0,01) \cdot \frac{C_{glicerina}}{C_{Linalol}} \quad Eq. 1$$

Figura 9 – Representação da curva de calibração com os principais parâmetros.

Como já mencionado, a identificação de um composto por GC-MS, se dá por uma biblioteca existente no equipamento, e este compara o espectro de fragmentação da molécula com o contido no banco de dados do software (biblioteca). Assim, por meio do parâmetro “*Match*” que varia com valores na faixa de 100 a 1000, é possível indicar o quão parecido o padrão de fragmentação. Valores maiores que 750, indica maior similaridade e conseqüentemente, que o composto tem maior probabilidade de ser o que a biblioteca indica

No caso apresentado o “*match*” foi menor do que 750, o que causou dúvidas frente à identificação do produto. Sendo assim, foi necessária à utilização de outras técnicas para auxiliar na identificação do produto de interesse. Um exemplo de técnica que visa a identificação de compostos e pode ser usada para a identificação do carbonato de glicerina, como complemento ao GC-MS, é a espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN).

A técnica RMN permite a elucidação da estrutura da molécula a partir da detecção de núcleos como ^1H , ^{13}C , ^{15}N , ^{29}Si e ^{31}P . É uma técnica mais complexa e necessita de um estudo aprofundado para ser entendida. Trabalhos recentes na literatura, Franco, 2017, já utilizaram da técnica de RMN de ^{13}C para a identificação de carbonato de glicerina, observando que ocorreu a produção do composto desejado na reação de conversão de glicerina utilizando ureia e glicerina comercial como reagentes de partida. Assim, destaca-se que em muitos casos a caracterização por outras técnicas em conjunto com CG-MS faz-se necessária demonstrando que muitas das vezes pode ser necessária uma segunda técnica para confirmação de diferentes produtos das

reações.

Após o preparo das amostras e uma vez validado os métodos, tem-se então, a definição dos melhores parâmetros e da curva de calibração, e como esses dados, segue se para a etapa de análise das amostras obtidas das reações de transformação de glicerina a carbonato de glicerina. As amostras experimentais foram obtidas de coletas de alíquotas a cada tempo reacional estabelecido para verificar parâmetros importantes e iniciais de avaliação do catalisador que são conversão e seletividade dos produtos formados. Os cálculos de conversão de glicerina ($C_{\%}$), Equação 2, foram realizados utilizando a área do pico no cromatograma referente a glicerol posterior a reação ($A_{glicerol}$), uma vez que as áreas estão relacionadas diretamente a concentração pela Equação 2. Sendo que a seletividade de carbonato de glicerina ($S_{\%}$), Equação 3, foi determinada considerando a área de todos os produtos formados (A_T) em relação ao produto de interesse (A_{CG}), carbonato de glicerina.

$$C_{\%} = \frac{C_{inicial} - C_{final}}{C_{inicial}} \times 100 \quad Eq. 2; \quad S_{\%} = \frac{A_{CG}}{A_T} \times 100 \quad Eq. 3$$

Em que a diferença ($C_{inicial} - C_{final}$) representa a quantidade de glicerina convertida durante a reação. O rendimento ($R_{\%}$) de carbonato de glicerina é expresso em função da conversão e consequentemente da seletividade da reação e, portanto, a relação na Equação 4 é válida:

$$R_{\%} = \frac{C_{\%} \times S_{\%}}{100} \quad Eq. 4$$

Os gráficos obtidos após injetar as amostras no GC-MS para verificar como a glicerina e o carbonato de glicerina se comportaram com o passar do tempo estão indicados na Figura 10.

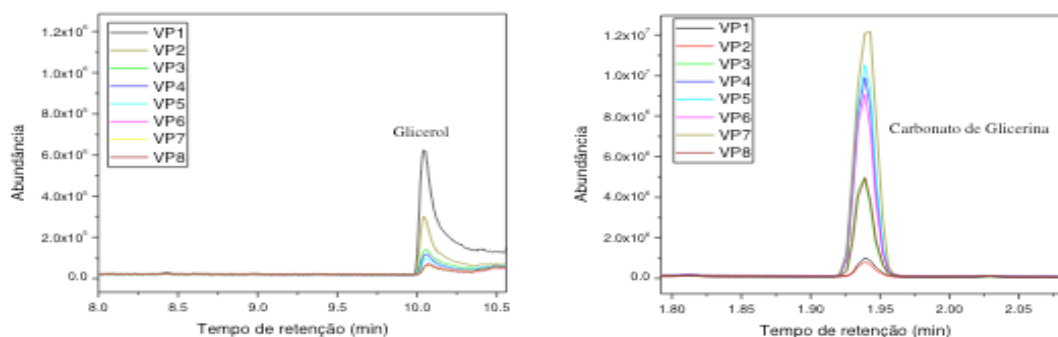


Figura 10 – Cromatogramas dos compostos glicerina e carbonato de glicerina retiradas a cada tempo reacional

A partir dos resultados é possível notar uma dependência das áreas com a concentração de glicerina e carbonato de glicerina, e consequentemente, aplicar os dados para a resolução de um uma matriz mais complexa que represente um problema

real. Neste sentido, Franco e colaboradores (2017), utilizando desses dados derivados da curva de calibração utilizando linalol como padrão interno, obtiveram valores de conversão para a reação de 72% e a seletividade qualitativa de 81%, para um tempo reacional de 4 h.

Diante todo o conteúdo abordado, o capítulo pode mostrar como a produção de produtos a partir de glicerina engloba várias áreas diferentes da Química. Apenas com uma situação real o aluno pode ter contato com grandes áreas da Química e conseguiu verificar a necessidade entre elas.

REFERÊNCIAS

ARESTA et al. **Valorization of bio-glycerol: New catalytic materials for the synthesis of glycerol carbonate via glycerolysis of urea.** Journal of Catalysis, Bari, v. 268, n. 1, p.106-114, nov. 2009.

BATTEN, S. R., N. R. CHAMPNESS, X.-M. CHEN, J. GARCIA-MARTINEZ, S. KITAGAWA, L. ÖHRSTRÖM, M. O'KEEFFE, M. PAIK SUHEJ. REEDIJK. **Terminology of metal-organic frameworks and coordination polymers,** Pure and Applied Chemistry. 85, 2013.

BRANCO et al. **Ressonância magnética nuclear de substâncias organofluoradas: um desafio no ensino de espectroscopia.** Química Nova, v. 38, n. 9, p. 1237-1246, 2015.

BRASIL. Ministério de Minas e Energia (Org.). **Percentual obrigatório de biodiesel passa para 10%.** 2018. Disponível em: <<http://www.mme.gov.br>>. Acesso em: 16 dez. 2018.

FRANCO et al. **Synthesis of glycerol carbonate over a 2D coordination polymer built with Nd³⁺ ions and organic ligands.** Dalton Transactions, Juiz de Fora, v. 47, n. 32, p.10976-10988, 2018. Royal Society of Chemistry (RSC).

HANEFELD, U.eL. Lefferts. **Catalysis: An Integrated Textbook for Students** Wiley, 2018.

LI, Jiabo; WANG, Tao. **Chemical equilibrium of glycerol carbonate synthesis from glycerol.** The Journal of Chemical Thermodynamics, Beijing, v. 43, n. 5, p.731-736, maio 2011.

LIU, J., L. CHEN, H. CUI, J. ZHANG, L. ZHANGEC.-Y. SU. **Applications of metal organic frameworks in heterogeneous supramolecular catalysis.** Chemical Society Reviews, v. 43, n. 16, p. 6011-6061, 2014.

MARCHETTI, J. M.; MIGUEL, V. U.; ERRAZU, A. F. **Possible methods for biodiesel production.** Renewable And Sustainable Energy Reviews, Bahia Blanca, v. 11, n. 6, p.1300-1311, ago. 2007.

TIMOFEEVA, M. V., PANCHENKO, V. N., HASAN, N. A. K., HANSAN, Z., PROSVIRIN, P. I., TSYBULYA, S. V., JHUNG, S. H. **Isostructural metal-carboxylates MIL-100(M) and MIL-53(M) (M: V, Al, Fe and Cr) as catalysts for condensation of glycerol with acetone.** Applied Catalysis A: General, v. 529, p. 167-174, 2017.

MOTA, J. A. C., SILVA, C. X. A., GONÇALVES, V. L. C. **Gliceroquímica: Novos produtos e processos a partir da glicerina de produção de biodiesel.** Química Nova, Rio de Janeiro, v. 32, n. 3, p. 639-648, mar. 2009.

PLASMAN, V.; CAULIER, T.; BOULOS, N. **Polyglycerol esters demonstrate superior antifogging properties for films.** Plastics, Additives and Compounding, v. 7, n. 2, p.30-33, mar. 2005.

RIBANI et al. **Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos.** Química Nova, Campinas,

v. 27, n. 5, p. 771-780, jun. 2004.

SHELDON, R. A.eH. Van Bekkum. **Fine Chemicals through Heterogeneous Catalysis** Wiley, 2008.

SKOOG et al. **Fundamentos de Química Analítica**. 8. ed. São Paulo: Thomson, 2006. 1026 p.
Tradução da 8a versão norte-americana.

TORRES et al. **Biodiesel: o combustível para o novo século**. Bahia Análise & Dados, Salvador, v. 16, n. 1, p. 89-95, jun. 2006.

ZHANG, G., Y. SHI, Y. WEI, Q. ZHANG, Y. ZHANG, K. CAIES. XIU. **Synthesis of a pair of homochiral manganese-based coordination polymers as stable catalyst for the selective oxidation of cis-cyclooctene**. Inorganic Chemistry Communications, v. 91, p. 81-84, 2018.

ZHEMING SUN, YAOQI LIU, JIANGBO CHEN, CHANGYU HUANG AND TAO TU. **Robust Iridium Coordination Polymers: Highly Selective, Efficient, and Recyclable Catalysts for Oxidative Conversion of Glycerol to Potassium Lactate with Dihydrogen Liberation**. ACS Catal. v. 5, p. 6573–6578, 2015.

COMPARAÇÃO DE MÉTODOS PARA DETERMINAÇÃO DE ÍONS CLORETOS EM AMOSTRAS DE LEITE PASTEURIZADO E UHT (“ULTRA HIGH TEMPERATURE”)

Roberta Pereira Matos

Instituto Federal do Norte de Minas Gerais –
campus Almenara

Almenara – Minas Gerais

Cassiano Lino dos Santos Costa

Centro de Desenvolvimento da Tecnologia
Nuclear

Belo Horizonte – Minas Gerais

RESUMO: Leite é um dos produtos mais importantes da agropecuária brasileira, desempenhando papel relevante no suprimento de alimentos e na geração de emprego e renda. O teor de cloreto (Cl) é um dos parâmetros de qualidade do produto, uma vez que tem relação com mastite subclínica, alimentação inadequada dos animais ou fraudes. Este trabalho objetiva utilizar conhecimentos de química para entender e comparar os métodos oficializados com o método condutimétrico proposto, para quantificação de Cl⁻ em leite. O método proposto apresentou maior confiabilidade, precisão de 1,47 e 1,50% para o leite pasteurizado e UHT, respectivamente; recuperações entre 87 a 99% para o leite pasteurizado e de 92 a 110% para UHT. O método oficial de Mohr é trabalhoso, demorado e mais suscetível a erros comparado ao condutimétrico. O método qualitativo é rápido e de fácil execução, mas os resultados nem sempre correspondem à faixa

de concentração indicada. Assim, o método condutimétrico mostrou-se como ótima opção para a determinação do teor de cloreto em leite. A realização desse tipo de análise em aulas de química é um recurso interessante, que pode contribuir para a formação de cidadãos mais críticos e bem informados, uma vez que aproxima conhecimentos de química aos fatos/situações do cotidiano.

PALAVRAS-CHAVE: Leite, Cloretos, Métodos Titulométricos, Ensino de Química.

ABSTRACT: Milk is one of the most important products in Brazilian agriculture, playing a relevant role in food supply and employment and income generation. Chloride content (Cl⁻) is one of the parameters of product quality, as it is related to subclinical mastitis, animals inadequate of or fraud. This work seeks to use chemical knowledge to understand and compare the official methods with the proposed conductimetric method, for Cl⁻ quantification in milk. The proposed method presented higher reliability, accuracy of 1.47 and 1.50% for pasteurized milk and UHT, respectively; recoveries ranging from 87 to 99% for pasteurized milk and from 92 to 110% for UHT. Mohr's official method is toilsome, time-consuming, and more susceptible to errors compared to the conductimetric. The qualitative method is fast and easy to perform, but the results do

not always correspond to the indicated concentration range. Thus, the conductimetric method was shown as an optimal option for the determination of chloride content in milk. The execution of this type of analysis in chemistry classes is an interesting resource that can contribute to the formation of more critical and well informed citizens, since it approaches chemistry knowledge to daily life facts / situations.

KEYWORDS: Milk, Chlorides, Titrimetric Methods, Chemistry Teaching.

1 | INTRODUÇÃO

Entende-se por leite o produto oriundo da ordenha completa e ininterrupta, em condições de higiene, de vacas sadias, bem alimentadas e descansadas (BRASIL, 2011). Segundo profissionais da área médica, tomar leite ajuda a melhorar o funcionamento do organismo e previne doenças como diabetes. Consumir leite também auxilia no combate à anemia e beneficia atletas, uma vez que o ingerindo após se exercitar pode ter efeitos positivos na regeneração e construção dos músculos, além de hidratar o corpo (CBQL, 2017).

O leite constitui um alimento básico na alimentação humana, especialmente para crianças, contribuindo com os nutrientes que essas requerem de maneira essencial para seu crescimento e desenvolvimento. É um dos alimentos considerados fonte de vitamina A, sendo muito apreciado e acessível à população, além de ser rico em proteínas e outros nutrientes. O leite é um dos produtos mais importantes da agropecuária brasileira e juntamente com seus derivados, desempenha papel relevante no suprimento de alimentos e na geração de emprego e renda para a população (SOARES, 2008).

A qualidade do leite é muito importante para as indústrias e produtores, tendo em vista sua grande influência nos hábitos de consumo e na produção de derivados. Por isso, é necessário conhecer alguns conceitos sobre a qualidade do leite, referentes à composição e condição higiênico-sanitária. Ao levar a sua matéria-prima a um centro processador ou industrial, o produtor tem o seu leite submetido a testes de avaliação, para verificar a sua qualidade. Análises são efetuadas, conforme as normas vigentes, visando garantir produtos com o menor risco possível à população (EMBRAPA, 2017).

Neste contexto, a garantia da qualidade do leite torna-se imprescindível na cadeia do agronegócio. A partir do ano de 1996, na Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA) – Gado de Leite, por iniciativa do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA), Comunidade Científica e Acadêmica, Setores Produtivo e Industrial de leite, deram início às discussões do Programa Nacional de Melhoria da Qualidade do Leite (PNQL), que teria a missão de promover a melhoria da qualidade do leite e garantir a segurança alimentar da população, assim como agregar valor aos produtos lácteos, evitar perdas e aumentar a competitividade em novos mercados. Um dos princípios do PNQL é a fiscalização para assegurar o atendimento a novos parâmetros de qualidade do leite. Essa fiscalização deve seguir

a atual Instrução Normativa N° 77, de 26 de novembro de 2018 (BRASIL, 2018).

A partir de uma iniciativa conjunta da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), do Departamento de Proteção e Defesa do Consumidor (DPDC), do Ministério da Justiça e do MAPA, integraram-se ações dos órgãos envolvidos no controle de alimentos e fortaleceram-se as medidas de prevenção e combate aos desvios de qualidade, incluindo irregularidades e fraudes (CQUALI, 2017).

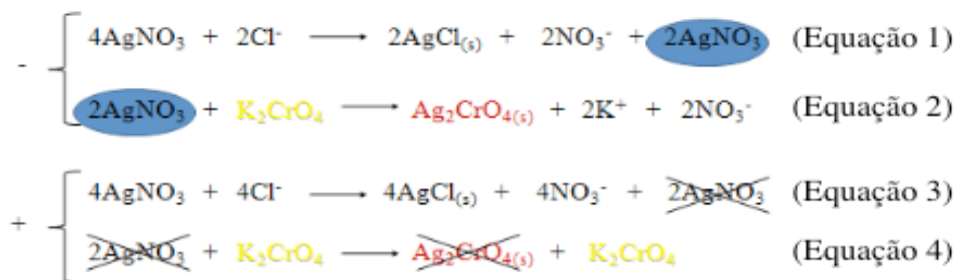
O monitoramento da qualidade do leite exposto ao consumo é realizado periodicamente e consiste em coletar amostras para realização de ensaios laboratoriais de parâmetros que indicam a qualidade do produto (FUNED, 2010). Dentre os parâmetros de qualidade do leite podemos citar, por exemplo, o teor de cloreto (Cl^-). Os íons Cl^- são transportados para o leite pelas células da glândula mamária a partir do sangue em condições normais. Porém, teor alto deste ânion indica algum problema. Teores de Cl^- acima do valor indicado tem relação com mastite subclínica ou alimentação inadequada dos animais (ADKINS & MIDDLETON, 2018). O teor de cloreto pode, ainda, evidenciar a ocorrência de fraudes por adição de sal e/ou água, além de poder descaracteriza o leite deixando-o com sabor salino (COOPER, 2017).

A mastite, ou mamite, é uma inflamação da glândula mamária que na maioria dos casos, é resultante da invasão de microrganismos patogênicos através do canal da mama do animal. Esta inflamação pode aumentar o transporte de cloreto para o leite, por esse motivo, se houver ocorrência de elevados teores de cloreto o melhor é procurar um médico-veterinário para iniciar uma investigação das possíveis causas do problema (COOPER, 2017).

A Instrução Normativa do MAPA N° 68, de 12 de dezembro de 2006, que foi recentemente revogada pela Instrução Normativa N° 30, de 26 de junho de 2018, oficializa os métodos analíticos físico-químicos para controle de leite e produtos lácteos. Essa legislação indica três métodos para determinação do teor de cloreto: método qualitativo, método quantitativo de Mohr e o método quantitativo potenciométrico (BRASIL, 2006). Os métodos quantitativos proporcionam resultados numéricos relacionados à quantidade do componente na amostra, enquanto que o método qualitativo gera informações sobre a identidade das espécies.

Neste último caso, não há interesse na quantidade exata de cloreto na amostra, mas apenas na sua presença ou ausência, ou se está ou não acima do teor permitido pela legislação. Estudos envolvendo análise qualitativa são importantes porque são utilizadas para separar e identificar as espécies químicas de maneira barata e rápida.

A determinação do teor de cloreto pelo método qualitativo fundamenta-se na reação de precipitação do nitrato de prata (AgNO_3) com os íons cloretos (Cl^-) em presença de cromato de potássio (K_2CrO_4) como indicador, de acordo com as seguintes equações químicas (BRASIL, 2006):



$$S_{\text{AgCl}} = 1,35 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$S_{\text{Ag}_2\text{CrO}_4} = 6,69 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$$

A primeira substância que precipita é o cloreto de prata (AgCl) por ter solubilidade (S) menor que o cromato de potássio (Ag₂CrO₄). Se ocorrer a reação indicada pela equação 2, o teste apresentará coloração alaranjada porque houve precipitação do cromato de potássio (Ag₂CrO₄). Isto evidencia a ocorrência de teor de cloreto dentro do limite aceitável, pois o excesso de nitrato de prata (AgNO₃), formado de acordo com a equação 1, reagiu com cromato de potássio (K₂CrO₄) formando um precipitado vermelho em um meio de coloração amarela resultando na coloração alaranjada, teste negativo. Caso contrário, se o teor de cloreto estiver acima do permitido, de acordo com as equações 3 e 4, não haverá nitrato de prata (AgNO₃) disponível para reagir com o cromato de potássio (K₂CrO₄) e, portanto, o meio continuará amarelo indicando resultado positivo (SKOOG, 2006).

O método quantitativo de Mohr para determinação de cloreto consiste na prática de titulações volumétricas que são amplamente utilizadas em química analítica para determinar ácidos, bases, oxidantes, redutores, íons metálicos, proteínas e muitas outras espécies (SKOOG, 2006).

O ponto de equivalência da reação também pode ser observado pela resposta de um instrumento durante a titulação (BRASIL, 2006). Neste caso, o procedimento não é simples, nem barato e tão pouco rápido como o qualitativo. As várias etapas que o compõe também o tornam mais passível de erros. Porém, os teores de cloreto são numericamente mensuráveis tornando os resultados mais plausíveis em tomadas de decisões.

Através da titulação potenciométrica o potencial de um eletrodo indicador é medido em função do volume do titulante. Obtêm-se um gráfico semelhante ao mostrado na Figura 1, onde pode ser estimado visualmente o ponto de inflexão na porção mais vertical da curva indicando-o como ponto de equivalência (SKOOG, 2006).

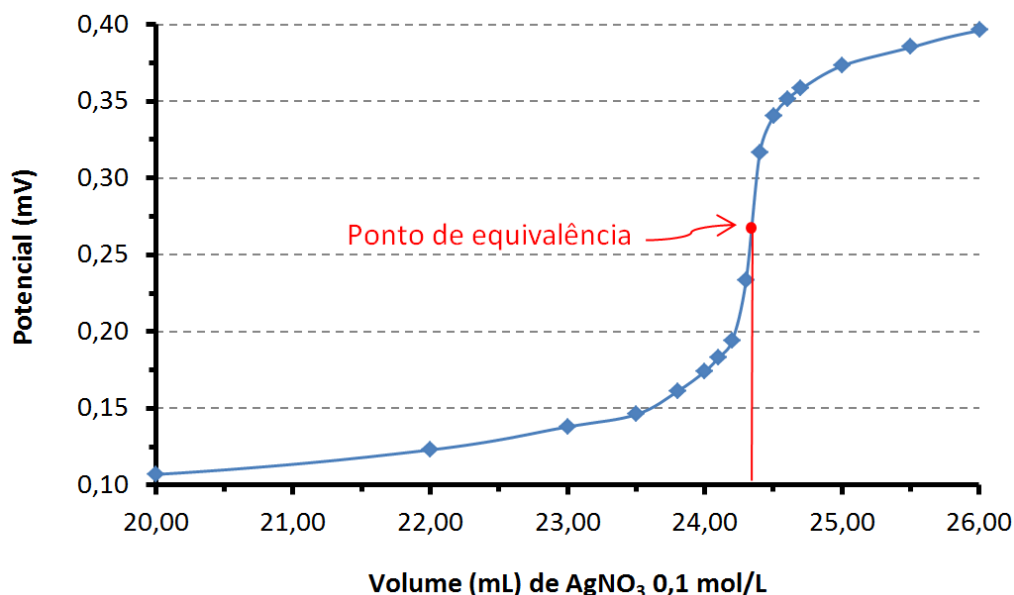
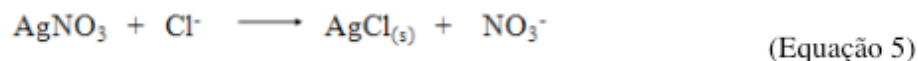


Figura 1. Gráfico típico da titulação potenciométrica de cloreto.

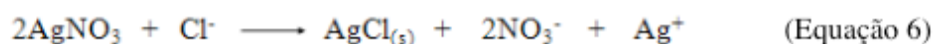
Em geral, através de métodos instrumentais os dados obtidos são mais confiáveis que aqueles gerados por titulações que empregam indicadores químicos. O método potenciométrico necessita de amostra preparada, isto traz os mesmos problemas descritos para o método quantitativo por Mohr dando a este método instrumental a desvantagem de consumir mais tempo que aquele envolvendo indicador. Com isso, o método potenciométrico não é utilizado dando lugar ao método clássico de titulação (SKOOG, 2006; BRASIL, 2006).

Sabendo-se que o íon cloreto é um condutor de corrente elétrica e que sua concentração na amostra está dentro da faixa indicada para a titulação condutimétrica, este método instrumental torna-se alternativo, pois é mais barato, rápido e simples para se medir a concentração de cloreto, baseando-se na condutividade eletrolítica deste íon. Esta propriedade refere-se à medida da capacidade de transporte de corrente elétrica de uma solução sob a influência de um campo elétrico (BARBEIRA, 2006).

A equação 5 mostra que, quando o cloreto reage com nitrato de prata, diminuindo sua concentração na forma de íon, forma-se um composto sólido e libera-se o íon nitrato que possui menor condutância específica (λ), dada em Siemens (S), que o cloreto e dessa forma a solução torna-se levemente menos condutora (Ver Figura 2, curva antes do ponto de equivalência à esquerda). Após o ponto de equivalência a solução tem um aumento de condutância substancial devido ao excesso do titulante na solução, isto é representado pela equação 6 e Figura 2, curva após o ponto de equivalência à direita (SKOOG, 2006).



$$\lambda^\circ_{\text{Cl}^-} = 76,4 \text{ S} \longrightarrow \lambda^\circ_{\text{NO}_3^-} = 71,5 \text{ S}$$



$$\lambda^\circ_{\text{Cl}^-} = 76,4 \text{ S} \longrightarrow \lambda^\circ_{\text{NO}_3^-} = 2 \times 71,5 \text{ S} + \lambda^\circ_{\text{Ag}^+} = 61,9 \text{ S}$$

Assim, a titulação condutimétrica é uma técnica baseada em medidas de condutividade de uma solução após cada adição da solução titulante. A Figura 2 mostra que o ponto de equivalência é assinalado por uma descontinuidade na curva de condutividade em função do volume do titulante (FORTES, 2002).

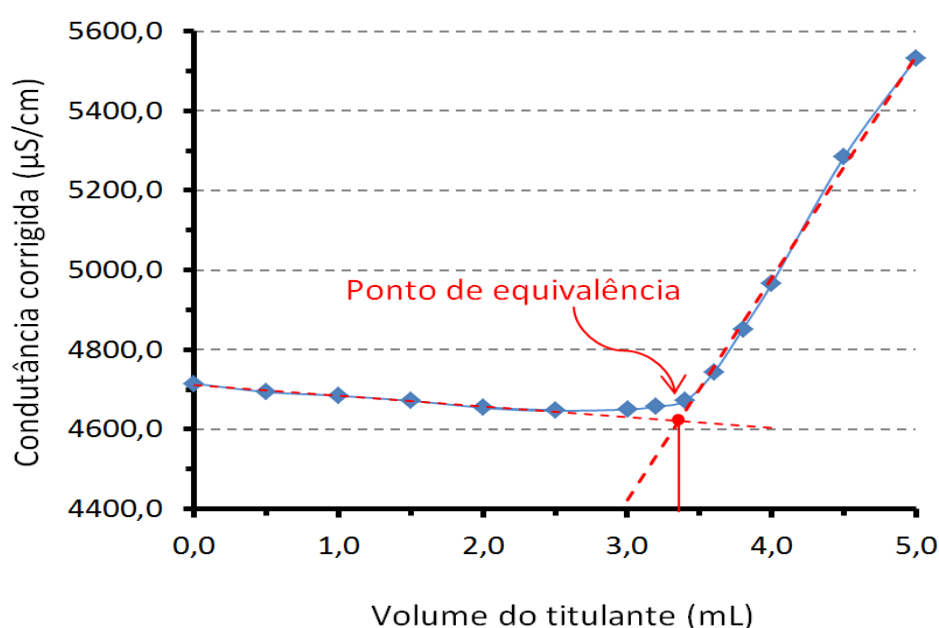


Figura 2. Determinação do ponto de equivalência pela titulação condutimétrica.

Para que os efeitos de diluição causados pela adição do titulante não sejam refletidos na curva de titulação, é recomendável que a concentração do reagente titulante seja cerca de 10 a 20 vezes superior à concentração da amostra. O efeito de diluição pode ser corrigido multiplicando a condutividade medida (k_{med}) pelo fator de diluição (BARBEIRA, 2006):

$$k_{corrigida} = \frac{k_{med} \cdot (V_i + V_t)}{V_i}$$

Onde:

V_i = volume da solução original (inicial)

V_t = volume total da solução titulante adicionado

Considerando a importância dessas análises de Cl^- para o controle da qualidade do leite, o presente trabalho tem como finalidade comparar os métodos qualitativo e quantitativo de Mohr, oficializados pela Instrução Normativa do MAPA, com um método proposto por titulação condutimétrica, para determinação de cloretos em amostras de leite.

2 | PARTE EXPERIMENTAL

Amostras

Foram utilizadas duas amostras de leite, uma de leite pasteurizado e outra UHT, obtidas no comércio da cidade de Belo Horizonte, Minas Gerais. As amostras foram fortificadas com solução padrão de Cl^- nas concentrações de 0,00; 0,02; 0,05; 0,07; 0,09; 0,12% (m/m); com triplicatas independentes em cada nível, totalizando 36 subamostras. Posteriormente estas subamostras foram submetidas à análise pelos três métodos.

Reagentes e Soluções

Utilizou-se para o preparo de soluções, produtos químicos de grau analítico e água obtida de um sistema Milli-Q. Cloreto de sódio (NaCl) P.A. e nitrato de prata (AgNO_3) P.A., Solução de cromato de potássio (K_2CrO_4) a 5% (m/v) e água oxigenada 30 volumes. A solução titulante de AgNO_3 0,1 e 0,6 mol/L foram padronizadas em triplicata, obtendo-se um fator de correção para corrigir a concentração teórica desejável no valor da concentração real obtida (SKOOG, 2006).

Aparatos

Pipetas graduadas de 1, 5 e 10 mL, Tubo de ensaio de 20 x 200 mm, microespátula, pinça metálica, balança analítica, mufla, placa aquecedora, bico de bunsen, dessecador, béquer de 100 e 250 mL, Bureta de 10 mL (com divisão de escala 1/10), erlenmeyer de 125 mL, pipetas graduadas de 1 e 5 mL, proveta de 50 mL, cadinho de porcelana, condutímetro Digimed modelo DM-32 com célula de condutividade (DMC-010M) de constante igual a 1 cm^{-1} , agitador magnético, barra magnética e bastão de vidro.

METODOLOGIAS

1- Método Qualitativo de determinação de Cloretos

Em tubo de ensaio colocou-se 10,0 mL de leite, adicionou-se 0,5 mL de solução de cromato de potássio a 5% (m/v), 4,5 mL de solução de nitrato de prata 0,1 mol/L e agitou-se o sistema, conforme ilustrado na Figura 3. Observou-se a cor da solução e verificou-se a presença ou ausência de precipitado.

O resultado positivo apresenta coloração amarela que indica a presença de

cloretos em quantidades superiores à faixa aceitável (0,08 a 0,10%). O resultado negativo apresenta uma coloração laranja.

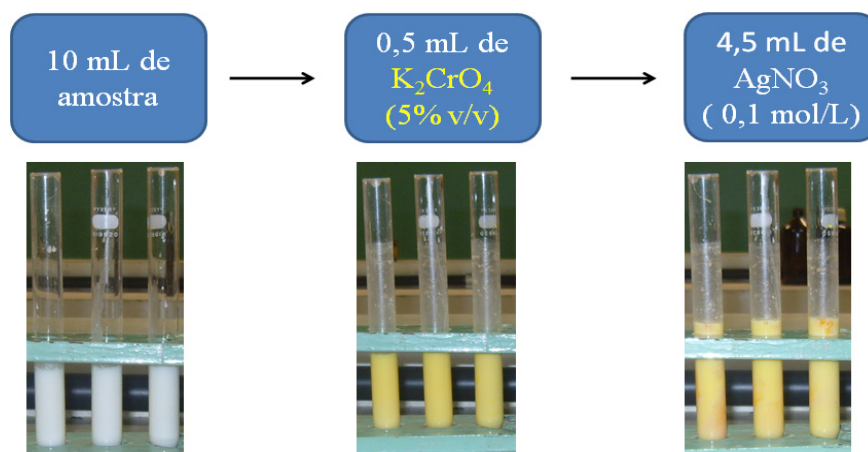


Figura 3. Esquema do método qualitativo de determinação de cloretos em Leite.

2- Método Quantitativo de Mohr para determinação de Cloretos

Em triplicata, tarou-se o cadinho de porcelana aquecendo-o em forno mufla a $550^{\circ}C$ durante 30 minutos. Em seguida deixou-se esfriar em dessecador. Pesou-se cerca de 5,0 g da amostra homogeneizada diretamente no cadinho utilizando uma balança analítica e secou-se a amostra em placa aquecedora.

Posteriormente, levou-se o conjunto ao bico de Bunsen até a carbonização completa e em seguida ao forno mufla a $550^{\circ}C$ no máximo, para evitar perda de cloretos. As amostras foram incineradas por 3 horas e colocadas em dessecador para esfriar. Não havendo clareamento das cinzas, adicionou-se de 2 a 3 gotas de água oxigenada, secando em placa aquecedora. Novamente, o cadinho foi levado ao forno mufla por tempo suficiente para clareamento das cinzas, que foi de aproximadamente 1 hora. Esfriaram-se as amostras em dessecador.

O resíduo foi transferido para erlenmeyer de 125 mL, utilizando cerca de 50 mL de água purificada morna. Adicionou-se 1,0 mL de solução de cromato de potássio (K_2CrO_4) a 5 % (m/v) e titulou-se com solução padronizada de nitrato de prata ($AgNO_3$) 0,1 mol/L, até coloração vermelho tijolo, conforme o esquema da Figura 4. O volume gasto foi registrado e com base na equação química balanceada (cálculos estequiométricos) fez-se o cálculo do teor de cloreto.

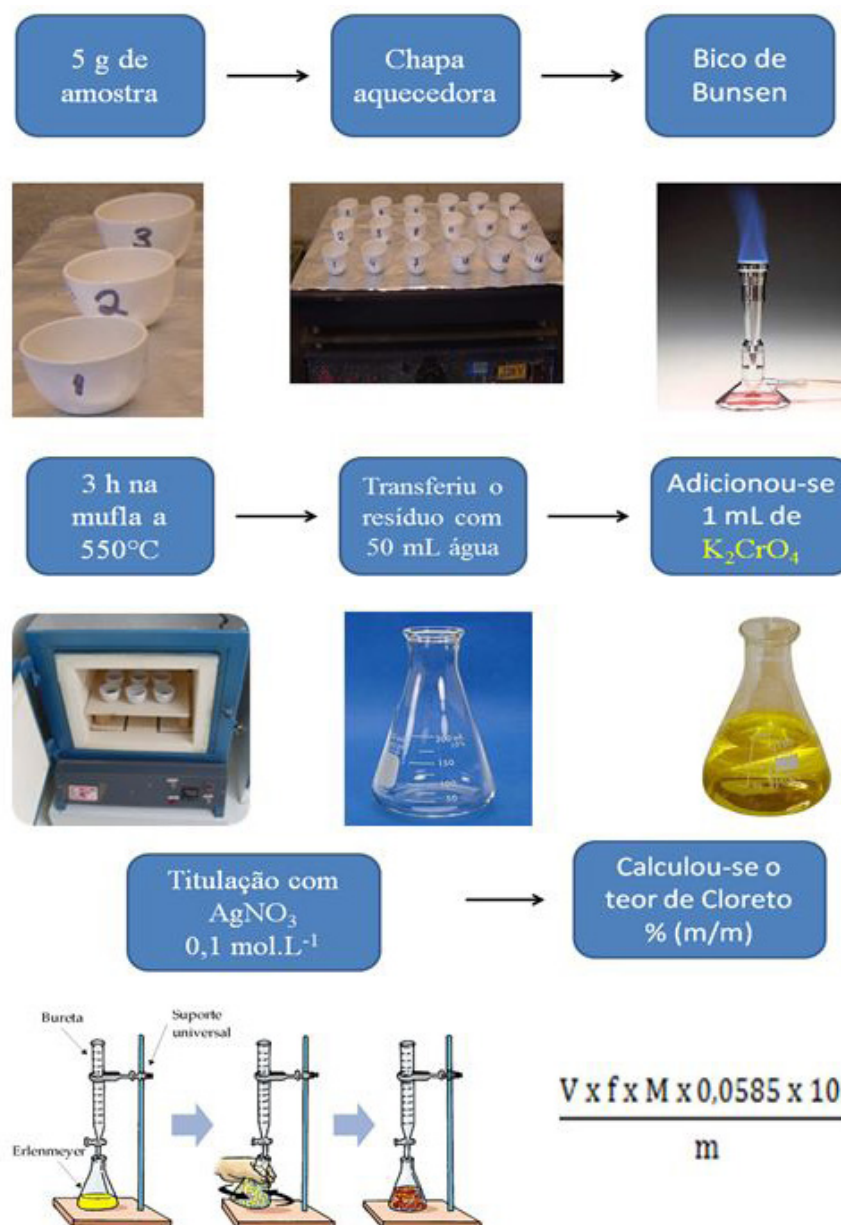


Figura 4. Esquema do método de Mohr para determinação de cloretos em Leite.

3- Método Quantitativo por Titulação Condutimétrica

Em triplicata, pesou-se cerca de 50 g de amostra em um béquer de 100 mL e acrescentou-se um bastão magnético. Montou-se a titulação colocando o béquer sobre o agitador e a célula condutométrica imersa na amostra. Ligou-se o agitador e a condutância inicial foi anotada após estabilização.

Procedeu-se a titulação adicionando incrementos de 0,5 mL do titulante nitrato de prata ($AgNO_3$ a 0,6 mol/L), anotando para cada volume adicionado a condutância da amostra após estabilização. Traçou-se o gráfico da condutância corrigida versus volume do titulante determinando as equações das retas antes e após a inflexão. Calculou-se o volume do ponto de equivalência e posteriormente o teor de cloreto com base na estequiometria da reação. A Figura 5 mostra um esquema desse método.



Figura 5. Esquema do método condutimétrico para determinação de cloretos em Leite.

3 | RESULTADO E DISCUSSÃO

Os resultados dos desempenhos dos três métodos utilizados na determinação do teor de cloreto nas amostras de leite pasteurizado e UHT fortificadas com NaCl encontram-se nas Tabelas 1 e 2.

Na análise qualitativa verificou-se que o método é rápido, de fácil execução, mas de difícil percepção. Os resultados são duvidosos, pois, a coloração apresentada nem sempre corresponde à faixa de concentração indicada.

As amostras de leite UHT fortificadas possuíam valor de concentração total de cloreto na faixa correspondente à coloração amarela (Figura 6b), no entanto, o ponto de menor concentração, que é da amostra com teor natural de cloreto, não apresentou coloração amarela sendo, portanto, um resultado duvidoso quanto ao uso deste procedimento para avaliação do teor de cloreto no leite. No caso do leite pasteurizado, o segundo ponto de concentração menor também não apresentou coloração amarela, indicando conter o teor próximo ao que correspondente à interface entre o resultado positivo e negativo, uma vez que o terceiro nível de concentração indicou resultado positivo.

Adição de Cl ⁻ % (m/m)	Método Qualitativo	Método Quantitativo de Mohr		Método Quantitativo Condutimétrico	
		Coefficiente de variação (CV%)	Recuperação (%)	Coefficiente de variação (CV%)	Recuperação (%)
0,00	Negativo	1,14	-	0,26	-
0,02	Negativo	1,74	69,13	1,19	86,63
0,05	Positivo	1,40	71,94	1,19	91,53
0,07	Positivo	2,20	74,23	0,90	95,90
0,09	Positivo	2,07	78,53	1,47	99,10
0,12	Positivo	2,31	81,40	0,39	97,63

Tabela 1. Desempenho dos métodos utilizados na determinação do teor de cloreto na amostra de leite pasteurizado fortificada com solução padrão de Cl⁻.

Adição de Cl ⁻ % (m/m)	Método Qualitativo	Método Quantitativo de Mohr		Método Quantitativo Condutimétrico	
		Coefficiente de variação (CV%)	Recuperação (%)	Coefficiente de variação (CV%)	Recuperação (%)
0,00	Negativo	2,65	-	1,50	-
0,02	Positivo	2,13	81,76	0,42	91,69
0,05	Positivo	3,09	78,14	1,26	103,53
0,07	Positivo	0,73	82,14	1,08	109,13
0,09	Positivo	0,50	85,26	0,77	110,20
0,12	Positivo	0,63	91,49	0,95	110,13

Tabela 2. Desempenho dos métodos na determinação do teor de cloreto na amostra de leite UHT fortificada com solução padrão de Cl⁻.

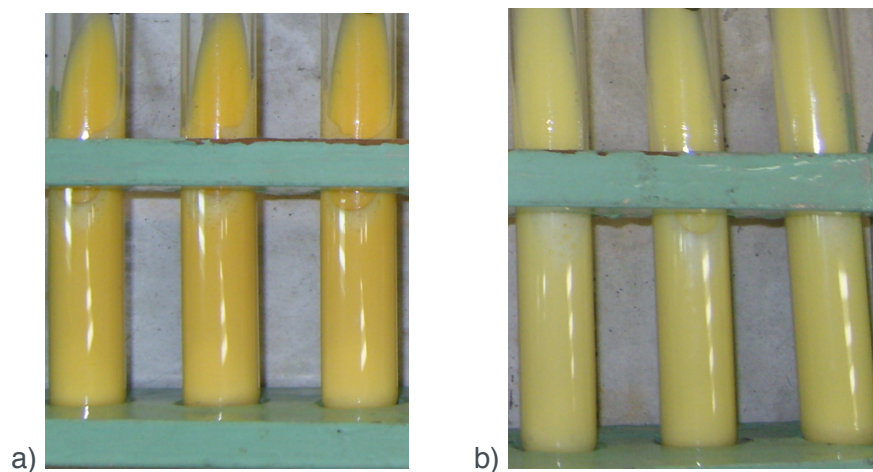


Figura 6. Resultado das análises qualitativas: a) negativo [Cl⁻ < 0,1 % (m/m)], cor laranja; b) positivo [Cl⁻ > 0,1 % (m/m)], cor amarela.

O método quantitativo de Mohr apresentou recuperação da quantidade de padrão de cloreto adicionado na amostra na faixa de 69,1 a 81,4% para o leite pasteurizado e de 81,8 a 91,5% para o leite UHT. Por esse método o teor na amostra foi de 0,109 % (m/m) de Cl⁻ no leite UHT e 0,105 % (m/m) de Cl⁻ no pasteurizado, que estão acima do permitido. O coeficiente angular da equação da reta da adição de padrão apresentou diferença próxima a 11% para estes dois tipos de leite, isto indica que as duas matrizes são bem próximas. O maior coeficiente de variação foi de 3,09% para o leite UHT e de 2,31% para o pasteurizado.

O método condutimétrico foi mais rápido e de fácil execução. O uso deste método minimiza os erros causados pelo operador, pois, o ponto de equivalência é determinado não pela visualização de cor do indicador e sim pelo intercepto das retas resultantes da condutância corrigida versus o volume do titulante adicionado (Figura 2). Sendo assim, na titulação condutimétrica o volume final da titulação é determinado utilizando várias observações sobre o mensurando, ao contrário do método de Mohr.

Utilizando-se este método alternativo, obteve-se recuperação da quantidade de padrão de cloreto adicionado na amostra na faixa de 86,6 a 99,1% para o leite

pasteurizado e de 92 a 110% para o leite UHT que são melhores que o obtido no método clássico. O teor de cloreto obtido nas amostras foi de 0,122% (m/m) no leite UHT e 0,117% (m/m) no leite pasteurizado, que estão acima do permitido, e cerca de 12% maiores que os valores obtidos pelo método de Mohr. Isto é coerente já que o método instrumental possui maior recuperação.

Os coeficientes angulares das equações da reta da adição de padrão apresentaram diferença próxima a 13% para estes dois tipos de leite, isto indica que as duas matrizes são bem próximas. As inclinações das retas de adição de padrão, obtidas pelo método instrumental, foram mais próximas do valor esperado de 1 em comparação ao método quantitativo de Mohr, isto é um indício que a titulação condutimétrica apresenta menor efeito de matriz.

O maior coeficiente de variação foi de 1,50% para o leite UHT e de 1,47% para o pasteurizado. O método alternativo apresenta maior exatidão e precisão para determinar cloreto em leite visto os melhores resultados de recuperação e de coeficiente de variação que este método apresentou.

Vale ressaltar que este estudo apresentou a comparação de métodos que fazem parte dos conteúdos ministrados nas aulas de química. Assim, pode-se sugerir a realização desse tipo de pesquisa de controle de qualidade de alimentos em aulas práticas de química. A prática pode ser um recurso interessante para facilitar o processo de ensino-aprendizagem, tornando as aulas mais atrativas uma vez que o conteúdo envolve fatos/situações do cotidiano. A partir dessas práticas de pesquisa, os discentes podem perceber a importância socioeconômica da química, e o docente poderá despertar um sentimento de pesquisador no discente, e proporcionar a formação de cidadãos mais críticos, que buscam novos conhecimentos, procedimentos e soluções para diversos problemas do dia a dia.

4 | CONSIDERAÇÕES FINAIS

Entre os métodos indicados pela legislação, o método qualitativo é rápido e de fácil execução, mas de difícil percepção podendo levar a erros nos resultados. O método quantitativo de Mohr é mais trabalhoso, demorado e mais passível de erros devido às várias etapas que o compõe. Este método apresentou maior efeito de matriz, menor precisão e resultados de concentração abaixo do valor real, visto o baixo valor de recuperação. O método proposto, a titulação condutimétrica, apresentou maior grau de confiabilidade, pois, os resultados de concentração obtidos se mostraram com baixo coeficiente de variação, recuperação próxima de 100% e com menor efeito de matriz, tornando-se uma ótima indicação para ser utilizado na determinação do teor de cloreto em amostras de leite em análises de rotina para controle de qualidade. Além disso, pode ser incluído nos roteiros das aulas práticas de química como método alternativo e/ou complementar, contribuindo, assim, para a contextualização do ensino de química.

REFERÊNCIAS

ADKINS, P. R. F.; MIDDLETON, J. R. Methods for Diagnosing Mastitis. **Veterinary Clinics of North America: Food Animal Practice**, v. 34, n. 3, p. 479–491, 1 nov. 2018.

BARBEIRA, P. J. S. **Química analítica instrumental F - Roteiros para as aulas práticas**, UFMG/ICEX/DQ, Belo Horizonte - MG, 2006, 48p.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Instrução Normativa nº 68, de 12 de dezembro de 2006**. Oficializa os Métodos Analíticos Oficiais Físico-Químicos, para Controle de Leite e Produtos Lácteos, em conformidade com o anexo desta Instrução Normativa, determinando que sejam utilizados nos Laboratórios Nacionais Agropecuários. Diário Oficial da União, Brasília, DF, 14 dez. 2006.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Instrução Normativa nº 62, de 29 de dezembro de 2011**. Regulamento técnico de produção, identidade e qualidade do leite tipo A, regulamento técnico de identidade e qualidade de leite cru refrigerado, regulamento técnico de identidade e qualidade de leite pasteurizado e o regulamento técnico da coleta de leite cru refrigerado e seu transporte a granel. Diário Oficial da União, 30 dez. 2011. Seção 1.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Instrução Normativa nº 77, de 26 de novembro de 2018**. Estabelece os critérios e procedimentos para a produção, acondicionamento, conservação, transporte, seleção e recepção do leite cru em estabelecimentos registrados no serviço de inspeção oficial, na forma desta Instrução Normativa e do seu Anexo. Diário oficial da União, Brasília, DF, 30 nov. 2018. Seção 1.

CBQL. Conselho Brasileiro de Qualidade do Leite. **Consumo do Leite**. Disponível em: <<http://www.cbql.com.br/consumo-leite.php>>. Acesso em: 27 de fevereiro de 2017.

COOPER. Cooperativa de Laticínios de São José dos Campos. **Leite Cooper: sinônimo de qualidade**. Disponível em: <http://www.empresasvale.com.br/publish/pub.bak/ori_mar05.htm>. Acesso em: 27 de fevereiro de 2017.

CQUALI - Centro Integrado de Monitoramento da Qualidade dos Alimentos. **O que é o CQuali Leite?** Disponível em: <http://www.cquali.gov.br>. Acesso em: 27 de fevereiro de 2017.

EMBRAPA. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. **Criação de Gado Leiteiro na Zona Bragantina – Qualidade do Leite**. Disponível em: <<http://sistemasdeproducao.cnptia.embrapa.br/FontesHTML/Leite/GadoLeiteiroZonaBragantina/paginas/qualidade.htm>>. Acesso em: 27 de fevereiro de 2017.

FORTES, I. C. P.; DORABELLA, L. M. P. **Análise Instrumental**, Roteiros de Aulas Práticas, UFMG/ICEX/DQ, Belo Horizonte - MG, 2002, 54p.

FUNED - FUNDAÇÃO EZEQUIEL DIAS - **Manual de Coleta de Amostras**. Belo Horizonte, MG, 14 de março 2018. Rev. 03. 58p.

SOARES, Fernanda Barros; SOUSA, Juliana Morais de; DIMENSTEIN, Roberto. Avaliação da concentração de retinol em leite UHT (“Ultra High Temperature”) comercializado em Natal, Rio Grande do Norte. **Química Nova**, São Paulo, v. 31, n. 2, 2008.

SKOOG, Douglas A.; WEST, Donald M.; HOLLER, F. James; CROUCH, Satanley R. **Fundamentos de Química Analítica**, Tradução da 8ª Edição Norte-Americana por Marco Tadeu Grassi, Editora Thomson Learning, São Paulo-SP, 2006, 999p.

ESTUDO SOBRE A OCORRÊNCIA DE *BLOWOUT* EM TAMPAS DE LATAS DE BEBIDAS CARBONATADAS

Gabriely Fernanda Bataier

Instituto Federal de São Paulo (IFSP)
Licenciatura em Química
Capivari – São Paulo

Beatriz Maria Curtio Soares

Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP)
Engenharia de Alimentos e Doutora em Tecnologia
de Alimentos
Pesquisadora do ITAL/CETEA
Campinas – São Paulo

Sílvia Tondella Dantas

Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP)
Engenharia de Alimentos e Doutora em Tecnologia
de Alimentos
Pesquisadora do ITAL/CETEA
Campinas – São Paulo

RESUMO: Latas de bebidas carbonatadas produzidas a partir de chapas de alumínio pelo processo DWI – *drawn and wall ironing* apresentam leveza, flexibilidade, possibilidade de fechamento com tampas de fácil abertura, ótima aparência, entre outras vantagens. Porém, possuem também características críticas que podem levar à perda do produto, como resistência limitada a alimentos ácidos e à exposição a altas temperaturas na presença de agentes agressivos ao material. Nessas latas há o risco de abertura espontânea da

escotilha da tampa de alumínio, fenômeno conhecido como *Blowout*, resultante do rompimento do semicorte da tampa. O processo de *blowout* pode acontecer em decorrência de diversos fatores, como: desenvolvimento de corrosão, medida e integridade da espessura residual do semicorte, pressão interna do produto e condições de temperatura no transporte e distribuição. Íons cloreto e cobre, eventualmente presentes na superfície externa das tampas, agem como aceleradores deste processo, levando à abertura precipitada das tampas. Este projeto teve por objetivo estudar a resistência à ocorrência de *blowout* de tampas de alumínio, provocado intencionalmente por meio do contato constante da região do semicorte com soluções de íons cloreto e cobre em diferentes concentrações e submetidas a condicionamentos em temperatura e umidade relativa elevada (35°C / 90% UR), intercalando com temperaturas mais baixas (ambiente e 4°C). Foram analisados variados teores de carbonatação e tampas com características distintas. Os resultados confirmaram que a variação na temperatura de estocagem, o teor de carbonatação e a exposição a íons cobre na concentração de 200 $\mu\text{g.L}^{-1}$ e cloreto de 100 mg.L^{-1} são fatores propícios para ocorrer *blowout*.

PALAVRAS-CHAVE: bebidas carbonatadas, alumínio, corrosão, *blowout*, semicorte.

ABSTRACT: Carbonated beverage cans produced from aluminum sheets through the DWI - drawn and wall ironing process provide lightness, flexibility, closure with easy - to - open lids, great appearance, among other advantages. However, they also have critical characteristics that can lead to product loss, such as limited resistance to acidic foods and exposure to high temperatures in the presence of aggressive agents to the material. In these cans there is a risk of spontaneous opening of the aluminum end, a phenomenon known as blowout, resulting from the rupture of the cover score line. The Blowout process can occur due to several factors, such as the development of corrosion, the measurement and integrity of the residual thickness of the semi-cut, the internal pressure of the product and the temperature conditions in the transportation and distribution. Chloride and copper ions, optionally present on the outer surface of the caps, act as accelerators of this process, leading to the precipitous opening of the double seamed ends. The objective of this project was to study the resistance to blowout of aluminum lids, caused intentionally by means of the constant contact of the score line region with solutions of chloride and copper ions in different concentrations and subjected to conditioning in temperature and high relative humidity (35 °C/90% RH), intercalating with lower temperatures (ambient and 4 °C). Various carbonation levels and two lids with different characteristics were analyzed. The results confirmed that the variation in storage temperature, carbonation content and exposure to copper ions at the concentration of 200 $\mu\text{g.L}^{-1}$ and 100 mg.L^{-1} chloride are factors that favor blowout. **KEYWORDS:** carbonated drinks, aluminum, corrosion, blowout, score line.

1 | INTRODUÇÃO

Atualmente, 95% das bebidas vendidas em lata no Brasil utilizam a embalagem de alumínio. O consumidor considera que a lata de alumínio é leve, prática, gela rápido e ocupa menos espaço na geladeira. As vantagens também são reconhecidas pelos fabricantes de bebidas, no peso e na produtividade em máquinas, na redução de custos com o transporte e estocagem e na facilidade para reciclagem. Deste modo, a lata de alumínio abriu mercados e atraiu investimentos, e assim a capacidade de produção das latas em 2010 superou 18 bilhões de unidades (ABAL, 2018).

No cenário mundial, produtores de latas de alumínio e de bebidas, principalmente aquelas classificadas como produtos ácidos agressivos, têm se deparado com um problema no período de semanas após o envase e a distribuição, que é a abertura espontânea da escotilha das tampas do tipo *easy-open* em alumínio, provocando perda de pressão interna e derramamento de produto, acontecimento conhecido como *blowout*. Esse fenômeno pode prejudicar inúmeras embalagens, já que o conteúdo vazado e em presença de oxigênio pode desencadear reações de corrosão nas áreas externas desprotegidas das latas vizinhas, resultando em grandes perdas (GATTI, 2000). Segundo Gatti (2000), três fatores atuam para que o *blowout* aconteça: (a) Tensão: a tampa é submetida a tensões de tração, maior na região do semicorte, como resultado

da pressão interna do produto (teor de carbonatação); (b) Susceptibilidade da liga de alumínio: as tampas do tipo *easy open* para latas em alumínio, produzidas pelo processo DWI (*draw and wall ironing*) são fabricadas por meio de chapas de alumínio envernizadas em ambas as faces, na liga/têmpera ABNT 5182- H19, do tipo não tratável termicamente, sendo composta por 4 a 5% magnésio, apresentando alta resistência mecânica; e (c) Meio ambiente: resíduos de cloretos no semicorte são altamente agressivos ao alumínio, e a temperatura na armazenagem deve ser constante, além do ambiente necessariamente ser seco.

O *blowout* também relaciona-se com a medida e a integridade da espessura residual, que é a porção da espessura do material mantida após a formação do semicorte da tampa, estabelecida na produção pela regulagem do equipamento. É o principal fator determinante da facilidade de abertura, atuando conjuntamente com outros parâmetros como o desenho da tampa e as propriedades mecânicas do material (DANTAS *et al*, 1996). O semicorte da tampa em geral não é submetido a um envernizamento adicional após a sua formação, tornando esta região vulnerável para processo de corrosão. O envernizamento do semicorte é geralmente aplicado em embalagens que são submetidas a processamentos térmicos intensos, como é o caso do acondicionamento de alimentos de baixa acidez, sendo considerado dispensável em latas para bebidas.

Segundo a publicação “Environmental stress cracking of aluminium alloy beverage end scores” (METAL PACKAGING MANUFACTURERS ASSOCIATION, 2001) os riscos de falha por corrosão sob tensão são maiores quando o material é exposto a condições climáticas quentes e úmidas, tais como temperatura acima de 30°C e umidade relativa superior a 60%, podendo a falha ser observada dias ou meses após o envase.

Em ligas de alumínio a corrosão sob tensão pode ser promovida por um filme de umidade na superfície do metal exposto ou pela presença de contaminantes, tais como o cloreto (DAVIS, 1999). A corrosão é afetada pela composição química média, pela orientação preferencial de grãos, pela composição e distribuição de precipitados, e outros fatores (FONTANA, 1986).

Esse trabalho foi desenvolvido com o objetivo de levantar informações adicionais sobre as condições limite para a ocorrência da abertura espontânea de tampas de latas de bebidas, resultando em subsídios técnicos que contribuam para seu controle e para a avaliação prévia do desempenho de tampas, tanto na utilização usual como quando do desenvolvimento de novas especificações de tampas de fácil abertura.

2 | MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Materiais

As latas de alumínio utilizadas são de capacidade volumétrica nominal de 250 mL, empregadas para acondicionar refrigerantes. Foram utilizadas duas amostras de tampas 202 (diâmetro 53 mm) com abertura do tipo *large opening* (identificadas como amostras 1 e 2), com espessura residual do semicorte conforme praticado comercialmente. Para a carbonatação química os reagentes ácido cítrico anidro p.a. e bicarbonato de sódio p.a. foram pesados em balança analítica de resolução 10^{-5} g, marca Sartorius, modelo MSA225P- ICE-DA, e as latas foram preenchidas com 250 mL de água ultra purificada, com balão volumétrico. As recravações foram efetuadas em recravadeira manual de bancada do CETEA, marca MOCMAQ, modelo MRBE-10, após ser analisada e ajustada para obtenção de recravação de acordo com os requisitos aplicáveis. Para o monitoramento das condições das câmaras foram utilizados termohigrômetro Testo, modelo 174H e termômetro Testo, modelo 175-T3.

2.2 Métodos

2.2.1 Preparo das latas

As latas foram separadas em grupos de 15 unidades. Cada uma foi colocada dentro de um saco plástico de composição 100% polietileno, fechamento zip (2mm) e dimensões 17 cm x 24 cm. Cada grupo recebeu um tratamento diferente: exposição a soluções de cloro e cobre de concentrações específicas. A solução de cada tratamento foi borrifada em toda a superfície da tampa das latas, conforme Figura 1, até observar acúmulo de solução no semicorte. Em seguida, o saco plástico foi fechado, dobrado e fixado com fita adesiva para melhor vedação.

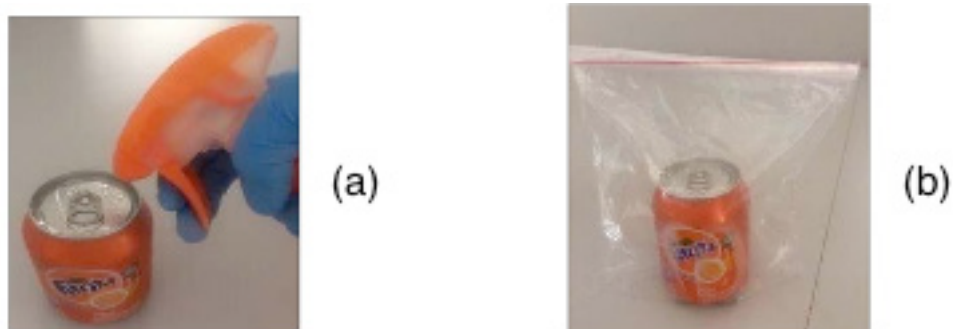


Figura 1. Lata preparada para estudo: borrifamento da solução (a) e em saco plástico (b).

2.2.2 Condicionamento e tratamentos das latas

Uma vez que o condicionamento das latas foi feito em câmara com umidade relativa de 90%, foi avaliada a possibilidade de eliminação do saco plástico como embalagem secundária, para isso os primeiros tratamentos (A e B) foram para analisar

essa influência e nessas 30 unidades de latas ele não foi utilizado para acondicionar as amostras. Nas demais, todas foram colocadas dentro de saco plástico, conforme procedimento explicado no tópico anterior.

As latas foram condicionadas em câmara 35°C e 90%UR por aproximadamente 50 horas. Quando retiradas eram colocadas em temperatura ambiente ou em temperatura refrigerada (câmara 4°C) por aproximadamente 20 horas, até serem retiradas para dar continuidade à borrifagem de solução e retorno ao condicionamento em 35°C / 90%UR.

As informações de cada grupo (15 latas) de tratamentos estão expressos na Tabela 1. Os tratamentos A, B, C, D, E, F, G, H, I, J, K, L, M e N foram aplicados para a amostra 1 de tampa, enquanto a amostra 2 foi submetida apenas aos tratamentos J, K e L.

Tratamento	[Cu] μg/L	[Cl] m/L	Temperatura de condicionamento alternado	Período total de condicionamento (dias)
A*	200	20	Ambiente	40
B*	200	100	4°C	40
C	200	20	Ambiente	40
D	200	100	4°C	40
E	200	100	Ambiente	68
F	200	5	Ambiente	68
G	200	5	4°C	68
H	200	100	4°C	30
I	200	5	4°C	30
J	200	100	4°C	34
K	200	5	4°C	34
L	200	20	4°C	34
M	50	5	Ambiente	68
N	50	5	4°C	68

*A e B: sem uso de saco plástico

Tabela 1. Tratamentos empregados.

2.2.3 Avaliação visual externa das latas

A avaliação visual foi realizada duas vezes por semana quanto à ocorrência do *blowout*. Quando da ocorrência da abertura espontânea da tampa, as latas foram lavadas com água ultra purificada, secadas em estufa e identificadas com a data de *blowout*.

2.2.4 Força de abertura

A força de abertura de cada tipo de tampa estudada foi determinada conforme descrito em Dantas et al (1996). Utilizou-se um dinamógrafo de tração (máquina universal de ensaios Instron - modelo 5966-E2), operando com célula de carga de 1 kN,

munido de um acessório para fixar o corpo de prova e um gancho, que foi preso ao anel. A velocidade foi de 100 mm/min. Foram avaliadas 10 unidades de cada tipo de tampa.

2.2.5 Espessura residual

Para a determinação da espessura residual seguiu-se o procedimento conforme Dantas et al (1996). Foram avaliados três pontos no semicorte em sentido horário (3h, 6h e 9h) em relação ao rebite de fixação do anel (posição 12h). As seções transversais foram obtidas utilizando-se uma serra elétrica para metal munida de lubrificação (Arotec), em seguida foram embutidas a frio em resina acrílica, sendo sua superfície posteriormente preparada por lixamento em lixadeira politriz (Success Working Ltda). A avaliação dimensional do semicorte foi conduzida em equipamento estereomicroscópio marca Leica, modelo M165C, com resolução de 120X, utilizando-se aumento de 120 vezes.

2.2.6 Teor de carbonatação

Para todos os tratamentos determinou-se o teor de carbonatação como descrito em Dantas et al (1996) e na norma ASTM F1115 (2016). Foram avaliadas 5 unidades do grupo preparado para os tratamentos A ao D (total de 60 latas), 6 para os tratamentos E, F, G, M e N (total de 75 latas), 5 para o grupo H e I (total de 30 latas) e 5 para os tratamentos J, K e L (total de 45 latas). Esta avaliação teve o objetivo de verificar se os cálculos e pesagens da carbonatação química resultavam no valor esperado de teor de carbonatação. O teste foi realizado com o equipamento analisador de ar Zahm & Nagel munido de um manômetro para a determinação da pressão interna e levantamento do teor de carbonatação usando a tabela apresentada na ASTM F1115 (2016). No momento da análise também foi utilizado termômetro de vidro para registrar a temperatura instantânea do produto.

2.2.7 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microanálise de raios-x por dispersão de energia (EDX).

Em duas latas de cada grupo de tratamento (uma com ocorrência de *blowout* e outra sem ocorrência de *blowout*), a região do semicorte foi cortada e fixada em suportes de alumínio com adesivo de carbono. Anteriormente à análise por MEV/EDX, os corpos de prova foram submetidos ao recobrimento com carbono ou ouro em um metalizador marca Balzers, modelo SCD 050. As amostras foram analisadas no equipamentos ZEISS, modelo DSM 940A e Oxford, modelo Link Isis.

As microfotografias realizadas em sistema MEV/EDX foram obtidas utilizando-se detector de elétrons secundários (contraste de relevo, topografia da imagem, SE) e elétrons retroespalhados (contraste de peso atômico, identificação de similaridade pela tonalidade, BSE). Na microanálise realizada pelo sistema MEV/EDX os elementos

químicos são analisados semi- quantitativamente em termos de porcentagem relativa, sendo identificados como majoritários (> 10%), minoritários (10% – 1%) e traços (< 1%) (GOLDSTEIN et al., 1992). As microanálises foram obtidas em análise pontual utilizando-se os mesmos parâmetros de aquisição de dados de raios-X (distância de trabalho de 25 mm e voltagem de 20 kV).

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Avaliação visual externa das latas: índice de *blowout*

3.1.1 Verificação da influência do saco plástico

A Figura 2 apresenta os resultados dos tratamentos realizados para verificar a influência do saco plástico na ocorrência do *blowout*. Foram comparadas as soluções com concentrações de cobre $200 \mu\text{g.L}^{-1}$ e cloreto 100 ou 20 mg.L^{-1} , da solução aplicada na superfície das tampas (amostra 1) das latas contendo água carbonatada com 3,7 volumes $\text{CO}_2/\text{volume H}_2\text{O}$, mantidas a $35^\circ\text{C} / 90\% \text{ UR}$ intercalada com duas condições de temperatura, sendo ambiente (T^∞) e refrigerada (4°C), pelo período máximo de 40 dias. Verifica-se que, nos dois tratamentos sem uso de saco plástico, o tratamento A não apresentou nenhum *blowout* (incidência 0%) e o B apenas 1 *blowout* (incidência de 6,6%), já no período final de condicionamento. Os tratamentos equivalentes com saco plástico (C e D) apresentaram 40% e 27% de *blowout*, respectivamente, evidenciando a importância da utilização do saco plástico, que é empregado para reter a umidade e os íons presentes na solução na atmosfera próxima à tampa. A comparação desses quatro tratamentos foram fundamentais para a decisão de manter o saco plástico nos demais tratamentos dos próximos testes.

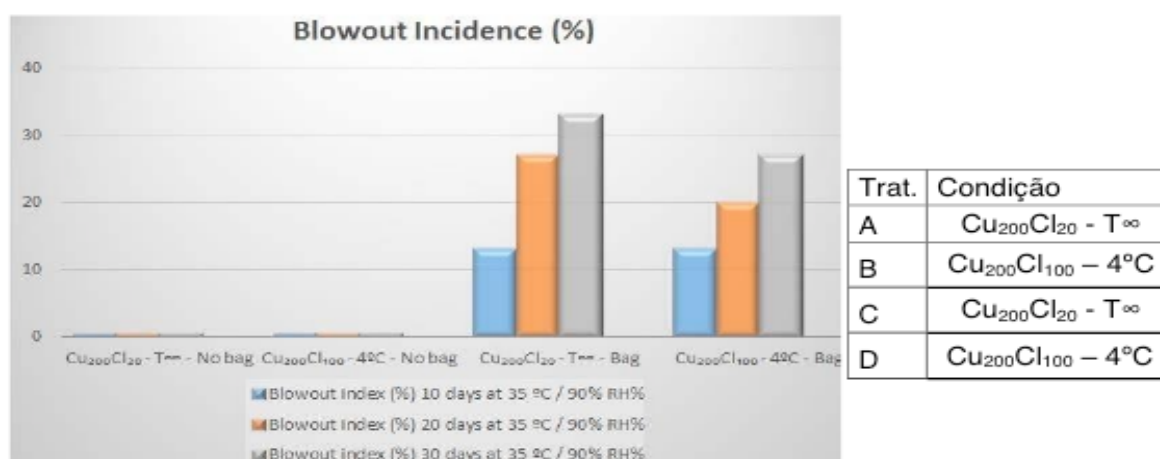


Figura 2. Frequência de ocorrência de *blowout* em latas de 250 mL submetidas aos tratamentos A, B, C e D.

3.1.2 Verificação da influência da temperatura alternada

A Figura 3 apresenta os dados relativos aos tratamentos D, E, F e G para

comparação das temperaturas ambiente ou refrigerada na condição de alternância com a temperatura de condicionamento. Foram comparadas as concentrações de cobre $200 \mu\text{g.L}^{-1}$ e cloreto 100 ou 5 mg.L^{-1} , da solução aplicada na superfície das tampas (amostra 1) das latas contendo água carbonatada com 3,7 e 3,68 volumes $\text{CO}_2/\text{volume H}_2\text{O}$, mantidas em condições de temperatura ambiente (T^∞) e refrigeração (4°C) pelo período máximo de 68 dias. Nota-se que, aos 10 dias de condicionamento apenas o tratamento D apresenta índice de *blowout* (13%), contra 0% para os tratamentos E, F e G. Isso se deve ao fato de o tratamento D ter sido acondicionado em temperatura alternada de 4°C , confirmando que o diferencial foi a temperatura, pois o tratamento E apresentava mesma concentração de cobre e cloreto na solução e não apresentou *blowout*. Aos 30 dias de estocagem as latas submetidas aos tratamentos D e G apresentaram os maiores índices de *blowout*, 27% e 13% respectivamente, comparados com 7% para os tratamentos E e F. Aos 68 dias obteve-se índice de *blowout* de 27% para o tratamento D, 13% para o tratamento E e 33% para os tratamentos F e G, confirmando ainda que alternando-se as latas na temperatura refrigerada de 4°C os resultados são observados mais rapidamente.

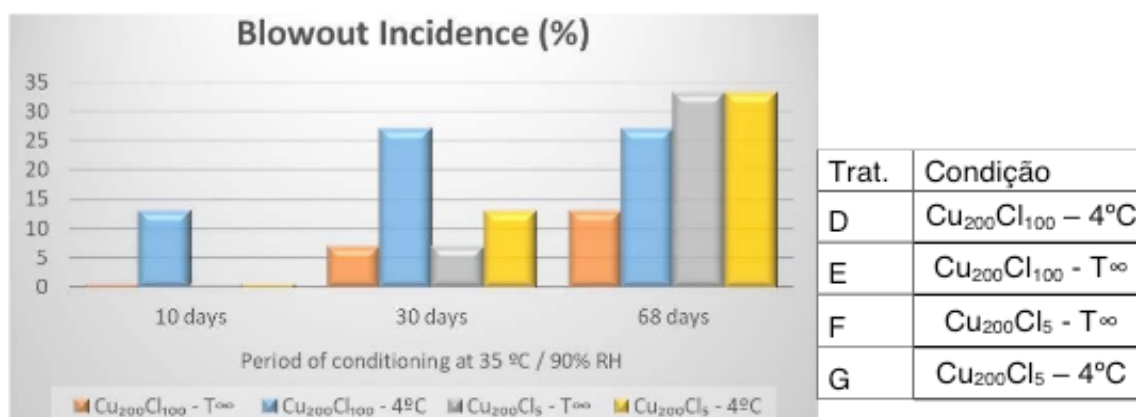


Figura 3. Frequência de ocorrência de *blowout* em latas de 250 mL submetidas aos tratamentos D, E, F e G.

3.1.3 Verificação da influência da concentração de íons cloreto

Um fator de fundamental importância para o estudo foi a comparação da variação da concentração de cloreto na solução e a variação do teor de carbonatação química, conforme se verifica nos tratamentos G, H, I, J, K, L. A Figura 4 apresenta os resultados da comparação das concentrações de cobre $200 \mu\text{g.L}^{-1}$ com cloreto 5 ou 20 ou 100 mg.L^{-1} da solução aplicada na superfície das tampas (amostra 1) das latas contendo água carbonatada com 3,68, 3,75 e 3,85 volumes $\text{CO}_2/\text{volume H}_2\text{O}$, mantidas todas em condição de 35°C e 90% UR, alternada com a temperatura de 4°C , pelo período máximo de 30 ou 34 dias. Verifica-se que os tratamentos H e J, que apresentavam maior concentração de cloreto, mostraram maior índice de *blowout* (33% e 29% respectivamente). Observa-se que as concentrações de cloreto de 5 e

20 mg.L⁻¹ também foram suficientes para iniciar a corrosão. Portanto, em condição ambiental propícia mesmo baixas concentrações de cloreto são suficientes para provocar o *blowout*. Entretanto, para a avaliação da resistência de tampas o uso de maiores concentrações permite uma resposta mais rápida sobre o desempenho da embalagem.

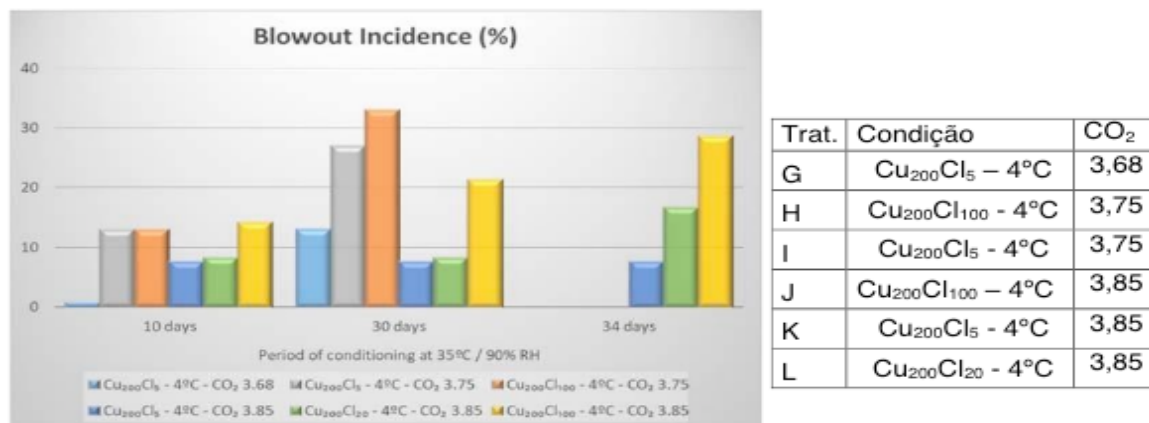


Figura 4. Frequência de ocorrência de *blowout* em latas de 250 mL submetidas aos tratamentos G, H, I, J, K e L.

3.1.4 Verificação da influência da concentração de íons cobre

A Figura 5 apresenta os resultados da comparação dos tratamentos F, M, G e N, referentes à variação das concentrações de cobre 50 e 200 µg.L⁻¹ com baixo teor de cloreto (5 mg.L⁻¹) da solução aplicada na superfície das tampas (amostra 1) das latas contendo água carbonatada com 3,68 volumes CO₂/volume H₂O, mantidas todas em condição de 35°C e 90%UR, alternada a temperatura ambiente (T[∞]) e refrigerada (4°C), pelo período máximo de 68 dias. Ficou evidente que o maior e mais rápido índice de *blowout* está nas amostras que receberam exposição à solução com maior concentração de cobre.

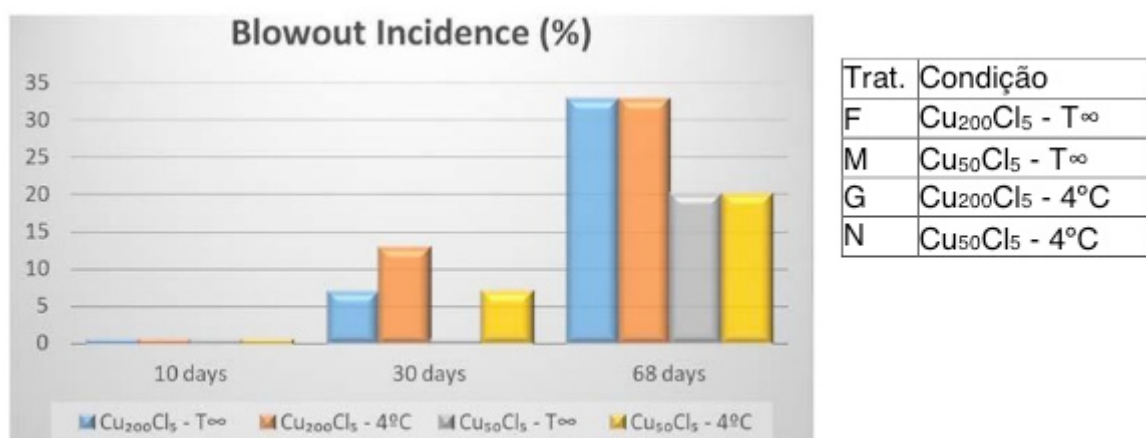


Figura 5. Frequência de ocorrência de *blowout* em latas de 250 mL submetidas aos tratamentos F, M, G e N.

Na avaliação da segunda opção de tampa (amostra 2) para os tratamentos J, K

e L observou- se ao fim de 55 dias 0% de incidência de *blowout*. Como as condições foram as mesmas, entende- se que os resultados devem-se ao fato de que essas tampas apresentam maior resistência e menos vulnerabilidade para a ocorrência de *blowout*.

3.2 Força de abertura e espessura residual

A Tabela 2 apresenta os resultados da caracterização das tampas em relação à força de abertura e à espessura residual do semicorte das duas amostras de tampa avaliadas. A força de rasgamento é o parâmetro de maior importância, pois representa o esforço para a abertura da escotilha. A amostra 2 aponta o valor médio e mínimo de rasgamento superior à amostra 1, determinando maior força necessária para o rompimento do semicorte e então maior dificuldade para a abertura espontânea da escotilha. Em relação à espessura residual, verifica-se resultados próximos entre as duas amostras. Uma vez que a amostra 2 não apresentou abertura espontânea, provavelmente o desenho do semicorte e/ou as características do material tenham determinado esse desempenho, confirmando a influência desses fatores na resistência das tampas ao *blowout*.

Amostra	Força abertura (N)		Espessura Residual (mm)
	Rompimento	Rasgamento	
1	Média	2,424	0,099
	Desvio padrão	0,143	0,005
	Mínimo	2,252	0,093
	Máximo	2,776	0,109
2	Média	1,859	0,100
	Desvio padrão	0,083	0,002
	Mínimo	1,743	0,097
	Máximo	2,025	0,103

Tabela 2. Dados da determinação de força de abertura e de espessura residual do semicorte.

3.3 Teor de carbonatação

A Tabela 3 apresenta os resultados do teor de carbonatação determinado nas latas referentes aos tratamentos A a N, de forma a verificar a eficácia do processo de carbonatação química realizada na preparação das amostras do estudo. O volume de CO₂/volume de água presente dentro da lata interfere diretamente na ocorrência de *blowout*, pois quanto maior for a pressão interna mais favorável será para a abertura da escotilha da tampa, caso o processo de corrosão tenha se desenvolvido. Primeiramente utilizou-se o teor em torno de 3,7 volumes de CO₂/volume de água e nos últimos tratamentos utilizou-se o teor 3,85. Em 3,85 a verificação da influência da maior carbonatação mostrou a ocorrência de deformação irreversível em algumas

latas, fato esse que prejudicou a avaliação da resistência ao *blowout* da segunda amostra de tampa.

O teor de carbonatação de 3,9 volumes CO₂/volume de água também foi avaliado, porém as latas com essa pressão ao serem condicionadas em alta temperatura sofreram deformação irreversível, demonstrando que esse valor não é aplicável ao tipo de embalagem em estudo e que a carbonatação de 3,7 já é suficiente para colaborar com o processo de Blowout.

Tratamento	Carbonatação prevista	Carbonatação determinada			
		Média	Desvio padrão	Mínimo	Máximo
A, B, C e D	3,7	3,7	0,042	3,65	3,75
E,F,G, M e N	3,7	3,68	0,052	3,61	3,71
H e I	3,8	3,75	0,059	3,67	3,82
J, K e L (amostra 1)	3,8	3,85	0,019	3,82	3,87
J, K e L (amostra 2)	3,8	3,86	0,037	3,82	3,92

* volumes de CO₂/volume de água

Tabela 3. Resultados dos teores de carbonatação previstos e obtidos em cada tratamento.

3.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microanálise de raios-x por dispersão de energia (EDX).

As Figuras 6 e 7 apresentam microfotografias da superfície de fratura de tampa com abertura manual e abertura espontânea, respectivamente, assim como a microanálise nos pontos indicados. Verifica-se na Figura 6 regularidade na estrutura da superfície fraturada, enquanto na Figura 7 é possível observar na região fratura a estrutura identificada como “delta”, característica da fratura por corrosão sob tensão, que é o mecanismo de falha na ocorrência de *blowout*.

Além da morfologia da fratura nota-se no espectro de microanálise apresentado na Figura 7 a presença marcante de ferro na região central da estrutura “delta”, permitindo que se conclua que provavelmente o ferro presente na liga atuou como ponto de concentração da corrosão e então a composição da liga de alumínio exerce grande influência na ocorrência de fraturas por *blowout*.

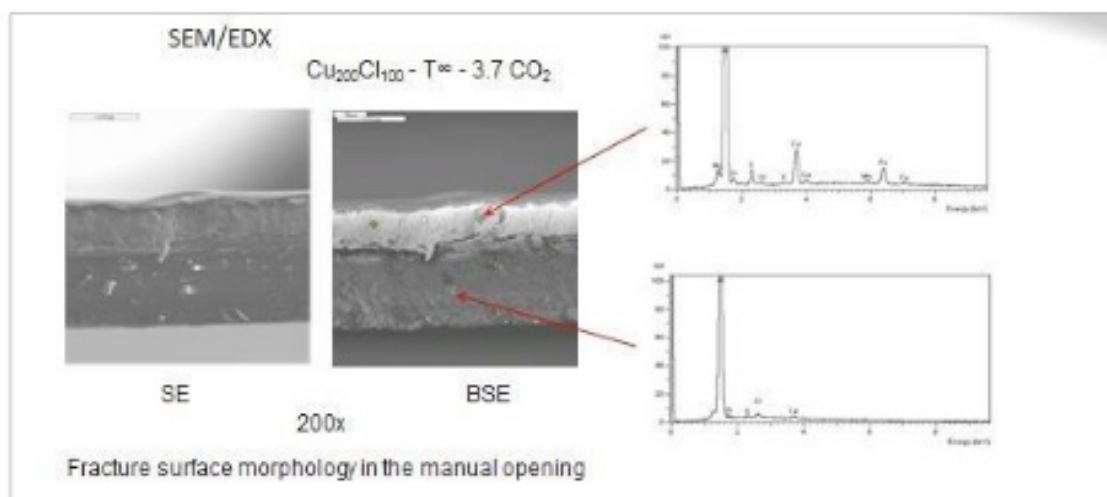


Figura 6. Superfície de fratura de tampa da amostra 1 aberta manualmente.

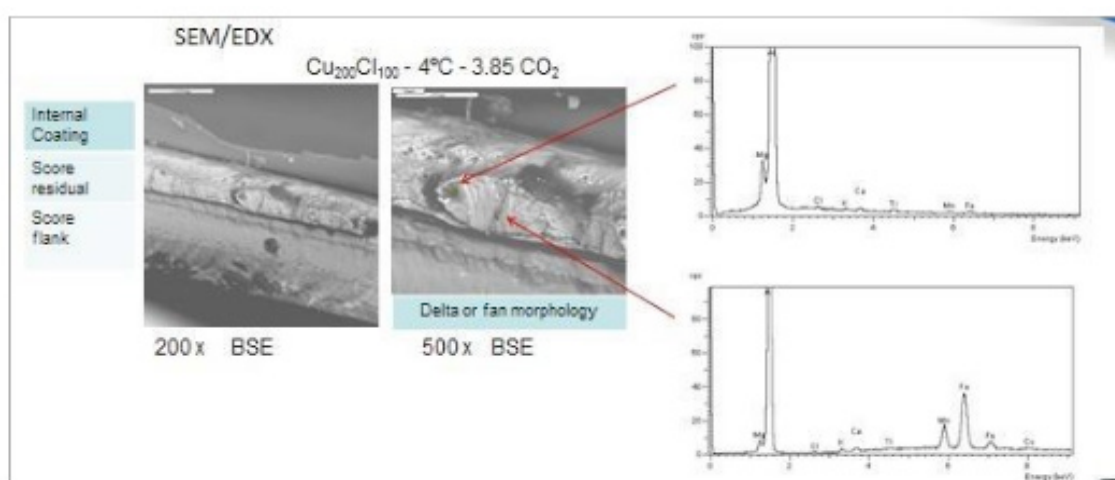


Figura 7. Superfície de fratura de tampa da amostra 1 com abertura espontânea (blowout).

4 | CONCLUSÃO

O estudo permitiu confirmar a gravidade da presença de agentes corrosivos como os íons Cl e Cu na ocorrência de abertura espontânea de tampas de latas em Al de bebidas, assim como revelou que a presença desses íons por si só não são determinantes para a ocorrência de *blowout*. Desta forma, é fundamental que o material utilizado na produção das tampas seja estudado em profundidade para contribuir para o completo controle da ocorrência de *blowout*.

5 | AGRADECIMENTOS

Agradecimentos ao CNPq – PIBIC, pela bolsa concedida e ao CETEA – ITAL, pela oportunidade de estágio. Grata a Beatriz e Sílvia por toda dedicação e conhecimentos desenvolvidos. E agradecimentos às colaboradoras Taiane Bonfante de Faria, Maria do Patrocínio S. V. Boas e Paula Janetti Bócoli que contribuíram para o andamento do projeto de pesquisa.

REFERÊNCIAS

- ABAL, Associação Brasileira do Alumínio. **Latas para Bebidas**. Disponível em: <<http://abal.org.br/aplicacoes/embalagens/latas-para-bebidas/>>. Acesso em: 05 fev. 2018.
- ASTM F1115. **Standard Test Method for Determining the Carbon Dioxide Loss of Beverage Containers**. ASTM International. West Conshohocken, PA. United States, 2016. 11 p.
- DANTAS, S.T. et al. **Avaliação da qualidade de embalagens metálicas: aço e alumínio**. Campinas: ITAL/CETEA, 1996. 317p.
- DAVIS, J. R. **Corrosion of aluminum and aluminum alloys**. ASM International, 1999. FONTANA, M. G. **Corrosion engineering**. 3rd ed., New York: McGraw-Hill, Inc., 1986, 555p.
- GATTI, Jozeti. Abertura Espontânea de tampa de lata de alumínio para bebida (*BLOWOUT*). **Boletim de Tecnologia e Desenvolvimento de Embalagens**, Campinas, v. 12, n. 2, p.1-4, 1 jun. 2000. ITAL - Instituto de Tecnologia de Alimentos. Disponível em: <http://www.ital.sp.gov.br/cetea/informativo/v12n2/v12n2_artigo3.pdf>. Acesso em: 05 fev. 2018.
- GOLDSTEIN, J. I.; NEWBURY, D. E.; ECHLIN, P.; JOY, D. C.; ROMIG Jr., A. D.; LYMAN, C. E.; FIORI, C.; LIFSHIN, E. **Scanning electron microscopy and x-ray microanalysis: a text for biologists, materials scientists, and geologists**. 2nd ed. New York: Plenum Press, 1992. 819p.
- METAL PACKAGING MANUFACTURERS ASSOCIATION. **Environmental stress cracking of aluminium alloy beverage end scores**. Berkshire: MPMA; BSDA; BBPA, 2001. 14 p. Disponível em: <<http://www.britishsoftdrinks.com/write/MediaUploads/Publications/StressCrackingofCans.pdf>>. Acesso em: 04 fev. 2016.

QUANTIFICAÇÃO E AVALIAÇÃO DA COMPOSIÇÃO INORGÂNICA DO MATERIAL PARTICULADO EM SUSPENSÃO DA CIDADE DE CATALÃO – GO

Alêssa Gomes Siqueira

Unidade Acadêmica Especial de Química,
Universidade Federal de Goiás, Catalão – Goiás

Lincoln Lucilio Romualdo

Unidade Acadêmica Especial de Química,
Universidade Federal de Goiás, Catalão – Goiás

Marcus Vinicius de Oliveira Fernandes

Secretaria Municipal de Meio Ambiente de
Catalão, Catalão-Goiás

Vanessa Nunes Alves

Unidade Acadêmica Especial de Química,
Universidade Federal de Goiás, Catalão – Goiás

RESUMO: O ar é um dos compartimentos do ecossistema que mais tem sofrido com os poluentes oriundos das atividades antrópicas. Assim, a poluição do ar é um dos problemas mais preocupantes que deve ser ao menos amenizada para que a qualidade de vida da população seja garantida. Assim, analisar a concentração e a composição do material particulado total em suspensão (PTS) em uma cidade ou região, torna-se uma das formas de avaliar a qualidade do ar desse local. O objetivo deste trabalho foi determinar a quantidade das PTS, bem como avaliar sua composição por meio da análise da presença de íons metálicos nas PTS na cidade de Catalão-GO. O monitoramento foi realizado por meio de Amostradores de Grande Volume (AVG-PTS), instalados em três pontos

distintos na zona urbana da cidade de Catalão-GO. As coletas foram realizadas de janeiro a março de 2015, utilizando-se filtros de fibra de vidro. Além da quantidade de PTS monitorada nesse período, as variáveis meteorológicas, temperatura e umidade também foram avaliadas e influenciaram fortemente nos valores encontrados. A composição inorgânica destas partículas foi avaliada por meio de Espectroscopia por Fluorescência de Raios-X e Espectroscopia de Absorção Atômica com Atomização por Chama.

PALAVRAS-CHAVE: PTS, poluição atmosférica, Catalão.

ABSTRACT: Air is one of the compartments of the ecosystem that has suffered most from pollutants from anthropogenic activities. Thus, air pollution is one of the most worrying problems that must be at least mitigated so that the quality of life of the population is guaranteed. Thus, analyzing the concentration and composition of the total suspended particles (TSP) in a city or region, becomes one of the ways to evaluate the air quality of this site. The objective of this work was to determine the amount of TSP, as well as to evaluate its composition by means of the analysis of the presence of metallic ions in the city of Catalão, GO- Brazil. The monitoring was carried out by means of Samplers High Volume (Hi-Vol-TSP), installed in three distinct points in

the urban area of the city of Catalão-GO. The samplings were carried out from January to March 2015, using glass fiber filters. In addition to the amount of TSP monitored during this period, the meteorological variables, temperature and humidity were also evaluated and strongly influenced the values found. The inorganic composition of these particles was evaluated by X-Ray Fluorescence Spectroscopy and Flame Atomic Absorption Spectroscopy.

KEYWORDS: TSP, atmospheric pollution, Catalão.

1 | INTRODUÇÃO

A qualidade do ar está diretamente relacionada com a saúde e bem-estar de uma população, assim a preocupação global com a poluição atmosférica está crescendo significativamente e a cada ano surgem novos estudos sobre o tema (SOUZA, 2015).

De acordo com alguns estudos, o aumento nos níveis de poluição atmosférica nos últimos anos, levaram a um grande crescimento no risco de mortalidade infantil (RITZ, et. al., 2006), além de um déficit no desenvolvimento pulmonar (SOFER et al., 2013). Assim, a procura pelos serviços de saúde em decorrência de doenças respiratórias, cresce muito (McCORMACK et al., 2011).

Nesse sentido, o material particulado (MP), é um dos poluentes mais preocupantes, devido à sua diversidade de diâmetros e composição. O termo material particulado (MP) é utilizado para uma mistura de partículas sólidas e gotas de líquidos encontrados na atmosfera, sendo que, sua fonte de origem pode ser tanto natural como artificial. Dentre as fontes artificiais têm-se, por exemplo, fumaça de cigarro, motores de veículos e indústrias, além de queimadas. Já as fontes naturais podem ser aquelas evaporadas do mar sob a forma de spray, pólenes, poeiras e vulcões ou outras erupções geotérmicas (ALVES, 2005).

2 | REFERENCIAL TEÓRICO

Considerando o potencial poluente do material particulado, o tamanho da partícula desempenha um papel importante nos efeitos das mesmas sobre a saúde. As chamadas partículas grossas (diâmetro $>$ que $10 \mu\text{m}$) são retidas no sistema respiratório superior enquanto as partículas finas (diâmetro $<$ que $10 \mu\text{m}$) penetram mais profundamente, atingindo, inclusive, alvéolos pulmonares (CLEMENTE, 2000).

Além disso, esse material pode atuar como meio de transporte para outras substâncias, como hidrocarbonetos e metais, que se agregam às partículas (PEREIRA, et. al, 2007). O material particulado inalável pode ser constituído por sulfatos, nitratos, amônia, aerossol carbonáceo, sais marinhos (NaCl), elementos de solo (Al, Ca, Fe, Si, Ti), metais (Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, V, Zn e outros) e água (TURPIN, 1999).

A presença de traços metálicos nas partículas pode agravar ainda mais a qualidade do ar, pois alguns compostos inorgânicos mesmo em pequenas

concentrações, podem ser extremamente tóxicos para a saúde humana. Uma mistura de poeira com composições de metais se torna nociva à saúde humana podendo gerar espécies reativas de oxigênio na superfície do pulmão que podem danificar os tecidos pulmonares (PATRA, et. al, 2016).

PEREIRA e colaboradores (2007) avaliaram a presença de metais em poeiras atmosféricas em diversas frações de tamanho em três diferentes sítios na cidade de Salvador-BA e encontraram os metais Fe, Zn e Cu em maior quantidade, cujas fontes foram atribuídas às atividades de mineração e veicular. A presença de metais no ar atmosférico de três importantes cidades do estado de São Paulo (São Paulo, Araraquara e Piracicaba) também foi determinada por VASCONCELLOS e colaboradores (2007), que encontraram em maior concentração, além dos metais solúveis em água (Na, K, Na e Mg), Fe, Al, Ti, Cu e Zn, nessa ordem, e as fontes foram atribuídas a poeiras ressuspendidas do solo, queima de combustíveis de petróleo e indústrias metalúrgicas.

O material particulado, além de ser um problema de saúde pública, pode causar grandes impactos ao meio ambiente, tais como, impactos à vegetação e ecossistemas, danos a edificações, redução de visibilidade, poluição dos solos e das águas, entre outros (RESENDE, 2007).

Sendo assim, a deterioração da qualidade do ar exerce importante papel na degradação do meio ambiente e da saúde pública, deixando evidente a necessidade de uma legislação que fiscalize e estabeleça limites de emissão.

A Resolução 03/1990 do Conselho Nacional do Meio Ambiente estabelece os padrões nacionais de qualidade do ar e atribui aos estados e municípios a responsabilidade pelo monitoramento e a adoção de medidas de controle visando à proteção da qualidade ambiental. A nível estadual, no estado de Goiás os padrões são regulamentados pelo Decreto 1.745/1979, que adota valores mais restritivos do que os instrumentos federais (QUITERIO, et. al, 2003).

Uma vez que a cidade de Catalão-GO, sofreu um processo de expansão demográfica nos últimos anos, além de possuir um amplo polo industrial, faz-se necessário quantificar e caracterizar o MP emitido na cidade. Dessa forma, o objetivo desse trabalho foi quantificar o PTS coletado em três regiões distintas da cidade de Catalão-GO, bem como avaliar sua composição por meio da análise da presença de íons metálicos.

3 | MATERIAL E MÉTODOS

As amostragens de PTS foram realizadas no período de janeiro a agosto de 2015, em três pontos do município de Catalão-GO, conforme descrito na figura 1. Para essa fase foram utilizados filtros de fibra de vidro (GE Healthcare/whatman), que por serem higroscópicos, devem ser armazenados em um dessecador por 24 horas, para desumidificar e então serem pesados antes e depois de cada amostragem. A amostragem foi feita em um amostrador de grande volume (AGV PTS) composto

por um moto-aspirador que opera à vazão constante e succiona o ar, passando-o através do filtro de fibra de vidro, onde as partículas ficam retidas. Essa metodologia empregada na avaliação da qualidade do ar para o parâmetro partículas totais foi executada de acordo com a norma (NBR 9547 da ABNT). As amostragens foram realizadas a cada três dias por um período de 24hs (sendo ligado 00:00 e desligado 00:00 do dia seguinte).

Suscintamente, a concentração de partículas suspensas é quantificada pela diferença de massa entre o filtro usado e o filtro limpo, conforme a equação 1 a seguir.

$$C = \frac{M_f - M_i}{V} \cdot 10^6 \quad (1)$$

Onde,

C = concentração de material particulado suspenso no ar em $\mu\text{g}/\text{m}^3$;

M_f = massa final do filtro sujo (após a coleta) em g;

M_i = massa inicial do filtro limpo (antes da coleta) em g;

V = volume de ar aspirado pelo amostrador (m^3)

10^6 = fator de conversão de g para μg .

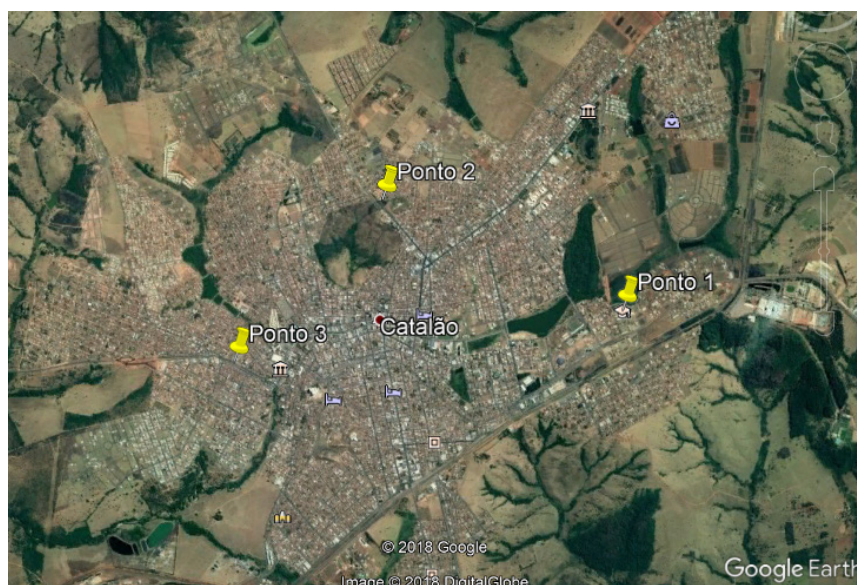
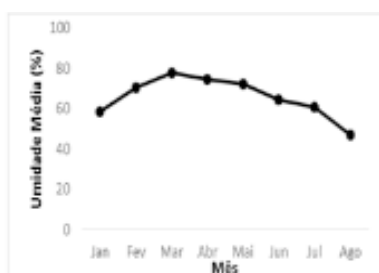
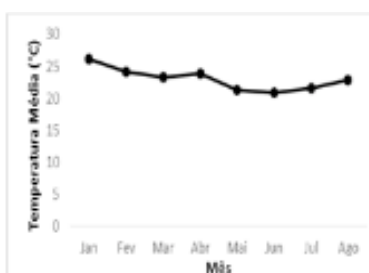


Figura 1: Pontos de amostragem localizados na cidade de Catalão-GO.

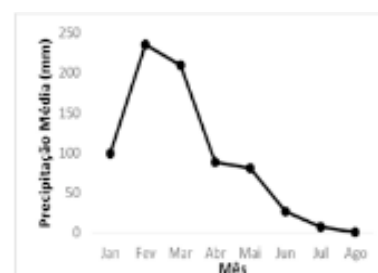
(Fonte: Google Earth, 2018)



(a)



(b)



(c)

Figura 2: Variações meteorológicas referentes às médias mensais de umidade (a), temperatura (b), precipitação (c) para o período de janeiro a agosto de 2015.

A composição química do material particulado foi feita por Fluorescência de raios X por energia dispersiva (EDX modelo 7000 - Shimadzu). Para análise, foi feita uma pastilha com material particulado e ácido bórico. Em uma parte do filtro colocou-se uma ponta de espátula de ácido bórico, e com cuidado foi misturado com o material particulado presente no filtro. Essa mistura foi colocada em um almofariz, depois submetida a uma pressão, formando-se uma pastilha que foi então levada ao aparelho.

Para análise qualitativa dos íons metálicos, Fe, Mn, Cr, Zn, Cu e Ni, os filtros foram recortados e 0,1g pesada aleatoriamente. Posteriormente, foram adicionados 12 mL de água régia e a mistura foi submetida ao banho ultrassônico (Elmasonic E 30 H) por 2 horas à temperatura ambiente para desprendimento do material particulado do filtro. Em seguida os filtros foram retirados e acrescentada água destilada ao digerido, totalizando 15 mL de solução (CASTILHO, 2012). Esta foi a solução utilizada para quantificar os metais por meio da Espectroscopia de Absorção Atômica por Chama (FAAS), utilizando curvas de calibração (0,05; 0,1; 0,5; 1,0; 5,0; 10,0; e 50,0 ppm).

4 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

Durante todo o período de estudo, dados meteorológicos foram obtidos através do sítio eletrônico do Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas - USP, as variáveis utilizadas foram umidade (figura 2a), temperatura (figura 2b) e precipitação (figura 2c). A figura 2 representa as variações referentes ao período de janeiro a agosto de 2015.

Os gráficos mostram que houve uma menor ocorrência de chuva durante o período que se estende de abril a agosto de 2015, sendo estes os meses em que a temperatura também apresentou valores mais baixos, coincidindo com as características climáticas da cidade, que apresenta duas estações bem distintas com verão chuvoso e inverno seco. Isso se deve ao fato de estar distante do litoral, possuindo então menor umidade e maior variação térmica.

Em relação à quantidade de material particulado, os resultados obtidos foram comparados com o padrão primário de qualidade do ar ($240 \mu\text{g}/\text{m}^3$) estabelecido na Resolução N° 03/1990 (BRASIL, 1990) do CONAMA e a Lei Ambiental N° 2.214/2004 (CATALÃO, 2004) e com o limite preconizado pelo Decreto Estadual, que estabelece um padrão de $120 \mu\text{g}/\text{m}^3$. A figura 3 apresenta os resultados obtidos para quantidade de material particulado em $\mu\text{g}/\text{m}^3$ para os três pontos estudados.

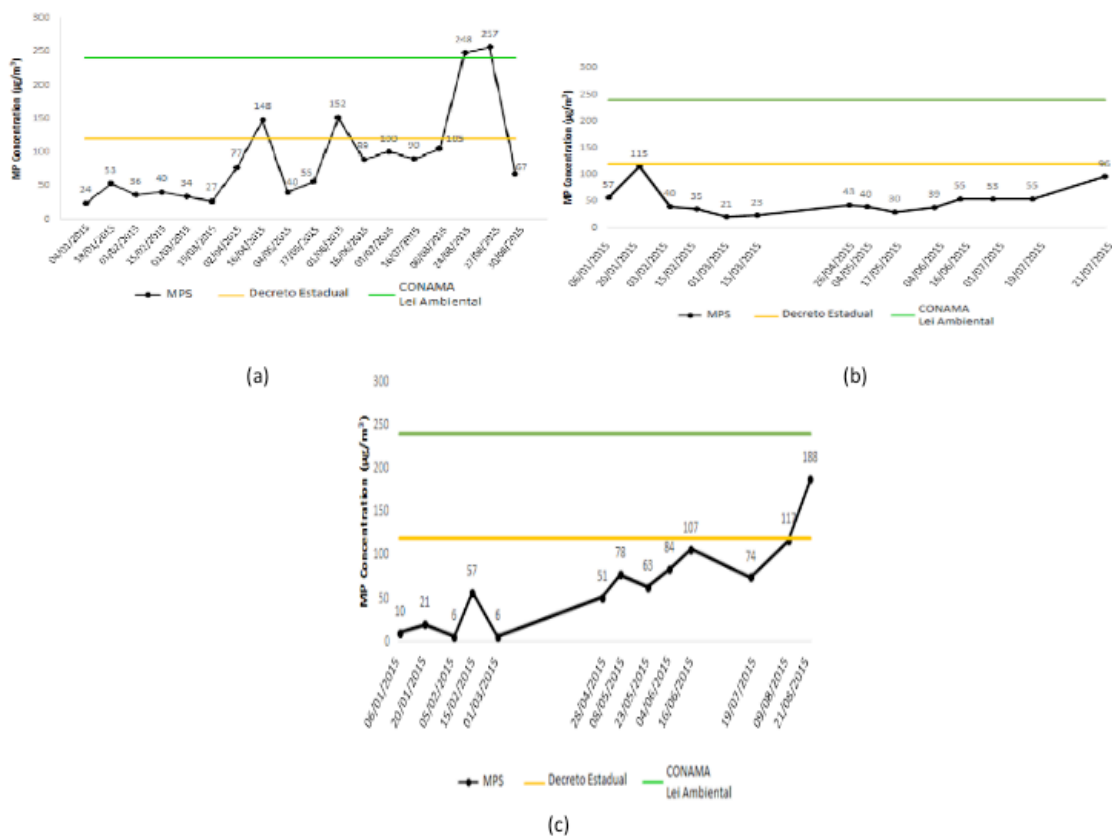


Figura 3: Concentração de material particulado nos três pontos avaliados durante o período de janeiro a agosto de 2015. (a) Ponto 1; (b) Ponto 2; (c) Ponto 3.

Observa-se que para os pontos (1) e (3), Figuras 3(a) e 3(c) nos meses de janeiro a março, característicos do período chuvoso, as partículas se dissolvem no ar evitando uma maior concentração de MP, fazendo com que os valores não ultrapassem os padrões recomendados. Já no período entre maio e agosto, meses característicos do período seco, a concentração de MP encontrada foi alta, devido possivelmente à baixa umidade do ar, tendo sido os padrões recomendados ultrapassados. Para o ponto (2), Figura 3(b) o comportamento observado diverge, sendo que as concentrações mais altas foram registradas nos meses de janeiro e agosto. Essa mudança pode estar relacionada à localização do amostrador (próximo a uma rodovia que dá acesso a outros municípios) aliado ao fato dos meses de janeiro e agosto fazerem parte do período de férias, o que aumenta o fluxo veicular e consequentemente a quantidade de MP emitido.

Foram construídas matrizes de correlação (Correlação de Pearson) para a concentração de material particulado em cada mês com as condições climáticas daquele período. Por meio dessa matriz é possível verificar se existe correlação entre duas ou mais variáveis, a partir do coeficiente de correlação (R^2). Este, é um índice adimensional com valores situados ente -1,0 e 1.0 inclusive, que reflete a intensidade de uma relação linear entre dois conjuntos de dados. Se $R^2 = 1$, significa que existe uma correlação perfeita positiva entre duas variáveis; se $R^2 = -1$, significa uma correlação perfeita negativa entre as duas variáveis, isto é, se uma aumenta a outra sempre

diminui; se $R^2 = 0$, significa que as duas variáveis não dependem linearmente uma da outra, no entanto pode existir uma dependência que não seja linear (LEITE, 2008).

A Tabela 1 apresenta os valores dos coeficientes de correlação obtidos para as condições climáticas umidade, temperatura média e precipitação média para cada mês relacionadas à concentração média de material particulado.

	Concentração de material particulado
Precipitação	-0,66172
Umidade	-0,64668
Temperatura	0,669255

Tabela 1: Coeficiente de correlação obtido para as variáveis climáticas.

Observa uma correlação negativa para os parâmetros precipitação média e umidade, indicando que existe uma relação linear entre estes e a concentração de material particulado, sendo que à medida que estes parâmetros diminuem a concentração de material particulado aumenta. Para a temperatura média a correlação observada é positiva, indicando que à medida que a temperatura aumenta maiores concentrações de material particulado são observadas.

Em relação à presença de íons metálicos as amostras foram analisadas por meio de Fluorescência de raios X por energia dispersiva e espectroscopia de absorção atômica por chama, e diversos íons metálicos foram identificados e quantificados. A figura 4 apresenta a porcentagem de amostras em que cada um dos constituintes inorgânicos foram encontrados nas amostras analisadas.

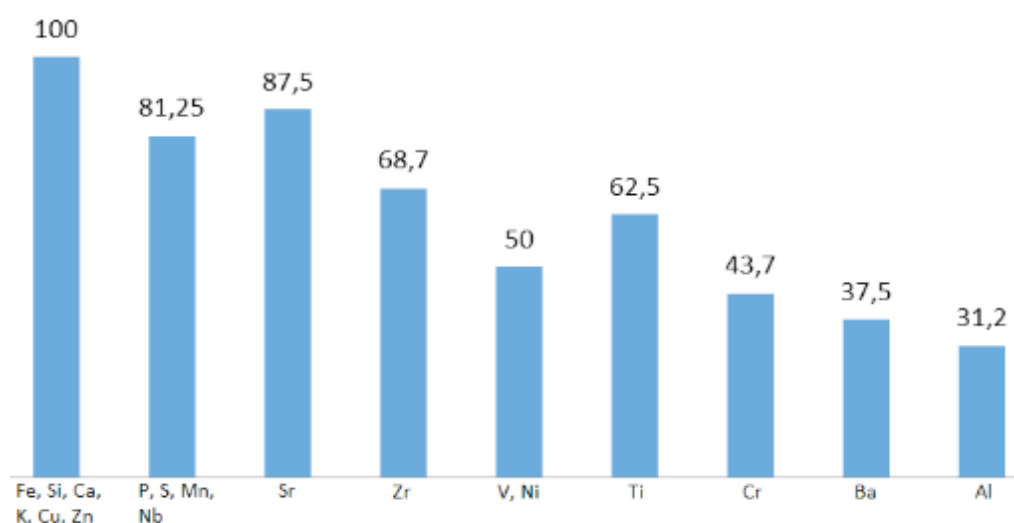


Figura 4: Porcentagem de amostras em que cada metal foi encontrado dentro do conjunto de amostras analisadas.

Os metais Si, Fe, Cu e Zn estão presentes em 100% das amostras, pois são

encontrados na composição dos filtros de fibra de vidro (DIAS, 2007). O Fe além de estar naturalmente presente na fibra também pode estar associado a traçadores do solo e da indústria siderúrgica. Cl, Cu e K podem estar associados à queima de combustíveis fósseis e vegetais. Por último, destacam-se Ti e Ni que normalmente são associados a traçadores do solo e o Zn que pode estar associado à produção de ligas de latão, processos de transformação de cimento e queima de carvão (Queiroz et al., 2007).

Romualdo e colaboradores (2015) realizaram análise elementar no material particulado MP_{10} coletado em amostrador localizado no campus da Universidade Federal de Goiás e obtiveram resultados semelhantes aos apresentados nesse trabalho. Exceções foram observadas apenas para os metais Mn, V, Ni, Cr e Ba que não foram identificados no MP_{10} .

Alguns metais foram selecionados e analisados por FAAS. Foram estes: cobre, ferro, manganês, níquel, cromo, bário e zinco. A 5 apresenta os valores encontrados para cada um dos pontos analisados.

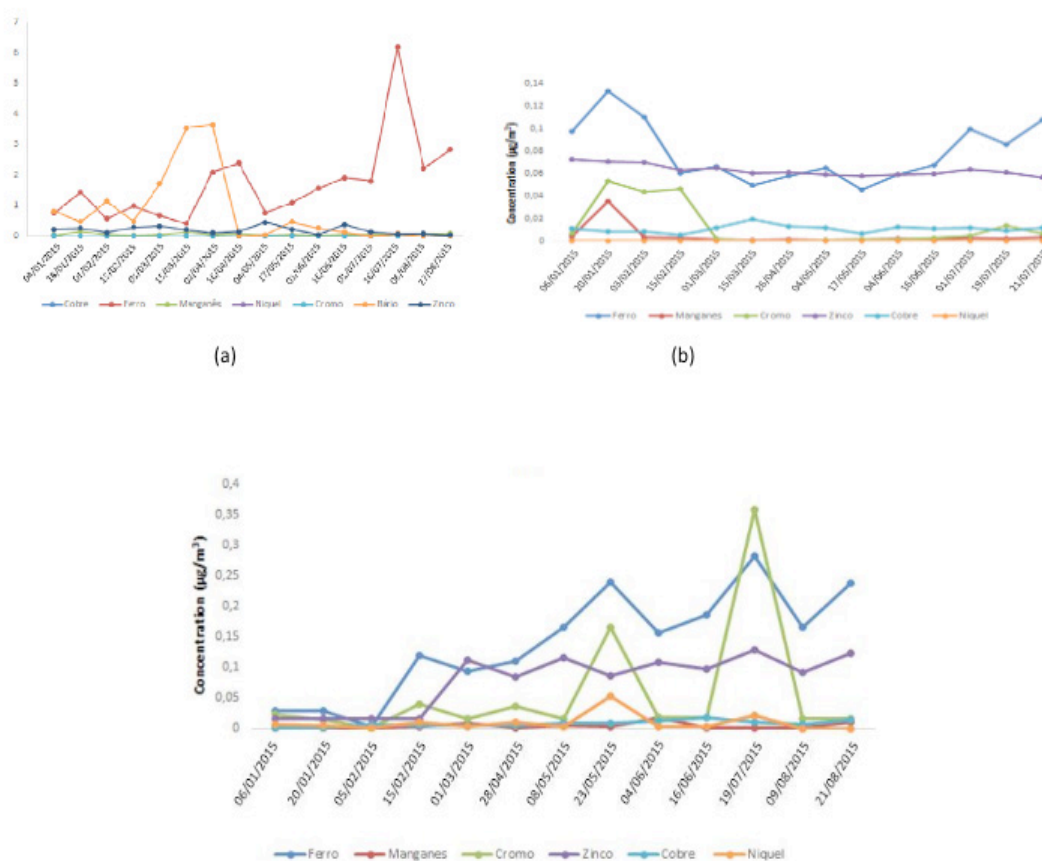


Figura 5: Concentração dos íons metálicos avaliados nas amostras estudadas. (a) Ponto 1; (b) Ponto 2; (c) Ponto 3.

É possível observar que as concentrações de Fe e Ba foram elevadas enquanto os outros metais apresentaram concentrações mais baixas, o que pode estar relacionado com emissões de solo, incluindo poeira ressuspensa de vias pavimentadas e não pavimentadas além de partículas oriundas de outras fontes de emissão, como por

exemplo emissão veicular. Alguns trabalhos relacionam os elementos Cu ao tráfego de veículos leves e Cu, Cr, Zn, Ni, Mn e Fe ao tráfego de veículos pesados, além disto os metais Ni, Zn e Cu são oriundos de queima de óleo combustível (OYAMA, 2010).

A exposição a partículas grossas e elementos como Fe e Mg são mais prováveis de ocorrer através da deposição seca, enquanto que partículas finas, são mais frequentemente depositados por via úmida, e são mais prováveis de conter elementos tais como Ca, Cr, Pb, Ni e V (MENDONÇA, 2013). Sendo assim, aplicando-se a correlação de Pearson entre os parâmetros precipitação média e concentração de ferro, obtêm-se um valor de -0,7850, indicando que existe uma relação linear entre estes parâmetros e que à medida que a precipitação média diminui a concentração de ferro no material particulado aumenta.

A análise exploratória de dados foi aplicada aos resultados a fim de avaliar se existem diferenças na emissão e composição do MP nos três pontos avaliados. As componentes relacionadas à concentração de íons Ferro e concentração de íons Manganês descrevem 80,0% da variação total dos dados e fornecem informações discriminatórias das amostras. As tendências observadas através da análise de PCA foram confirmadas através do dendrograma obtido pela HCA observando-se a formação de dois grandes agrupamentos.

5 | CONCLUSÕES

Os resultados obtidos permitiram detectar e quantificar o material particulado presente no ar, bem como avaliar a composição inorgânica do mesmo através de análises feitas utilizando EDX. Contudo, de acordo com o CONAMA e o Decreto Estadual, as concentrações de material particulado em suspensão ultrapassaram os padrões estipulados mais de uma vez no ano, podendo assim, causar prejuízos ao homem e ao meio ambiente.

As análises por FAAS revelaram que as concentrações encontradas de Bário, Ferro, Manganês e Zinco foram relativamente altas, podendo causar doenças à população local.

REFERÊNCIAS

ALVES, C.; Aerossóis atmosféricos: perspectiva histórica, fontes, processos químicos de formação e composição orgânica, 28, 859, 2005.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente CONAMA. Resolução N° 3 de 28 de junho de 1990. Dispõe sobre padrões de qualidade do ar, previstos no PRONAR. Brasília: MMA/CONAMA, 1990.

CASTILHO, I. N. B.; determinação de elementos traço em material particulado e em amostras de solo e feijão usando diferentes estratégias de introdução da amostra por espectrometria de absorção atômica em forno de grafite. 2012, dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina.

CATALÃO. Prefeitura Municipal de Catalão-GO. Plano Diretor de Desenvolvimento Sustentável

Urbano e Ambiental de Catalão. Lei Ambiental Nº 2.214 de 05 de agosto de 2004. Catalão-GO, 2004.

CLEMENTE, D. A.; Estudo de Impacto Ambiental das Fontes Industriais de Poluição do Ar no Município de Paulínia – S.P. Empregando Modelo ISCST3.2000. C.591e: Dissertação de Mestrado apresentada à Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, para obtenção do título de mestre em Engenharia Química – Campinas, 2000. 179p

DIAS, J.W.C.; Manual Energética: seleção, preparação e análises de filtros para AGV PTS. Energética, Rio de Janeiro, 2007.

GOOGLE. Google Earth. Version Pro. 2018. Nota (Catalão). Disponível em: <https://earth.google.com/web/>. Acesso em: 28/12/2018.

Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas - <http://www.iag.usp.br/>. Acessado em 28/12/2018.

LEITE, F.; Validação em Análise Química, 2008. Editora Ciências Exatas. 5 Edição.

MENDONÇA, S., BATISTA, R.; Estudo de espécies metálicas associadas ao MP10 e MP2,5 oriundos de emissões veiculares. Tese de Doutorado. Universidade Federal da Bahia, 2013.

OYAMA, B. S.; Identificação das fontes de partículas finas na atmosfera urbana de São Paulo. 2010. 93 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas, Universidade de São Paulo. São Paulo, 2010.

PATRA, A. K., GAUTAM, S., KUMAR, P.; Emissions and human health impact of particulate matter from surface mining operation – A review, *Environmental Technology & Innovation*, 5, 233-249, 2016.

PEREIRA, P. A. P.; Lopes, W. A.; Carvalho, L. S.; Rocha, G. O.; Bahia, N. C.; Loyola, J.; Quiterio, S. L.; Escaleira, V.; Arbilla, G.; de Andrade, J. B.; *Atmos. Environ.* 2007, 41, 7837.

QUEIROZ, P. G. M., JACOMINO, V. M. F., MENEZES, M. A. B. C.; Composição elementar do material particulado presente no aerossol atmosférico do município de sete lagoas, minas gerais, *Quim. Nova*, Vol. 30, No. 5, 1233-1239, 2007.

QUITÉRIO, S. L., ARBILLA, G., SILVA, C. R. S., ESCALEIRA, V. e MAIA, L.F.P.G.; Os Municípios da Baixada Fluminense do estado do Rio de Janeiro (BFRJ) e seus Problemas com a Qualidade do Ar. In: *Anais da 26ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química*. Poços de Caldas, MG. Maio de 2003.

RITZ, B.; WILHELM, M.; ZHAO, Y. Air pollution and infant death in Southern California, 1989-2000. *Pediatrics*, v. 118, n. 2, p. 493-502, 2006. RESENDE, F.; Poluição atmosférica por emissão de material particulado: avaliação e controle nos canteiros de Obras de edifícios. 2007, Dissertação de mestrado - Escola Politécnica - Universidade de São Paulo.

ROMUALDO, L. L., SANTOS, R. S., LIMA, F. C., ANDRADE, L. S., FERREIRA I. M., POZZA, S. A.; Environmental Impact Monitoring of a Minero-Chemical Complex in Catalão Urban Area of PTS, PM10 and PM2.5 by EDX Characterization, *Chemical engineering transactions*, v.43, 2015.

SOFER, T., BACCARELLI, A., CANTONE, L., COULL, B., MAITY, A., LIN, X., SCHWARTZ, J.; Exposure to airborne particulate matter is associated with methylation pattern in the asthma pathway. *Epigenomics*, v. 5, n. 2, p. 147-154, April 2013.

SOUZA, A. F. E.. Caracterização de material particulado atmosférico na cidade de Limeira-SP. Dissertação de mestrado. Faculdade de Tecnologia. Universidade Estadual de Campinas, 2015.

STELLMAN, J. M.; Encyclopedia of Occupational Health and Safety, 4th ed., International Labour Office: Geneva, 1998.

TURPIN, B.; Peer Reviewed: Options for Characterizing Organic Particulate Matter; Environ. Sci. Technol. 1999, 1, 76.

VASCONCELLOS, P. C.; Balasubramanian, R.; Bruns, R. E.; Sanchez-Ccoyllo, O.; Andrade, M. F.; Flues, M.; Water, Air, Soil Pollut. 2007, 186, 63.

MONITORAMENTO DA QUALIDADE DA ÁGUA DOS BEBEDOUROS DO IFSC – CAMPUS FLORIANÓPOLIS, COM ÊNFASE NA DETERMINAÇÃO DE ALUMÍNIO

Berenice da Silva Junkes

Instituto Federal de Santa Catarina – Campus
Florianópolis

Florianópolis – Santa Catarina

Alexsander Rodrigo Vieira de Oliveira

Instituto Federal de Santa Catarina – Campus
Florianópolis

Florianópolis – Santa Catarina

Bruno Visnadi da Luz

Instituto Federal de Santa Catarina – Campus
Florianópolis

Florianópolis – Santa Catarina

Júlia Ana Brando Souza

Instituto Federal de Santa Catarina – Campus
Florianópolis

Florianópolis – Santa Catarina

RESUMO: A água, enquanto essencial à vida e à atividade humana, é extremamente vulnerável a contaminações diversas, exigindo um acompanhamento constante de sua qualidade durante todo o processo de abastecimento. O trabalho descrito buscou monitorar a qualidade da água dos bebedouros do IFSC – Campus Florianópolis através de análises de condutividade, pH, turbidez, teores de Al^{+3} , F^- , cloro residual livre, e coliformes totais e termotolerantes, do período de agosto de 2016 a julho de 2017, comparando os resultados com pesquisa anterior realizada no

mesmo Campus e com a legislação vigente na época. As análises indicaram desvios no pH e irregularidades na turbidez, no teor de cloro residual livre e no teor de alumínio da água dos bebedouros monitorados. É recomendado que seja feito um acompanhamento rigoroso destes parâmetros, uma vez que tais irregularidades podem apresentar riscos à saúde humana, seja por facilitarem a proliferação de agentes patogênicos, seja por estarem relacionadas com enfermidades como a doença de Alzheimer, no caso do alumínio.

PALAVRAS-CHAVE: Monitoramento. Qualidade da água. Potabilidade.

ABSTRACT: Water, while essential to life and human activity, is extremely vulnerable to various contaminations, requiring constant monitoring of its quality throughout the supply process. This study aimed to monitor the water quality of the IFSC – Campus Florianópolis drinking water through conductivity, pH, turbidity, Al^{+3} , F^- , free residual chlorine, and total and thermotolerant coliforms from August 2016 to July 2017, comparing the results with previous research conducted in the same Campus and with the legislation in force at the time. Analyses indicated deviations in pH and irregularities in turbidity, free residual chlorine content and aluminum content of water from monitored drinking fountains. It is recommended that these

parameters be closely monitored, since such irregularities may present risks to human health, either because they facilitate the proliferation of pathogens or because they are related to diseases such as Alzheimer's disease, in the case of aluminum.

KEYWORDS: Monitoring. Water quality. Potability.

1 | INTRODUÇÃO

Os recursos hídricos constituem um dos patrimônios mais importantes do mundo, pois fornecem meios de sobrevivência para organismos vivos e possibilitam a utilização de diferentes tecnologias pela espécie humana (PALMA *et al*, 2015). Apesar da abundância de água no planeta, cobrindo três quartos da área superficial e sendo o composto inorgânico mais abundante na composição da matéria viva (BRASIL, 2006), a água para consumo humano é um recurso escasso e valioso: estima-se que, da água existente na Terra, 2,5% se caracteriza como água doce. Dessa parcela, apenas 0,3% são águas superficiais com potencial de exploração (CASTRO; SILVA; FABRI, 2013).

Aliada à escassez está a relativa facilidade de contaminação da água. Devido à sua elevada capacidade de dissolução e transporte de diversas substâncias, a água pode facilmente veicular agentes químicos e biológicos capazes de causar enfermidades através do consumo (BRASIL, 2006).

Para garantir a manutenção de boas condições da água distribuída pelos sistemas públicos de abastecimento, o Ministério da Saúde estabeleceu padrões nacionais de qualidade para água potável através da Portaria nº 2914/2011 (BRASIL, 2011), vigente até a publicação da Portaria de Consolidação Nº 5, de setembro de 2017 (BRASIL, 2017). Em Florianópolis, o fornecimento e, portanto, a vigilância da qualidade da água é responsabilidade da CASAN – Companhia Catarinense de Águas e Saneamento.

Alguns parâmetros físico-químicos, químicos e biológicos se destacam no processo de monitoramento da qualidade hídrica, como a condutividade, a turbidez, o pH, os teores de Al^{+3} , F^{-} e cloro residual livre, e a ocorrência de indicadores microbiológicos do grupo coliforme.

A condutividade é uma propriedade intrínseca da solução e indica o nível de mineralização e salinidade da amostra, já que deriva de altas concentrações iônicas (APHA, 2012). A presença de partículas coloidais ou em suspensão é capaz de alterar a capacidade de transmissão de luz pelo meio, ocorrendo espalhamento dos feixes luminosos em diferentes direções (BRASIL, 2006). A turbidez expressa a capacidade de uma amostra de espalhar e absorver a luz e indica a ocorrência de sólidos insolúveis na amostra, como particulados orgânicos, inorgânicos e microrganismos (APHA, 2012). A turbidez decorrente da presença de partículas orgânicas pode indicar um favorecimento da proliferação de microrganismos e, por isso, a presença de turbidez pode estar associada à transmissão de doenças por meios hídricos (TIWARI, 2015).

Uma das medições mais realizadas no monitoramento da qualidade da água em diversas etapas do abastecimento é a medição de pH (APHA, 2012). A medição do pH é importante para monitorar o caráter ácido-base e o potencial corrosivo das águas analisadas (APHA, 2012).

O alumínio é um metal naturalmente encontrado em águas superficiais e subterrâneas, e também no solo, sendo liberado por processos erosivos, vulcânicos e antropogênicos (FERREIRA *et al*, 2008). Sua abundância na crosta terrestre é de 8,1% (APHA, 2012). O alumínio também pode ser encontrado em águas que passaram por tratamentos de potabilidade, já que o sulfato e o policloreto de alumínio são utilizados como agentes coagulantes no processo (CASAN, [201-?]), tornando possível a presença residual desse elemento após o tratamento. O monitoramento das quantidades de alumínio é um aspecto importante na análise da qualidade das águas, visto que sua toxicidade está em pauta atualmente. Concentrações acima de 1,5 mg/L de Al^{+3} podem constituir uma ameaça ao ambiente marítimo (APHA, 2012). Além disso, relaciona-se o consumo humano de alumínio por vias hídricas e pela ingestão de alimentos com a ocorrência da doença de Alzheimer. Um histórico de diferentes estudos estabelece a correlação entre a presença de Al^{+3} no organismo e o desenvolvimento da doença, visto que “o alumínio intervém em diversos processos neurofisiológicos responsáveis pela degeneração característica da doença de Alzheimer” (FERREIRA *et al*, 2008).

A adição de cloro numa das etapas do tratamento de água é importante para a inativação e destruição de microrganismos presentes no meio, promovendo a desinfecção e higienização da água (APHA, 2012). Porém, alguns malefícios podem se dar pela cloração da água: o aroma e o sabor de fenóis e compostos orgânicos pode se tornar mais pronunciado; compostos de nitrogênio clorados podem causar danos ambientes aquáticos (APHA, 2012); substâncias carcinogênicas podem ser formadas (SOARES *et al*, 2016).

Os serviços públicos de abastecimento de água, em geral, adicionam fluoreto à água tratada e distribuída à população para prevenir a ocorrência de cáries, visto que a presença de 1,0 mg/L de F^- já é eficiente nessa redução. O excesso de flúor na água, porém, pode levar a fluorose, fazendo o monitoramento desse parâmetro uma questão de saúde pública (APHA, 2012).

O grupo das bactérias coliformes fecais engloba uma variedade de bactérias gram-negativas, anaeróbias facultativas, não formadoras de esporos e com formato de bastonete. A definição do grupo coliforme refere-se a bactérias de diferentes gêneros capazes de fermentar lactose com formação de gás e ácido, a 35 °C por 48 h (APHA, 2012). Apesar de não representarem um risco à saúde por si só, o grupo coliforme engloba bactérias de origem fecal, e pode servir de indicador para contaminação proveniente de fezes de animais de sangue quente, e, portanto, de outros patógenos de origem fecal (NOGUEIRA *et al*, 2003). Esse fator torna o acompanhamento dos níveis de coliformes um importante aspecto da análise da água de consumo humano.

Os padrões de potabilidade para esses parâmetros seguem abaixo:

Parâmetros	Valor
Condutividade elétrica	Não especificado
Turbidez	Máx. 5,0 NTU
pH	Mín. 6,0 – máx. 9,5
Alumínio	Máx. 0,2 mg/L
Cloro residual livre	Mín. 0,2 mg/L - máx. 5 mg/L
Fluoreto	Máx. 1,5 mg/L
Coliformes termotolerantes	Ausência

Tabela 1: valores aceitos pelo padrão de potabilidade do Ministério da Saúde para parâmetros físico-químicos, químicos e microbiológicos.

Um estudo realizado anteriormente no IFSC – Campus Florianópolis revelou parâmetros químicos e físico-químicos fora do exigido pela Portaria (PALMA *et al*, 2015). O pH, apesar de não obrigatório, tem a recomendação de estar entre 6,0 e 9,5; o estudo encontrou valores mínimos chegando a 5,55. A turbidez obtida superou o permitido em duas campanhas, chegando a 8,0 NTU. O cloro residual livre apresentou-se, diversas vezes, bastante abaixo do valor mínimo exigido, atingindo valores não detectáveis pelo método. Destacam-se nos resultados de Palma *et al* os valores de alumínio, que apresentaram-se acima do valor máximo permitido de 0,2 mg/L, chegando a 1,0 mg/L. A condutividade, o teor de fluoreto e a presença de coliformes termotolerantes não apresentaram irregularidades.

Este trabalho teve por objetivos avaliar a qualidade da água fornecida nos bebedouros do IFSC – Campus Florianópolis e distribuída pela CASAN, através da análise de condutividade elétrica, turbidez, pH, cloro residual livre, fluoreto, alumínio e coliformes totais e termotolerantes, com ênfase no monitoramento de Al^{3+} , tendo em vista o histórico de não conformidade com o exigido. Ainda, buscou-se comparar os resultados aqui obtidos com aqueles encontrados previamente em estudo realizado por Palma *et al* e com o padrão de potabilidade do Ministério da Saúde (BRASIL, 2011), que estava em vigência durante o período de coletas.

2 | METODOLOGIA

Foram selecionados os 14 bebedouros em funcionamento no IFSC – Campus Florianópolis mais utilizados pela comunidade acadêmica para realizar o acompanhamento dos parâmetros. O acompanhamento se deu do mês de agosto

de 2016 a julho de 2017, contando com quatro campanhas de análise da água dos bebedouros e uma campanha de análise da água proveniente diretamente das caixas d'água do Campus, recolhidas através das torneiras de 7 diferentes sanitários. Os bebedouros analisados eram compostos por filtro de carvão ativado, trocados periodicamente, de acordo com a manutenção necessária.

Os parâmetros monitorados foram a condutividade elétrica, o pH, a turbidez, os teores de cloro residual livre, fluoreto e alumínio, e os índices de coliformes totais e termotolerantes, sendo as análises físico-químicas realizadas em triplicata.

As amostras foram acondicionadas em frascos de polietileno, sendo prontamente encaminhadas para o laboratório para realização das análises, para que não houvesse alteração de fatores importantes como temperatura, aeração, sedimentação, etc. das amostras.

2.1 CONDUTIVIDADE E PH

A amostra foi lida usando um condutivímetro e um medidor de pH, ambos de bancada da marca MS TECNOPON, modelos mCa-150 e mPa-210, respectivamente. O padrão de condutividade usado na calibração do condutivímetro era de 1408,3 $\mu\text{S}/\text{cm}$. O pH dos tampões usados na calibração do medidor de pH tinha valores de 4 e 7.

2.2 TURBIDEZ

A turbidez foi medida num turbidímetro nefelométrico da marca MS TECNOPON, modelo TB-1000P. A calibração foi feita com padrões de 0,1, 1, 10, 100 e 1000 NTU. As amostras foram agitadas após serem inseridas nas células de medição, para promover homogeneização do líquido. O valor de turbidez em NTU foi lido diretamente no indicador do aparelho.

2.3 ALUMÍNIO

A metodologia para análise do alumínio foi fornecida pela empresa Alfakit. O método é espectrofotométrico e se baseia na leitura do complexo formado pelo íon Al^{3+} e o eriocromo cianina R (APHA, 2012).

A curva de calibração foi feita usando a solução padrão de alumínio de concentração $100 \pm 0,07 \text{ mg/L}$. Foram empregados padrões de concentrações de 0,10, 0,20, 0,40, 0,60, 0,80 e 1,00 mg/L. As leituras foram feitas num espectrofotômetro Agilent Technologies Cary 60 UV-Vis em comprimento de onda de 535 nm.

2.4 CLORO RESIDUAL LIVRE

A medição do teor de cloro residual livre foi feita de duas formas: pela titulação

iodométrica, na 2ª campanha, e pelo método colorimétrico DPD, da 3ª campanha até as análises posteriores (APHA, 2012).

2.5 FLUORETO

A medição das quantidades de fluoreto foi feita de modo similar à medição de alumínio. Usou-se o kit de reagentes da Alfakit, baseado no método espectrofotométrico de SPADNS. Nessa metodologia, a adição de um pigmento orgânico associado a zircônio à amostra causa uma descoloração do pigmento proporcional à quantidade de fluoreto (APHA, 2012).

Foram preparados padrões de fluoreto a partir de uma solução de concentração $100 \pm 0,06$ mg/L, fornecida pelo fabricante. Os padrões empregados foram de concentrações de 0,10, 0,20, 0,40, 0,60, 0,80 e 1,00 mg/L. As leituras foram feitas em comprimento de onda de 595 nm, no espectrofotômetro Agilent Technologies Cary 60 UV-Vis.

2.6 COLIFORMES

A análise de coliformes totais e termotolerantes foi feita com base no método dos tubos múltiplos conforme descrito na literatura (APHA, 2012).

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 ANÁLISE DOS BEBEDOUROS

3.1.1 PH

As análises de pH dos bebedouros da 1ª, 2ª e 3ª campanha mostraram-se dentro dos padrões recomendados pela Portaria nº 2914/11, encontrando-se entre 6,0 e 9,5 (Tabela 2). Contudo, na última campanha apenas um bebedouro encaixou-se na faixa, indicando um distúrbio uniforme, possivelmente relacionado com o aumento de concentração de alumínio detectado no mesmo período (Tabela 6).

Pontos	1ª campanha	2ª campanha	3ª campanha	5ª campanha
P1	7,40	$6,24 \pm 0,09$	$7,40 \pm 0,15$	$5,83 \pm 0,08$
P2-A ²	7,11	$6,26 \pm 0,07$	$7,27 \pm 0,07$	$5,69 \pm 0,02$
P3	6,94	$6,27 \pm 0,03$	$7,28 \pm 0,08$	$5,76 \pm 0,04$
P4	7,12	$6,26 \pm 0,01$	$7,27 \pm 0,04$	$6,05 \pm 0,02$
P5-A ²	6,88	$6,29 \pm 0,06$	$7,36 \pm 0,20$	$5,67 \pm 0,03$
P6	7,21	$5,99 \pm 0,03$	$7,29 \pm 0,25$	$5,89 \pm 0,03$
P7-A ²	7,30	$5,95 \pm 0,10$	$7,13 \pm 0,01$	$5,82 \pm 0,04$

P8	7,45	5,86 ± 0,16	7,10 ± 0,02	5,62 ± 0,07
P9	7,51	6,30 ± 0,07	7,13 ± 0,01	5,71 ± 0,04
P10	7,05	6,29 ± 0,05	7,10 ± 0,01	5,67 ± 0,03
P11	7,12	5,91 ± 0,11	7,10 ± 0,01	5,86 ± 0,04
P12-A²	7,00	5,98 ± 0,08	7,04 ± 0,01	5,41 ± 0,06
P13	7,04	5,87 ± 0,16	X ¹	X ¹
P14-A²	6,93	6,08 ± 0,08	7,03 ± 0,03	5,56 ± 0,06

Tabela 2: Valores de pH obtidos durante as campanhas. Valores destacados encontram-se fora do recomendado pela Portaria nº 2914/11

¹ X – Bebedouro não estava em funcionamento durante a coleta

² A – Bebedouro adaptado

3.1.2 CONDUTIVIDADE

Os valores de condutividade variaram entre 43,19 e 72,72 $\mu\text{S}/\text{cm}$ nas 2^a, 3^a e 5^a campanhas. Na primeira, houve dois picos: um de 111,09 $\mu\text{S}/\text{cm}$ e outro de 96,24 $\mu\text{S}/\text{cm}$, indicando um aumento de concentração de íons naqueles pontos (Tabela 3).

Pontos	1^a campanha	2^a campanha	3^a campanha	5^a campanha
P1	96,24	54,32 ± 2,70	53,32 ± 0,28	51,97 ± 0,56
P2-A²	52,37	54,53 ± 2,15	53,61 ± 0,92	48,46 ± 1,08
P3	76,50	59,53 ± 6,60	51,58 ± 2,96	48,78 ± 0,69
P4	111,09	61,52 ± 13,14	50,41 ± 0,11	48,12 ± 0,99
P5-A²	54,44	50,46 ± 2,19	51,78 ± 0,08	51,24 ± 0,40
P6	66,28	55,81 ± 4,03	54,75 ± 4,05	52,14 ± 0,92
P7-A²	69,42	51,70 ± 1,47	58,02 ± 0,18	49,29 ± 2,72
P8	54,26	51,85 ± 1,58	51,85 ± 1,58	48,65 ± 0,86
P9	49,38	57,37 ± 2,28	47,89 ± 0,37	43,19 ± 1,14
P10	52,50	58,36 ± 1,23	53,18 ± 0,25	53,68 ± 1,01
P11	52,92	55,80 ± 2,21	51,82 ± 1,00	50,88 ± 0,15
P12-A²	58,41	49,64 ± 2,01	52,61 ± 0,21	51,79 ± 0,24
P13	58,95	72,72 ± 3,47	X ¹	X ¹
P14-A²	54,44	50,77 ± 0,92	51,47 ± 0,44	51,62 ± 0,29

Tabela 3: Valores de condutividade ($\mu\text{S}/\text{cm}$) obtidos durante as campanhas

¹ X – Bebedouro não estava em funcionamento durante a coleta

² A – Bebedouro adaptado

3.1.3 TURBIDEZ

Nas duas primeiras campanhas, houve diversos pontos com turbidez acima do máximo estipulado pela Portaria nº 2914/2011, sendo 8 deles na 1ª campanha, e 5 na 2ª. Isto pode ser causado por um excesso de sólidos insolúveis na água, que podem servir como alojamento para a proliferação de bactérias. Na 3ª e 4ª campanhas, todos os valores obtidos estiveram dentro do estabelecido pela mesma Portaria (Tabela 4).

Os resultados obtidos nas duas primeiras campanhas indicam possível problema no armazenamento da água no IFSC, visto que bebedouros abastecidos pela mesma caixa d'água apresentam resultados semelhantes entre si.

Pontos	1ª campanha	2ª campanha	3ª campanha	5ª campanha
P1	5,9	2,6 ± 0,2	1,12 ± 0,02	1,61 ± 0,03
P2-A ²	4,4	10,4 ± 0,2	1,64 ± 0,42	0,77 ± 0,19
P3	8,5	3,1 ± 0,2	1,18 ± 0,02	1,06 ± 0,09
P4	5,9	12,8 ± 0,6	0,92 ± 0,04	1,26 ± 0,00
P5-A ²	9,3	2,9 ± 0,4	1,05 ± 0,03	0,74 ± 0,05
P6	1,04	0,89 ± 0,15	1,08 ± 0,02	1,06 ± 0,00
P7-A ²	1,01	11,6 ± 0,1	2,34 ± 0,50	0,66 ± 0,05
P8	0,90	7,8 ± 0,9	2,58 ± 1,43	1,11 ± 0,13
P9	6,7	14,4 ± 1,0	2,33 ± 0,34	0,38 ± 0,04
P10	5,8	5,1 ± 0,8	2,54 ± 0,72	0,14 ± 0,01
P11	1,83	0,74 ± 0,04	0,54 ± 0,05	0,78 ± 0,12
P12-A ²	6,5	0,70 ± 0,17	0,69 ± 0,10	0,48 ± 0,01
P13	4,3	4,7 ± 0,5	X ¹	X ¹
P14-A ²	7,2	3,6 ± 1,3	1,04 ± 0,10	0,63 ± 0,29

Tabela 4: Valores de turbidez (NTU) obtidos durante as campanhas. Valores destacados encontram-se fora da Portaria nº 2914/11

¹ X – Bebedouro não estava em funcionamento durante a coleta

² A – Bebedouro adaptado

3.1.4 CLORO RESIDUAL LIVRE

O teor de cloro residual livre esteve abaixo do mínimo estipulado pela Portaria nº 2914/2011 em diversos bebedouros, em todas as campanhas em que este parâmetro foi medido (Tabela 5). Na 2ª campanha, 6 bebedouros não apresentaram os mínimos 0,2 mg/L de concentração de cloro residual livre. Na 3ª, 10 bebedouros, e na 5ª, 8. Estas flutuações observadas podem ter sido causadas devido, principalmente, a dois fatores: as elevações de temperaturas decorrentes dos meses em que procedeu-se as

análises, culminando na volatilização do cloro, e também, pelo filtro de carvão ativado presente nos bebedouros, o qual atua de forma a remover o cloro presente na água potável (SCHIMDT, 2011).

Como o cloro possui poder bactericida, estas irregularidades encontradas podem significar risco de proliferação de microrganismos nocivos à saúde humana.

Pontos	2ª campanha	3ª campanha	5ª campanha
P1	ND3	0,08	0,07
P2-A²	0,331 ± 0,025	0,06	0,17
P3	0,170 ± 0,006	0,11	0,11
P4	0,865 ± 0,014	0,18	0,17
P5-A²	0,218 ± 0,012	0,19	0,35
P6	ND3	0,14	0,08
P7-A²	ND3	0,17	X ¹
P8	ND3	0,19	0,17
P9	1,32 ± 0,09	0,58	1,32
P10	1,08 ± 0,10	0,15	0,40
P11	0,38 ± 0,00	0,27	0,12
P12-A²	ND3	0,32	0,14
P13	1,14 ± 0,05	X ¹	X ¹
P14-A²	0,29 ± 0,01	0,13	0,30

Tabela 5: Valores de teor de cloro residual livre (mg/L) obtidos durante as campanhas. Valores destacados encontram-se fora do padrão estipulado pela Portaria nº 2914/11.

¹ X – Bebedouro não estava em funcionamento durante a coleta

² A – Bebedouro adaptado

³ ND – Não detectado

3.1.5 ALUMÍNIO

Na 3ª campanha, um bebedouro apresentou teor elevado de alumínio, ultrapassando o dobro do máximo estipulado pela Portaria nº 2914/2011. Na 5ª campanha, todos os bebedouros analisados, exceto um, ultrapassaram tal limite (Tabela 6). Esta irregularidade merece muita atenção, uma vez que o excesso de alumínio nas águas de Florianópolis é recorrente e pode estar relacionado com a incidência da doença de Alzheimer (FERREIRA *et al*, 2008).

Os resultados obtidos nesta pesquisa para o teor de alumínio não estiveram tão acima do limite quanto os encontrados pelo estudo realizado previamente, nas quais 5 bebedouros chegaram a apresentar teor de alumínio acima de 0,8 mg/L, e outro 4 acima de 0,5 mg/L (PALMA *et al*, 2015). Isto indica que a implantação de novos floccodecantadores realizada pela CASAN (CASAN, 2015) tem surtido algum efeito

no teor de alumínio das águas de Florianópolis, mas não resolveu o problema por completo.

A alta observada no teor de alumínio coincidiu com o período no qual o pH da água dos bebedouros encontrou-se abaixo de 6, limite inferior da Portaria nº 2914/2011. Coagulantes a base de alumínio, utilizados pela CASAN, decantam-se mais eficazmente em pH maior que 6 (MATOS *et al*, 2007). Portanto, é possível que tais irregularidades estejam relacionadas.

Pontos	1ª campanha	2ª campanha	3ª campanha	5ª campanha
P1	0,0280	0,0213	0,1539	0,275
P2-A ²	0,0315	0,0994	0,1132	0,228
P3	0,0560	0,0179	0,0794	0,251
P4	0,0231	0,1978	0,0595	0,280
P5-A ²	0,0695	0,0191	0,1570	0,215
P6	0,0643	0,0187	0,0743	0,246
P7-A ²	0,1105	0,0392	0,0392	X ¹
P8	0,0443	0,1473	0,1520	0,294
P9	0,0559	0,0312	0,0545	0,190
P10	0,0082	0,1041	0,1230	0,248
P11	0,0512	0,0479	0,0864	0,222
P12-A ²	0,0229	0,0278	0,5523	0,260
P13	0,0695	0,0750	X ¹	X ¹
P14-A ²	0,0473	0,0127	0,0012	0,223

Tabela 6: Valores de teor de alumínio (mg/L) obtidos durante as campanhas. Valores destacados encontram-se fora do padrão exigido pela Portaria nº 2914/11

¹ X – Bebedouro não estava em funcionamento durante a coleta

² A – Bebedouro adaptado

3.1.6 FLUORETO

Em todas as campanhas, o teor de fluoreto de todos os bebedouros esteve dentro dos limites estabelecidos pela Portaria nº 2914/2011 (Tabela 7).

Pontos	1ª campanha	2ª campanha	3ª campanha
P1	0,757	0,708	0,672
P2-A ²	0,924	0,429	0,771
P3	0,769	0,677	0,687
P4	0,713	0,695	0,703
P5-A ²	0,754	0,725	0,745

P6	0,796	0,715	0,526
P7-A²	0,762	0,680	X ¹
P8	1,190	0,686	0,624
P9	0,930	0,392	0,897
P10	1,103	0,431	0,843
P11	1,188	0,495	0,586
P12-A²	1,008	0,423	0,549
P13	1,003	X ¹	X ¹
P14-A²	1,043	0,514	0,730

Tabela 7: Valores de teor de fluoreto (mg/L) obtidos durante as campanhas. Todos os valores estão de acordo com a Portaria nº 2914/11

¹ X – Bebedouro não estava em funcionamento durante a coleta

² A – Bebedouro adaptado

3.1.6 ANÁLISE BACTERIOLÓGICA

Após executadas as análises bacteriológicas, os valores de NMP obtidos indicaram ausência de coliformes totais e termotolerantes em todos os pontos averiguados, mostrando-se de acordo com os padrões microbiológicos estipulados pela Portaria nº 2914/2011. Este resultado reflete a eficiência do tratamento de água, especialmente na etapa de desinfecção, e mostra, também, a salubridade dos bebedouros analisados, assim como o satisfatório funcionamento de seus filtros.

3.2 ANÁLISE DAS CAIXAS D'ÁGUA

3.2.1 ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS E QUÍMICAS

Os valores de pH, turbidez, concentração de cloro residual livre e de fluoreto obtidos mostraram-se de acordo com o exigido pela legislação em todos os pontos de coleta. Uma única caixa d'água apresentou teor de alumínio acima do estipulado pela Portaria (Tabela 8).

Pontos	pH	Condutividade (µS/cm)	Turbidez (NTU)	CRL ¹ (mg/L)	Alumínio (mg/L)	Fluoreto (mg/L)
P1	7,29 ± 0,24	48,68 ± 1,37	0,92 ± 0,12	1,02	0,412	0,477
P2	7,53 ± 0,44	54,76 ± 0,98	1,11 ± 0,02	0,97	0,137	0,523
P3	7,73 ± 0,30	65,85 ± 1,12	0,42 ± 0,01	0,21	0,082	0,411
P4	7,46 ± 0,32	59,23 ± 2,51	0,76 ± 0,02	0,60	0,016	0,498
P5	7,32 ± 0,26	53,01 ± 0,52	1,16 ± 0,02	0,76	0,021	0,463
P6	7,24 ± 0,29	54,49 ± 0,31	1,17 ± 0,02	0,99	0,109	0,491
P7	7,12 ± 0,17	56,98 ± 1,30	1,15 ± 0,03	0,29	0,047	0,485

Tabela 8: Valores obtidos nas análises físico-químicas e químicas das caixas d'água durante a 4ª campanha. Valores destacados encontram-se fora do exigido pela Portaria nº 2914/11

¹ Cloro residual livre

3.2.2 ANÁLISE BACTERIOLÓGICA

Os pontos P1, P2, P3, P4, P5 e P6 revelaram ausência de coliformes, de acordo com os valores de NMP encontrados. Já o ponto P7 apresentou um valor de 350 NMP/100mL tanto para a análise de coliformes totais quanto para termotolerantes, revelando-se fora dos parâmetros estipulados pela Portaria nº 2914/2011 (Tabela 9). Esta contaminação pode ter sido ocasionada devido à falta de higienização frequente da caixa d'água em questão e às tubulações. Sem a manutenção e limpeza periódica, o acúmulo de sujidades e lodo pode oferecer um ambiente propício para o desenvolvimento de bactérias patogênicas, por isso é recomendado que sejam feitas análises periódicas da qualidade da água proveniente diretamente das caixas d'água.

Pontos	Coliformes totais (NMP/100mL)	Coliformes termotolerantes (NMP/100mL)
P1	<2	<2
P2	<2	<2
P3	<2	<2
P4	<2	<2
P4	<2	<2
P6	<2	<2
P7	350	350

Tabela 9: Valores de NMP obtidos durante a 4ª campanha

4 | CONCLUSÃO

As análises efetuadas no presente estudo permitem que sejam tiradas algumas conclusões sobre a qualidade e potabilidade da água dos bebedouros do IFSC – Campus Florianópolis. Com exceção do fluoreto, cujo teor estava dentro do estabelecido pela Portaria nº 2914/2011 em todas as análises, e da condutividade, que não é regulamentada pela Portaria, todos os outros parâmetros físico-químicos e químicos apresentaram irregularidades em algum momento ao longo da verificação.

Em diversos bebedouros foi constatada turbidez acima do valor máximo permitido. Este é um forte indicador de que há excesso de partículas sólidas em suspensão na água, possivelmente, matéria orgânica. Embora não tenham sido encontrados coliformes totais ou termotolerantes na água dos bebedouros, houve ocorrência de presença deles em uma das caixas d'água analisadas. Tal fato é um

indicativo de que estudos futuros deverão ser realizados no controle da qualidade da água dessas caixas receptoras.

As medições de teor de alumínio revelaram que provavelmente ainda há problemas com a sua concentração nas águas de Florianópolis. Pesquisas anteriores já indicavam que o teor de alumínio estava muito acima do limite estabelecido pela Portaria nº 2914/2011. Na presente pesquisa, as concentrações encontradas deste metal foram menos elevadas, mas ainda ultrapassaram, por vezes, o limite da Portaria. Algumas pesquisas relacionam o consumo excessivo de alumínio com a doença de Alzheimer, portanto, é essencial que este parâmetro seja verificado com rigor em análises futuras.

A água dos bebedouros do IFSC – Campus Florianópolis não atinge com consistência todos os parâmetros de potabilidade. Como discutido, irregularidades nestes parâmetros podem representar risco à saúde humana, sendo, portanto, de suma importância que haja um acompanhamento profundo da qualidade das águas dos bebedouros da instituição por pesquisas posteriores.

5 | AGRADECIMENTOS

Agradecemos ao IFSC e ao CNPq (Edital 01/2016/PROPPi).

REFERÊNCIAS

APHA - AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. **Standard Methods of the Examination of Water and Wastewater**. 22^a ed. Washington: American Public Health Association (APHA), American Water Works Association (AWWA), Water Environmental Federation (WEF), 2012.

BRASIL. **Vigilância e controle da água para consumo humano**. Brasília: Ministério da Saúde, 2006.

BRASIL. **Portaria Nº 2.914, de 12 de Dezembro de 2011**. Disponível em: <http://bvsmms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/gm/2011/prt2914_12_12_2011.html>. Acesso em: 22 set. 2017.

BRASIL. **Portaria de Consolidação Nº 5, de 28 de Setembro de 2017**. Disponível em: <http://bvsmms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/gm/2017/prc0005_03_10_2017.html>. Acesso em: 19 dez. 2018.

CASAN. **Casan abre obra do floccodecantador à imprensa**. Disponível em: <<http://www.casan.com.br/noticia/index/url/casan-abre-obra-do-floccodecantador-a-imprensa#0>>. Acesso em: 11 out. 2017.

CASAN. **Estação de tratamento de água - ETA**. Disponível em: <<http://www.casan.com.br/menu-conteudo/index/url/estacao-de-tratamento-de-agua-eta#200>>. Acesso em: 23 set. 2017.

CASTRO, A. Z.; SILVA, B. M.; FABRI, R. L. Avaliação da qualidade físico-química e microbiológica da água dos bebedouros de uma instituição de ensino superior de Juiz de Fora, Minas Gerais. **Nutrir Gerais – Revista Digital de Nutrição**, Ipatinga, v. 7 n. 12, p. 984-998, fev./jul. 2013.

FERREIRA, P. C. *et al.* Alumínio como fator de risco para a doença de Alzheimer. **Revista Latino-Americana de Enfermagem**, v. 16, n. 1, jan./fev. 2008.

MATOS, A. T. *et al.* **Efeitos da coagulação e do pH da solução na turbidez da água, em recirculação, utilizada no processamento dos frutos do cafeeiro.** Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/eagri/v27n2/a25v27n2.pdf>>. Acesso em: 29 out. 2017.

NOGUEIRA, G. *et al.* Microbiological quality of drinking water of urban and rural communities, Brazil. **Rev. Saúde Pública**, São Paulo, v. 37, n. 2, p. 232-236, abr. 2003. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0034-89102003000200011&lng=en&nrm=iso>. Acesso em: 25 set. 2017.

PALMA, S. K. *et al.* **Avaliação da qualidade da água dos bebedouros do IFSC – Câmpus Florianópolis através de parâmetros físicos, químicos e microbiológicos.** In: SEMINÁRIO DE ENSINO, PESQUISA, EXTENSÃO E INOVAÇÃO, 5., 2015. Criciúma. Resumos... Florianópolis: IFSC, 2015. Curso de Química, Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Santa Catarina, Florianópolis, 2015.

QURESHIMATVA, U. M. *et al.* Determination of Physico-Chemical Parameters and Water Quality Index (Wqi) of Chandlodia Lake, Ahmedabad, Gujarat, India. **Journal of Environmental & Analytical Toxicology**, v. 5, n. 4, jul. 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.4172/2161-0525.1000288>>. Acesso em: 22 set. 2017.

SCHMIDT, C. G. **Desenvolvimento de filtros de carvão ativado para remoção do cloro da água potável.** 2011. 90 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2011.

SOARES, S. S. *et al.* Avaliação de métodos para determinação de cloro residual livre em águas de abastecimento público. **Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas**, Londrina, v. 37, n. 1, p. 119-130, jan./jun. 2016.

TIWARI, S. Water Quality Parameters – A Review. **International Journal of Engineering Science Invention Research & Development**, v. 1, n. 9, mar. 2015. Disponível em: <http://www.ijesird.com/March_Paper/March_paper_1.pdf>. Acesso em: 22 set. 2017.

AVALIAÇÃO DOS RENDIMENTOS DA CASCA DO CAULE DO *Croton cajucara* BENTH

Alexandre Augusto Moraes de Souza

Universidade Federal do Pará
Belém - Pará

Cintya Cordovil Rodrigues

Universidade Federal do Pará
Belém - Pará

Davi do Socorro Barros Brasil

Universidade Federal do Pará
Belém - Pará

RESUMO: *Croton cajucara* BENTH, popularmente conhecido como “sacaca”, é uma planta Amazônica usualmente empregada para o tratamento de patologias, como dores estomacais. O objetivo do presente trabalho foi analisar o rendimento (em base seca) dos extratos da casca do caule da “sacaca”. Para isso, realizou-se uma extração convencional utilizando um extrator de aço-inox o qual seguiu o planejamento experimental de dois fatores e dois níveis, sendo eles a temperatura (50°C e 60°C) e granulometria (0,10 mm e 0,51 mm) do material botânico, para determinar quais variáveis influenciaram no processo de extração. O planejamento experimental apresentava um total de quatro corridas experimentais e mais uma replicata, onde, para cada corrida, empregaram-se um nível e um fator de forma aleatória. Os rendimentos máximo e mínimo

foram, respectivamente para as corridas 6 (T = 60 °C; G = 0,10 mm) com 9,11 % e 5 (T = 50°C; G = 0,10 mm) com 5,15 %. Todos os resultados foram tratados estatisticamente e, de modo geral, comprovaram que as melhores condições de extração foram T= 60°C e G = 0,10 mm.

PALAVRAS-CHAVE: Sacaca; Extração; Rendimento.

ABSTRACT: *Croton cajucara* BENTH, popularly known as “sacaca”, is an Amazonian plant usually used for the treatment of pathogens such as stomach pains. The objective of the present work was to analyze the yield (on dry basis) of the extracts of the bark of the stem of the “sacaca”. For this, a conventional extraction was carried out using a stainless steel extractor which followed the experimental design of two factors and two levels, being the temperature (50 ° C and 60 ° C) and granulometry (0.10 mm and 0.51 mm) of the botanical material, to determine which variables influenced the extraction process. The experimental design presented a total of four experimental runs and one more replicate, where, for each race, a level and a random factor were used. The maximum and minimum yields were, respectively, for runs 6 (T = 60 °C, G = 0.10 mm) with 9.11% and 5 (T = 50 °C, G = 0.10 mm) with 5,15 %. All the results were treated statistically and, in general, proved that the best extraction conditions were

T = 60 °C and G = 0.10 mm.

KEYWORDS: Sacaca; Extraction; Yield.

1 | INTRODUÇÃO

Segundo Maciel (2002), o uso de plantas para fins medicinais é muito comum, tornando verídicas as informações terapêuticas que foram sendo acumuladas durante vários séculos. De acordo com isso, esse tipo de modalidade de cultura medicinal estimula o grande interesse de diversos cientistas em estudos envolvendo áreas multidisciplinares, como botânica e farmacologia, que em conjunto enriquecem os conhecimentos sobre a inesgotável fonte medicinal natural: a flora mundial.

Croton cajucara BENTH (*C. cajucara*), usualmente denominado como “sacaca”, que na língua Tupi significa “feitiço”, é utilizado como planta medicinal para tratamento de diversas doenças. Sua árvore pode chegar entre 6 a 10 metros de altura, sendo predominante na Região Amazônica, tendo como centro de dispersão o Estado do Pará. Apresenta propriedades de erva daninha e é considerada uma planta de crescimento secundário no qual habita terras abandonadas e clareiras recentes. Ademais, é constantemente encontrada em várzeas altas. Adapta-se, com facilidade, em solos como de argila amarela de fertilidade muito baixa. Ou seja, é uma árvore que não necessita de solos ricos e é resistente a pragas (MACIEL et al, 2002; MACIEL et al., 1998a; TIEPPO, 2007).

Porta madeira branco-amarelada com cascas aromáticas, folhas inteiras e simples (**Figura 1**), pecioladas, estipuladas, lanceoladas, penínérveas, verdes com limbos divididos em lobos ou segmentos, inflorescência racemosa com flores de sexo separado, fruto seco, esquizocárpico, separando-se em 3 cocos, bem como sementes ricas em endosperma (TIEPPO, 2007; DI STASI, 1988; VAN DEN BERG et al., 1982). Têm racemos terminais com nove centímetros de comprimento, têm-se sete flores femininas na base e doze masculinas na porção mediana terminal, de cor amarelada. Em relação aos frutos são cápsulas globosas de um pouco menos de um centímetro de comprimento, onde há uma semente em cada carpelo. A planta multiplica-se apenas por sementes (LORENZI et al., 2002; TIEPPO, 2007).



Figura 1. Folha do *Croton cajucara* BENTH

Fonte. LORENZI, 2002.

Em algumas regiões do Norte, mais especificamente no Estado do Pará, as folhas e cascas de caule do *C. cajucara* são empregadas para combater diabetes, diarreia, malária, febre, problemas estomacais, inflamação do fígado, rins, vesícula e no controle de índices elevados de colesterol. Esta planta também é comercializada em algumas farmácias de manipulação e, nesta situação o pó das cascas do caule é vendido em cápsulas. Folhas da sacaca são vendidas em feiras livres da cidade de Belém-PA, para o tratamento de incômodos no fígado, pois esta auxilia na digestão principalmente após ingestão de alimentação rica em gorduras. Usualmente, o pó das folhas é vendido com indicação hepatoprotetora, para tratamento do diabetes e em dietas de emagrecimento (MACIEL et al., 2007a; 2007b; 2006a; 2002a; 2002b; 1998a; VEIGA JR. et al., 2005; SOARES, 2004; LEAL, 2008).

Apesar do *C. cajucara* apresentar uma gigantesca representatividade na medicina tradicional, no final do século XIX, apenas poucas avaliações farmacológicas haviam sido efetuadas com essa espécie (MACIEL et al, 2002; CAMPOS et al. 2002; TIEPPO, 2007). Sendo que as primeiras descobertas fitoquímicas utilizando cascas do caule da *Croton cajucara* BENTH (**Figura 2**) foram realizadas através de pesquisadores da Universidade Federal do Pará. A partir de então esta planta vem sendo analisada (SIMÕES et al., 1979; TIEPPO, 2007).



Figura 2. Cascas do caule do *Croton cajucara* BENTH

Fonte. MIOTTO, 2001.

Estudos farmacológicos utilizando princípios bioativos, tal como extratos das cascas do caule da *Croton cajucara* BENTH mostraram resultados de ações antiinflamatória e antinociceptiva (efeitos relacionados com indicações da planta para o tratamento de inflamações em geral), efeito hipoglicemiante (para o tratamento de diabetes); atividade antiespasmódica (tratamento da diarreia); atividade antiulcerogênica (tratamento de problemas estomacais como azia, gastrite, úlcera gástrica). Nesta espécie ainda foram evidenciadas propriedades biológicas não mencionadas pelos usuários da planta, tais como: atividade antitumoral, antiestrogênica e citotóxica (COSTA et al., 2007; MACIEL et al., 2007a; 2007b; 2006a; 2002b; 2000; 1998a; VEIGA JR et al., 2005; GRYNBERG et al., 1999; LUNA COSTA et al., 1999; CARVALHO et al., 2007; LEAL, 2008).

Estudos realizados com folhas e cascas do caule do *Croton cajucara*, que objetivaram o isolamento de substâncias majoritárias que, posteriormente, pudessem apresentar representatividade em testes biológicos, detectaram que as cascas deste vegetal são ricas em diterpenos (do tipo clerodano), nos quais foram isolados: *trans*-desidrocrotonina (DCTN), *trans*-crotonina (CTN), *cis*-cajucarina B (c-CJC-B), *trans*-cajucarina B (t-CJC-B), cajucarina A (CJC-A), cajucarinolida (CJCR), iso-cajucarinolida (ICJCR), isosacacarina (ISCR) e o triterpeno ácido acetilaleuritólico (AAA) (MACIEL et al., 2007a; 2006a; 2006b; 2003; 2002b; 2000; 1998a; 1998b; BARRETO et al., 2005; ICHIHARA et al., 1992; KUBO et al., 1991; ITOKAWA et al., 1990; SIMÕES 1979; LEAL, 2008).

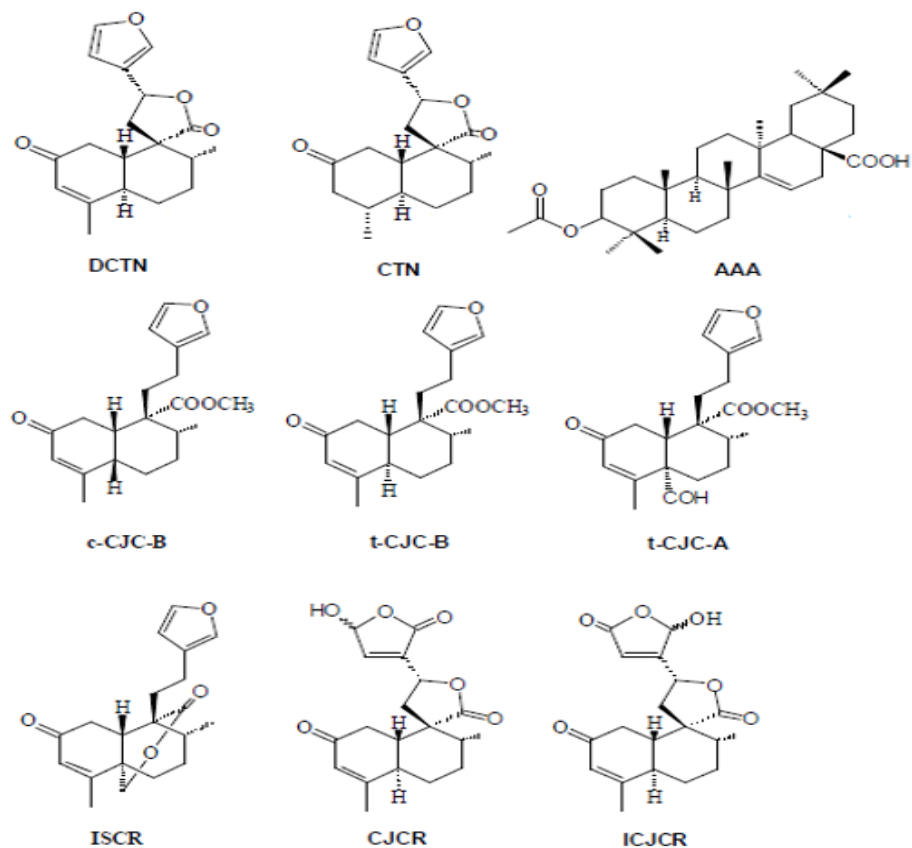


Figura 3. Estruturas isoladas da casca do caule do *Croton cajucara* BENTH

Fonte. TIVERON, 2010.

2 | OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Avaliação do método de extração sólido-líquido convencional, considerado sua capacidade extratora.

2.2 Objetivos específicos

a) Estudar o processo de extração sólido-líquido da casca do caule do *Croton cajucara* Benth com utilização de álcool etílico como solvente, a partir de um planejamento pré-estabelecido.

b) Avaliação dos rendimentos das cascas do caule do *Croton cajucara* Benth, após passarem pelo processo extrativo.

3 | MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Extração convencional

3.1.1 Obtenção do material botânico

Neste estudo foram coletados cascas do caule de *Croton cajucara* BENTH na cidade de Belém, no estado do Pará. A coleta foi realizada no período matutino, no décimo terceiro dia do mês de Setembro de 2016 (**Figura 4**).



Figura 4. Material coletado

As cascas do caule do vegetal foram devidamente secas em estufas com ar circulante à temperatura de 30°C por 72h, para remoção prévia de umidade. Após isso, os materiais foram submetidos a processos de trituração utilizando o moinho de facas e, posteriormente, moinho de bolas, a fim de se obter as granulometrias ideais para a extração. Após isso, realizou-se a análise granulométrica obtendo material do tipo pó fino e moderadamente grosso nos quais foram destinados ao planejamento experimental utilizando extração do tipo sólido-líquido em um extrator de aço-inox. A casca do caule do *Croton cajucara* BENTH (**Figura 5**) foi pesada obtendo uma massa total de um quilo e cem gramas (1,1 Kg), deste material foram pesadas oito amostras de cem gramas (100 g), cada uma, sendo quatro amostras do material dito pó fino e quatro do pó moderadamente grosso.



Figura 5. Casca do caule do *Croton cajucara* BENTH

3.1.2 Caracterização do material botânico

O material botânico foi identificado através da exsicata, realizada na Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA), campus Belém, pelos especialistas do laboratório de botânica-herbário, Manoel Nascimento, Eduardo Nascimento e Silvana Tavares. A exsicata de código 01, foi preparada para sua identificação (**Figura 6**), acompanhada de um cartão de identificação contendo dados da espécie em questão e de sua coleta.



Figura 6. Exsicata preparada para identificação de sua espécie

Para o processo de extração da casca do vegetal *C. cajucara* Benth foi utilizado como solvente álcool etílico P.A. As variáveis empregadas foram temperatura e granulometria, sendo estas estabelecidas pelo planejamento composto central 2^k modelo constituído, neste caso, em dois níveis (+1,-1). Uma vez que “K” é proporcional ao número de variáveis envolvidas, obteve-se um total de 4 corridas experimentais, além da adição de mais uma replicata, totalizando 8 corridas.

A temperatura empregada foi em graus Celsius e a granulometria em mm, como variáveis de entrada. Estas foram representadas por X_1 e X_2 , respectivamente, como mostra a **Tabela 1**.

VARIÁVEL REAL (UND)	VARIÁVEL CODIFICADA	NÍVEIS	
		-1	1
Temperatura (°C)	X ₁	50	60
Granulometria (mm)	X ₂	0,10	0,51

Legenda: X₁= temperatura; X₂= granulometria; °C= Graus Celsius; mm= milímetros.

Tabela 1. Variáveis de entrada e seus níveis

Para as variáveis de entrada, o rendimento percentual do extrato obtido fora avaliado como análise de resposta.

Os testes experimentais foram realizados de forma aleatória, seguindo a matriz de planejamento experimental exibida pela **Tabela 2**.

ENSAIOS	VARIÁVEIS CODIFICADAS	
	X1	X2
1	-1	-1
2	1	-1
3	-1	1
4	1	1
5	-1	-1
6	1	-1
7	-1	1
8	1	1

Tabela 2. Matriz de experimentos experimentais com parâmetros variáveis

3.2 Cálculo do rendimento dos extratos (%)

Para o cálculo do rendimento, em base seca, do extrato obtido da extração das cascas do caule do *C. cajucara* utilizando álcool etílico como solvente, foi necessário aplicar a **Equação 1**.

$$Rd = \frac{Mo}{M} \quad (1)$$

Onde:

Rd representa o rendimento da extração, percentual;

Mo é a massa de extrato obtida experimentalmente, em gramas;

M é a massa da matéria-prima em base seca, em gramas.

4 | RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Análise de Rendimento

Na **Tabela 3** pode-se observar que o maior e menor valor de rendimento (em porcentagem) das cascas do *C. cajucara* foram as do ensaio 6 e 5, respectivamente com 9,11 (G = 0,10 mm e T = 50 °C) e 5,15 (G = 0,10 mm e T = 60 °C). Já para o estudo de Damasceno (2010), que utilizou cascas do *C. palanostigma* os ensaios com menor e maior rendimento foram, respectivamente, as dos ensaios 9 e 12 com 1,63% (m/s = 1:2 g/mL, t = 30 min e T = 40 °C) e 8,15% (m/s = 1:6 g/mL, t = 90 min e T = 40 °C).

Para o valor de rendimento máximo foi empregado uma temperatura de 60°C e granulometria fina do material botânico. Já para o menor rendimento também se utilizou a granulometria do tipo fino da amostra, entretanto, para este caso, a temperatura empregada foi de 50°C. Isso mostra que quanto maior a temperatura empregada no sistema, as partículas do material botânico se dissolvem facilmente no solvente, o que aumenta a quantidade de extrato final. Ou seja, há uma relação direta entre a solubilidade do material botânico e a temperatura.

Além das variáveis propostas neste estudo, outros fatores puderam ter influenciado na análise, tais como o tempo de armazenamento entre a coleta do material botânico e a extração e o solvente empregado.

Com um grande intervalo de tempo de armazenamento entre a coleta e a extração, o material pode absorver umidade, aumentando, assim, a atividade respiratória dos grãos, facilitando a deterioração da matéria-prima. Neste caso, este fator pôde ter diminuído os rendimentos do processo.

O solvente também teve alta importância para a análise, influenciando positivamente na extração realizada, pois se obteve uma grande quantidade de extrato final para a quantidade de solvente empregada.

De modo geral, a extração com utilização do extrator apresentou rendimentos consideráveis. Todavia demandou um tempo elevado para cada extração, além de uma quantidade relativamente alta de solvente.

ENSAIOS	VARIÁVEIS REAIS		RD (%)
	T (°C)	G (mm)	
1	50	0,10	5,98
2	60	0,10	8,99
3	50	0,51	5,71

4	60	0,51	8,96
5	50	0,10	5,15
6	60	0,10	9,11
7	50	0,51	5,34
8	60	0,51	7,64

Legenda: T= temperatura; G= granulometria ; RD= rendimento; mm= milímetro; %= porcentagem; °C= Graus Celsius.

Tabela 3. Resultados da variável de resposta Rendimento

4.2 Análise estatística da variável de resposta Rendimento (RD)

Na análise da variância para a variável de resposta (RD), obteve-se um valor de coeficiente de determinação (R^2) de 0,9398 ou 93,98%, mostrando que o modelo proposto descreveu adequadamente a resposta em estudo.

Os resultados adquiridos dos efeitos dos parâmetros estão apresentados na **Tabela 4**, o qual nos informa que a variável isolada $X_1(T)$ foi estatisticamente significativa para a variável de resposta Rendimento.

FATOR	EFEITOS \pm ERRO PADRÃO
Média	7,11 \pm 0,20
X_1	3,13 \pm 0,40
X_2	-0,39 \pm 0,40
($X_1 \times X_2$)	-0,35 \pm 0,40

Legenda: X_1 =Temperatura; X_2 =Granulometria.

Tabela 4. Efeitos Estimados para Rendimento

A pesquisa da ANOVA (**Tabela 5**), para a variável de resposta Rd, foi avaliada com base no valor de “p”, o qual indica a probabilidade de cada variável de entrada possuir ou não significância para variáveis de resposta e comprovou que a variável $X_1(T)$ apresentou efeito estatisticamente significativo em um nível de significância menor que 5% ($p < 0,05$), onde ela mostra uma menor probabilidade de estar na região de hipótese nula (não apresentando significância estatística para a resposta). Porém a variável linear $X_2(G)$ e combinada $X_{1 \times X_2}(T \times G)$, não apresentaram significância estatística para RD.

FATOR DE VARIAÇÃO	SQ	GL	MQ	p
X1	19,59	1	19,59	0,001
X2	0,31	1	0,31	0,381
(X1 x X2)	0,25	1	0,25	0,427

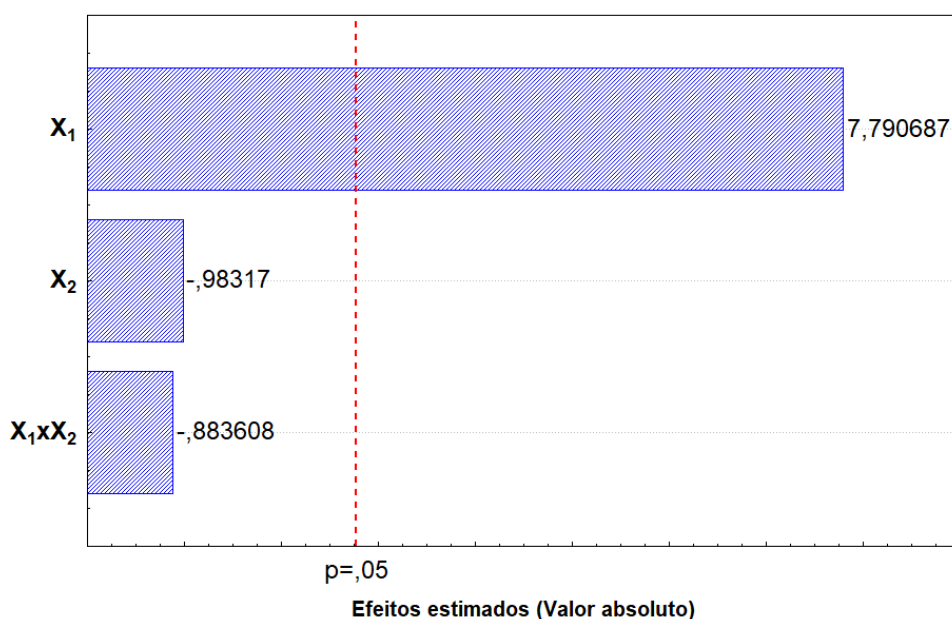
Erro Puro	1,29	4	0,32
Total SQ	21,45	7	

$R^2 = 0,9398$

Legenda: **SQ**= Soma dos quadrados; **GL**= graus de liberdade; **MQ**= média quadrática; **p**: Análise de probabilidade; **X₁**= Temperatura; **X₂**= Granulometria.

Tabela 5. Análise de variância (ANOVA) para a variável de resposta Rendimento

A **Figura 7** (Gráfico de Pareto) mostra os efeitos individuais e combinados em relação à variável resposta, além disso, descreve os efeitos estimados padronizados (razão entre os efeitos estimados e o desvio padrão correspondente) que cada variável exerce na resposta. O limite de rejeição da hipótese nula ($p = 0,05$) é mostrado pela linha vertical; para a avaliação da resposta (RD), em que os efeitos localizados a direita desta linha apresentam influência estatística sobre a variável de resposta. O gráfico confirma que a variável isolada **X₁ (T)** foi significativa no nível de 95% do limite de confiança uma vez que essa variável é encontrada à direita da reta do limite de rejeição da hipótese nula.



Legenda: **X₁**=Temperatura; **X₂**= Granulometria.

Figura 7. Gráfico de pareto para a resposta Rendimento

Com base na variável influente para os valores de RD, o qual foi observado no tratamento estatístico feito acima, foi proposto um modelo matemático de 1ª ordem que é mostrado na **Equação 2**.

$$Rd = \beta_0 + \beta_1 X_1 \quad (2)$$

Substituindo os valores dos coeficientes de regressão (**Tabela 6**), obtêm-se a **Equação 3**.

PARÂMETROS	COEICIENTES
Média	7,11
X_1	1,57

Legenda: X_1 = Temperatura.

Tabela 6. Coeficientes de regressão para a variável de resposta Rendimento

$$Rd = 7,11 + 1,57X_1 \quad (3)$$

O polinômio matemático de 1ª ordem (Equação 4), representa bem os dados experimentais estudados, uma vez que $R^2 = 0,9398$ (**Tabela 5**) o qual mostra a proporção de variabilidade em torno da média.

A análise de resíduos avalia a amplitude dos resíduos em torno do zero, bem como representa a distribuição de resíduos em função dos valores preditos pelo modelo proposto, ou seja, esta análise designa que a distribuição dos resíduos tem de ser aleatória, não apresentando comportamento sistemático ou tendencioso (**Figura 8**).

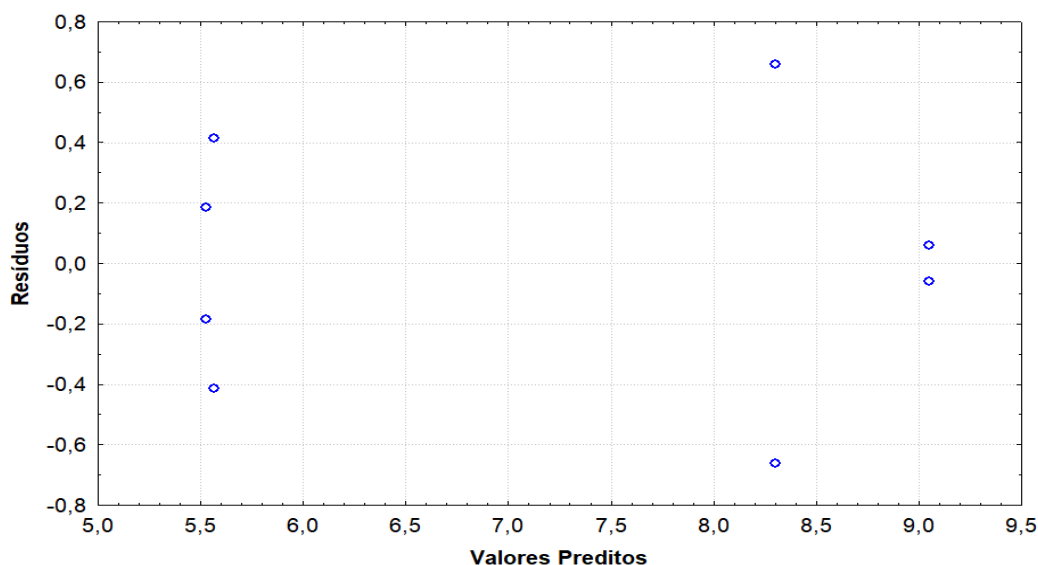


Figura 8. Gráfico da Distribuição dos resíduos para o Rendimento

A distribuição de probabilidade normal dos resíduos é uma distribuição onde os pontos terão de estar devidamente centralizados ou muito próximos da reta que intercepta o gráfico. Na **Figura 9** verifica-se que o modelo proposto gerou resíduos baixos que vão de -0,8 a 0,8 e é possível comprovar que a análise está de forma coerente com a hipótese estatística, o qual deve ser obedecido para que modelo de regressão apresente precisão nos valores de RD. No gráfico de normalidade é possível

verificar que os pontos experimentais estão dentro da curva, que está representada pela linha vermelha.

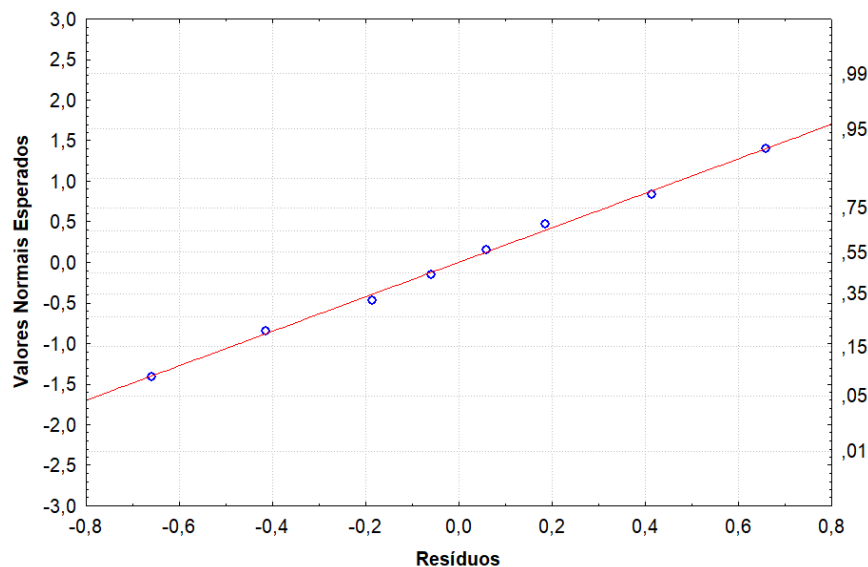


Figura 9. Gráfico do Teste de Normalidade para Rendimento

A análise de superfície de resposta foi aplicada para investigar qual a combinação de variáveis de entrada que teve influência significativa para obtenção de maiores rendimentos. O gráfico de superfície de resposta mostra que o eixo z mostra a resposta RD e nos eixos x e y as variáveis utilizadas no estudo.

Nas **Figuras 10 e 11** é possível observar que as condições que favorecem altos rendimentos são X_1 (temperatura) no seu nível máximo +1 e X_2 (granulometria) no seu valor mínimo -1, em outras palavras, $T = 60^\circ\text{C}$ e $G = 0,10$ mm.

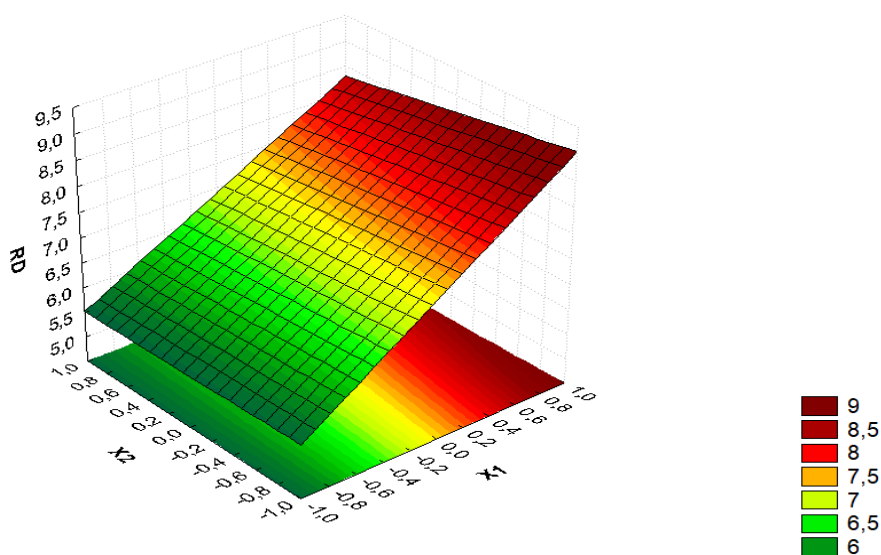


Figura 10. Gráfico da Superfície de Resposta para o Rendimento

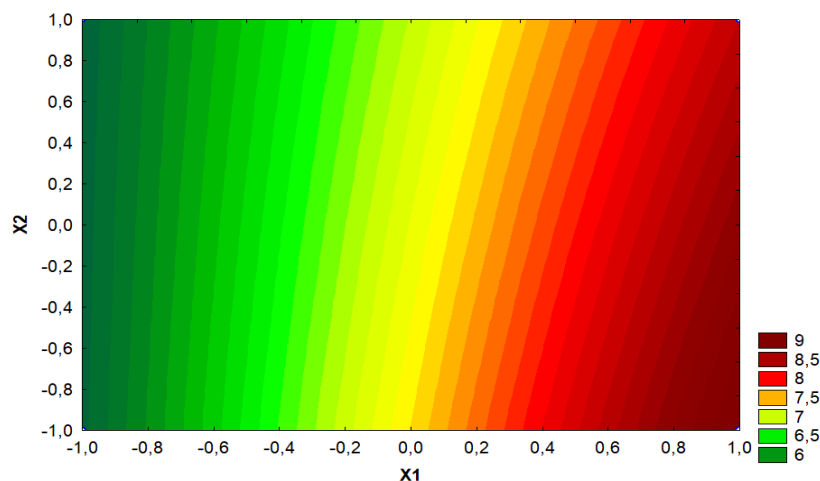


Figura 11. Curva de Nível para Rendimento

5 | CONCLUSÃO

5.1 Conclusão geral

De modo geral, podemos inferir que o método extrativo desenvolvido no estudo do *Croton cajucara* Benth foi eficiente para a análise de rendimento.

5.2 Conclusão específica

O planejamento composto central 2^k foi uma ferramenta no qual apresentou extrema importância para ao estudo, uma vez que as duas variáveis, granulometria e temperatura, individuais ou combinadas, envolvidas no processo, foram relevantes para os resultados finais obtidos. Pode-se perceber que as corridas que apresentaram variáveis de entrada X_1 (**Temperatura**), em nível **+1** e variável de entrada X_2 (**Granulometria**) em nível **-1**, obtiveram-se os maiores rendimentos do estudo. Ou seja, sendo o mesmo aplicado para a corrida com temperatura de 60°C e com emprego do material botânico do tipo fino.

REFERÊNCIAS

CARVALHO, A. C. B. et al. **Aspectos da legislação no controle dos medicamentos fitoterápicos**. T&C Amazônia, v. 5, n. 11, p. 26-32, 2007.

COSTA, D. A., SILVA, D. A., CAVALCANTI, A. C., MEDEIROS, M. A. A., LIMA, J. T., CAVALCANTE, J. M. S., SILVA, B. A. **Chemical constituents from *Bakeridesia pickelli* MONTEIRO (Malvaceae) and the relaxant activity of kaemperol-3-O-r-D-(6"-E-pcoumaroyl) glucopyranoside on guineapig ileum**. Química Nova, v. 30, n. 4, p. 901-903, 2007.

DAMASCENO, T. S. **Estudo do processo de extração e avaliação alelopática dos extratos obtidos das cascas do caule do *Croton palanostigma* Klotzsch**. 2012. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química. Belém. Universidade Federal do Pará, p. 53-54, 2012.

DI STASI, L. C. et al. **Screening in mice of some medicinal plants used for analgesic purposes in**

the state of Sao Paulo. Journal of ethnopharmacology, v. 24, n. 2-3, p. 205-211, 1988.

GRYNBERG, N. F. et al. **Anti-tumour activity of two 19-nor-clerodane diterpenes, transdehydrocrotonin and trans-crotonin, from Croton cajucara.** Planta Medica, v. 65, n. 8, p. 687-689, 1999.

ICHIHARA, Y., TAKEYA, K., HITOTSUYANAGI, Y., MORITA, H., OKUYAMA, S., SUGANUMA, M., FUJIKI, H., MOTIDOME, M., ITOKAWA, H. **Cajucarinolide and isocajucarinolide: antiinflammatory diterpenes from Croton cajucara.** Planta Médica, v. 58, n. 6, p. 549-551, 1992.

ITOKAWA, H., ICHIHARA, Y., KOJIMA, H., WATANABE, K., TAKEYA, K. **Norclerodane diterpenes from Croton cajucara.** Phytochemistry, v. 28, n. 6, p. 1667-1679, 1990.

KUBO, I., ASAKA, Y., SHIBATA, K. **Insect growth inhibitory nor-diterpenes, cisdehydrocrotonin and trans-dehydrocrotonin from Croton cajucara.** Phytochemistry, v. 30, n. 8, p. 2545-2546, 1991.

LEAL, R. S. **Estudo etnofarmacológico e fitoquímico das espécies medicinais Cleome spinosa Jacq, Pavonia varians Moric e Croton cajucara BENTH.** Tese de Doutorado. Rio Grande do Norte: Universidade do Rio Grande do Norte. 2008.

LORENZI, H.; MATOS, F. J.; FRANCISCO, J. M. **Plantas medicinais no Brasil: nativas e exóticas.** 2002.

LUNA COSTA, A. M., SILVA, J. C. R., CAMPOS, A. R., RAO, V. S. N., MACIEL, M. A. M., PINTO, A. C. **Antiestrogenic effect of trans-dehydrocrotonin, a nor clerodane diterpene from Croton cajucara.** Phytotherapy Research, v. 13, n. 8, p. 689-691, 1999.

MACIEL, M. A. M, PINTO, A.C, BRABO, S.N., SILVA, M.N. **Terpenoids from Croton cajucara.** Phytochemistry, v. 39, n. 3, p 823-828, 1998b.

MACIEL, M. A. M, PINTO, A.C., KAISER, C.R. **NMR and structure review of some natural fluoroclerodanes.** Magnetic Resonance in Chemistry, v. 41, n. 4, p. 278-282, 2003.

MACIEL, M. A. M. et al. **Plantas medicinais: a necessidade de estudos multidisciplinares.** Química nova, v. 25, n. 3, p. 429-438, 2002.

MACIEL, M. A. M., CORTEZ, J. K. P. C., GOMES, F. E. S. **O gênero Croton e aspectos relevantes de diterpenos clerodanos.** Revista Fitos, v. 2, n. 3, p. 54-73, 2006a.

MACIEL, M. A. M., GOMES, F. E. S., PINTO, A. C., CÔLUS, I. M. S., MAGALHÃES, N. S. S., GRYNBERG, N.F., ECHEVARRIA, A. **Aspectos sobre Produtos Naturais na Descoberta de Novos Agentes Antitumorais e Antimutagênicos.** Revista Fitos, v. 3, n. 1, p. 38-59, 2007b.

MACIEL, M. A. M., MARTINS, J. R., PINTO, A. C., KAISER, C. R., ESTEVES-SOUZA, A., ECHEVARRIA, A. **Natural and semi-synthetic clerodanes of Croton cajucara and their cytotoxic effects against Ehrlich carcinoma and human k562 leukemia cells.** Journal Brazilian Chemical Society, v. 18, n. 2, p. 391-396. 2007a.

MACIEL, M. A. M., PINTO, A. C., ARRUDA, A. C., PAMPLONA, S. G. S. R., VANDERLINE, F. A., LAPA, A. J., ECHEVARRIA, A., GRYNBERG, N. F., CÔLUS, I. M. S., FARIAS, R. A. F., LUNA COSTA, A. M., RAO, V. S. N. **Ethnopharmacology, Phytochemistry and pharmacology: a successful combination in the study of Croton cajucara.** Journal of Ethnopharmacology, v. 70, n. 1, p. 41-55, 2000.

MACIEL, M. A. M., PINTO, A. C., BRABO, S. N., ARRUDA, A. C. **Estudo da variação dos teores de terpenóides bioativos isolados das cascas do caule de Croton cajucara, nativos e cultivados**

no estado do Pará. Revista da Universidade Rural, Série Ciências Exatas e da Terra, v. 18-20, n. 1-2, p. 17-34, 1998a.

MACIEL, M. A. M., PINTO, A. C., VEIGA J. R., MARTINS, J. R., GRYNBERG, N. F., ECHEVARRIA, A., LAPA, A. J., VANDERLINDE, F. **A Croton cajucara as an alternative to traditional medicine in a modern health system.** Recent Progress in Medicinal Plants- Phytochemistry and Pharmacology, v. 8, p. 502-517, 2002a.

MACIEL, M. A. M., PINTO, A. C., VEIGA J. R., V. F., ECHEVARRIA, A., GRYNBERG, N.F. **Plantas medicinais: a necessidade de estudos multidisciplinares.** Química Nova, v. 25, n. 3, p. 429-438, 2002b.

SIMÕES, J. C. et al. **Desidrocrotonina, um norditerpeno de Croton cajucara BENTH (Euphorbiaceae).** Ciência e cultura-Sociedade Brasileira para o Progresso da Ciência, 1979.

SOARES, M. C. P. **Would sacaca, Croton cajucara BENTH (Euphorbiaceae) be an hepatotoxic plant like Germander, Teucrium chamaedrys L. (Labiatae)?** Revista da Sociedade Brasileira de Medicina Tropical, v. 37, p. 96-97, 2004.

TIEPPO, M. **Croton Cajucara Benth (SACACA) uma planta da Amazônia. Avaliação do seu potencial antioxidante.** 2007. Dissertação (Mestrado em Medicina) – Faculdade de Medicina. Rio Grande do Sul: Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2007.

TIVERON, Ana Paula. **Atividade antioxidante e composição fenólica de legumes e verduras consumidos no Brasil.** 2010. Tese de Doutorado – Departamento de Ciências da Faculdade de Tecnologia de Alimentos. Piracicaba: Universidade de São Paulo. 2010.

VAN DEN BERG, L. et al. **Urban Europe: A study of growth and decline.** 1982.

VEIGA JR., V. F., PINTO, A. C., MACIEL, M. A. M. **Plantas Medicinais: Cura segura?** Química Nova, v. 28, n. 3, p. 519-528, 2005.

COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO HIDROLISADO BÁSICO DA CASCA DE CAFÉ

Roberta Oliveira Aguiar de Souza

Departamento de Química, Biotecnologia e Engenharia de Bioprocessos, Universidade Federal de São João del-Rei
Ouro Branco-MG

Boutros Sarrouh

Departamento de Química, Biotecnologia e Engenharia de Bioprocessos, Universidade Federal de São João del-Rei
Ouro Branco-MG

Enio Nazaré de Oliveira Júnior

Departamento de Química, Biotecnologia e Engenharia de Bioprocessos, Universidade Federal de São João del-Rei
Ouro Branco-MG

Ana Maria de Oliveira

Departamento de Química, Biotecnologia e Engenharia de Bioprocessos, Universidade Federal de São João del-Rei
Ouro Branco-MG

RESUMO: O Brasil é o maior produtor de café do mundo. Com isto é gerada grande quantidade de casca de café como resíduo, a qual é descartada no ambiente. Por se tratar de um material lignocelulósico, esses resíduos apresentam a possibilidade de utilização na produção de insumos industriais. Sendo assim, este trabalho objetivou determinar a composição química do hidrolisado básico da casca de café,

com vistas à identificação das potencialidades de uso de seus constituintes. Para isso, foi feita a caracterização da amostra quanto aos teores de fenol, taninos condensados e flavonoides. Em seguida foi realizada a separação dos constituintes utilizando coluna de sílica e os solventes hexano, acetato de etila e metanol como eluentes. Então os extratos foram analisados por cromatografia líquida de alta eficiência e verificadas as possíveis potencialidades de uso dos compostos identificados. O resíduo apresentou concentrações de compostos fenólicos totais, taninos e flavonoides igual a $3,12 (\pm 0,01) \text{ g } 100\text{g}^{-1}$, $0,155 (\pm 0,007) \text{ g } 100\text{g}^{-1}$ e $0,90 (\pm 0,03) \text{ g } 100 \text{ g}^{-1}$, respectivamente. Dentre os compostos que constituem o hidrolisado da casca de café foi verificada a presença de ácido ferrúlico, ácido clorogênico, ácido p-cumárico e ácido levulínico, os quais apresentam grande potencial de mercado, como a produção de pesticidas, polímeros, poliésteres, solventes orgânicos, cosméticos, produtos farmacêuticos e alimentares. Assim, pode-se concluir que o hidrolisado da casca de café se apresenta como uma matéria-prima potencial para a extração de compostos com alto valor agregado.

PALAVRAS-CHAVE: Reaproveitamento de resíduo, bioprocessos, caracterização

ABSTRACT: Brazil is the world's largest coffee producer. With this is generated large amount

of coffee hulls as residue, which is discarded in the environment. Because it is a lignocellulosic material, these residues present the possibility of use in the production of industrial inputs. Thus, this study aimed to determine the chemical composition of the basic hydrolysate of coffee hulls, with a view to identifying the potentialities of its constituents. To do this, the sample was characterized for the contents of phenol, condensed tannins and flavonoids. Then the constituents were separated using silica column and hexane, ethyl acetate and methanol solvents as eluents. Then the extracts were analyzed by high performance liquid chromatography and verified the possible potentialities of the identified compounds. The residue showed concentrations of total phenolic compounds, tannins and flavonoids equal to $3.12 (\pm 0.01) \text{ g } 100\text{g}^{-1}$, $0.155 (\pm 0.007) \text{ g } 100\text{g}^{-1}$ and $0.90 (\pm 0.03) \text{ g } 100 \text{ g}^{-1}$, respectively. Among the compounds that constitute the hydrolysate of the coffee hulls was verified the presence of ferrulic, chlorogenic, p-coumaric and levulin acids, which have great market potential, such as the production of pesticides, polymers, polyesters, organic solvents, cosmetics, pharmaceuticals and food products. Thus, it can be concluded that the hydrolysate of the coffee hulls presents as a potential raw material for the extraction of compounds with high added value.

KEYWORDS: Reuse of waste, bioprocesses, characterization

1 | INTRODUÇÃO

A maior parte da energia consumida no mundo advém de fontes não renováveis, como petróleo e carvão mineral, colocando grande parte dos países em situação de vulnerabilidade devido aos problemas enfrentados com as oscilações nos preços, a possibilidade de esgotamento e os impactos ambientais ocasionados por esses recursos (Araujo et al., 2013), fazendo assim, o uso de combustíveis de fontes renováveis ser cada vez mais requisitado. O Brasil, utiliza desde a década de 70, o etanol proveniente da cana-de-açúcar como fonte alternativa de combustível (Ambrozini et al., 2009) e, atualmente, se posiciona como o segundo maior produtor mundial de etanol (25,0%), atrás apenas dos Estados Unidos (52,0%) (Vidal, 2017).

O etanol é um álcool simples produzido a partir da hidrólise e fermentação das frações de carboidratos provenientes de biomassa vegetal. Atualmente, os substratos mais comuns utilizados para a sua produção são culturas de cana-de-açúcar e milho. A grande maioria do etanol produzido é fabricado por processos de produção sazonados que se utiliza de apenas uma pequena fração da biomassa do substrato. Os talos fibrosos lignocelulósicos que permanecem após o processo de produção são queimados para produção de energia ou acumulados nas proximidades do local de moagem. Os resíduos lignocelulósicos residuais e não comestíveis, como o bagaço de cana-de-açúcar e palha, palha de cereais, espigas de milho e farinha de milho, possuem grande potencial como matéria-prima alternativa para a produção de etanol, sem competir pelo uso da terra (Pereira Jr. et al., 2008). Desse modo, fontes de energia alternativas oriundas do reaproveitamento de resíduos agroindustriais estão

sendo cada vez mais estudadas para possíveis aplicações na indústria, visando à produção de biocombustíveis (Freitas, 2016).

Para possibilitar o uso de materiais lignocelulósicos como matéria-prima para a produção de etanol, faz-se necessário um estágio de pré-tratamento que consiste na despolimerização e dissolução da hemicelulose. A celulose resultante pode então ser separada através da dissolução da lignina com álcalis, solventes orgânicos ou com ácidos fortes (Pereira Jr. et al., 2008).

O Brasil é um país fortemente agrícola e produz, anualmente, uma grande quantidade de biomassa vegetal, proveniente de resíduos agroflorestais, gramíneas e madeira. Sendo o país líder mundial na produção de café com a produção de mais de 41,1 milhões de sacas dentre os 141,9 milhões aproximados que são produzidos de café no mundo, segundo a International Coffee Organization – ICO, o país gera uma quantidade significativa de casca de café como resíduo, causando problemas ambientais e de armazenamento, pois, devido a sua composição, não existe um emprego adequado e viável que comporte o volume gerado desta biomassa vegetal, sendo depositada no solo ou queimada (Freitas, 2016).

Logo, a casca de café apresenta-se como um grande potencial para a produção de etanol. Ademais, esse resíduo é constituído basicamente por compostos fenólicos e metilxantinas, gerando, nos processos de hidrólise, compostos de uso relevantes, sob o ponto de vista farmacológico e terapêutico e por suas propriedades antioxidantes. Neste contexto, faz-se necessário a caracterização e separação destes componentes para posterior empregabilidade desta biomassa pouco explorada.

2 | OBJETIVO

Determinar a composição química do hidrolisado básico da casca de café, com vistas a identificação das potencialidades de uso de seus constituintes.

3 | MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Reagentes e Equipamentos

Para a realização deste trabalho foram utilizados os reagentes e os equipamentos que seguem: acetato de sódio (Êxodo 99-100,3%); acetonitrila (Synth 99,5%); ácido acético (Proquímios 99,7%); ácido clorídrico (Vetec $\geq 37\%$); ácido gálico anidro puríssimo (Vetec 98%); ácido sulfúrico (Impex 95-99%); álcool etílico (Synth 99,4%); álcool metílico (Química Moderna 99,8%); carbonato de sódio, PA anidro (Proquímios 99,5%); cloreto de alumínio hexahidratado (Sigma 99 %); Folin-Ciocalteu (Fluka); goma arábica (Vetec 85%); hexano (Dinâmica); Kieselgel S (Riedel-de Haën 0,063-0,2mm); quercetina (Sigma $\geq 95\%$); sulfato férrico amoniacal (Proquímios 98,5-101,5%); ureia

(Synth 99-100,5%); autoclave CS, Primatec Indústria e Comércio Autoclaves; balança analítica BL3200H, Shimadzu Corporation; espectrofotômetro AJMICRONAL modelo AJX-1000; estufa elétrica Nova Ética; liquidificador Walita; papel filtro Qualy-Φ12,5 cm; peneiras Bertel Indústria Metalúrgica LTDA - 12 mesh; pHmetro Digimed modelo DM-22.

3.2 Obtenção das amostras

Para a realização dos experimentos utilizou-se casca de café “*in natura*” proveniente do Sítio Santa Clara, localizado no município de Oliveira no Estado de Minas Gerais. Após recebimento e limpeza, a casca de café passou por uma etapa de trituração, secagem em estufa a 100°C até peso constante. As cascas foram trituradas em um liquidificador e classificadas em peneiras com um tipo de abertura de 12 mesh. Para o processo de deslignificação, adicionou-se 5,0 g de casca de café e 50 mL de solução de NaOH 10% (m/v) em erlenmeyer de 125 mL. Posteriormente, os erlenmeyeres foram colocados em autoclave a 120°C por 30min. Por fim, a amostra foi filtrada em papel filtro e armazenada em tubo de vidro a 4°C para posterior quantificação.

3.3 Caracterização das amostras

3.3.1 Determinação da concentração de fenóis totais

O teor de fenóis foi determinado pelo método espectrofotométrico de Folin-Ciocalteu descrito por Slinkard e Singleton (1977) utilizando ácido gálico como padrão nas concentrações de 0, 50, 100, 150, 250 mg L⁻¹.

Para a leitura das amostras, diluiu-se 0,5 mL do hidrolisado para 250 mL de água destilada para preparo da amostra 1, com fator de diluição igual a 500 e diluiu-se 0,25 mL do hidrolisado para 250 mL de água destilada para preparo da amostra 2, com fator de diluição igual a 1000. Pipetou-se 3,3 mL de cada solução diluída da amostra em um tubo Falcon de 13 mL e adicionou-se 20 μL do reagente de Folin-Ciocalteu. Após 5 min, adicionou-se 480 μL da solução de carbonato de sódio. O procedimento foi feito em triplicada para cada amostra. Por último, os tubos foram deixados no escuro por 30 min e então realizou-se a leitura à 765 nm em espectrofotômetro contra o branco, constituído por água destilada, reagente Folin-Ciocalteu e carbonato de sódio.

3.3.2 Determinação da concentração de flavonoides

O conteúdo total de flavonoides foi determinado usando o método de Dowd (1959) adaptado por Arvouet-Grand *et al.* (1994) através de uma curva analítica construída a partir de diluições seriadas de padrão primário de quercetina. As concentrações do padrão foram de 3, 4, 5, 6 e 10 μg mL⁻¹. Para leitura das amostras, adicionou-se 500 μL

da solução de cloreto de alumínio 2% (m/v) em 500 μ L de solução diluída de amostra descrita no item 3.3.1, em triplicata e, após 10 min, leu-se a 429 nm contra um branco, consistindo de uma solução de 500 μ L de metanol com 500 μ L da solução de cloreto de alumínio.

3.3.3 Determinação da concentração de taninos condensados

O teor de taninos foi mensurado segundo o método adaptado de Brune *et al.* (1991). Preparou-se uma solução de acetato de ureia a 50% (m/v) dissolvendo 50 g de ureia em 50 mL de tampão de acetato 0,1 mol L⁻¹, pH 4,4, solução de goma arábica 1% (m/v) em água destilada e uma solução de sulfato férrico amoniacal 5% (m/v) em HCl 1 mol L⁻¹. Posteriormente, preparou-se a solução reagente-FAZ, a qual é formada por 89% de solução de acetato de uréia, 10% de solução de goma arábica e 1% da solução de sulfato férrico amoniacal. Por fim, adicionou-se 8 mL da solução reagente-FAS em 2 mL da solução diluída de amostra descrita no item 3.3.1. Depois de reagir por quinze minutos foi feita a quantificação espectrofotométrica a 578 nm utilizando uma curva padrão de ácido gálico, como descrita no item 3.3.1, com valores de concentração de ácido gálico iguais a 0, 25, 50, 75, 125 e 250 mg L⁻¹.

3.4 Separação dos compostos com características físico-químicas diferentes

3.4.1 Precipitação em pH ácido

Após a caracterização inicial da amostra, foi realizado a precipitação da amostra em pH ácido a fim de retirar toda lignina solúvel que ainda pudesse se encontrar no hidrolisado. Para isto foram adicionadas gotas de ácido sulfúrico concentrado à amostra, até que o processo de precipitação não fosse mais observado. Por último, filtrou-se a amostra e o sobrenadante obtido foi utilizado nos processos de separação em coluna descritos a seguir.

3.4.2 Separação por cromatografia em coluna

Após o processo de precipitação, 1,0 mL do sobrenadante foi colocado em uma coluna de vidro de 40 cm de comprimento e 2 cm de diâmetro contendo sílica gel S como fase estacionária. A amostra foi então eluída com 1 mL de hexano, 1 mL de acetato de etila e 5 mL de metanol respectivamente. As frações destes extratos foram então coletadas para posterior análise.

3.5 Identificação dos constituintes por cromatografia líquida de alta eficiência

Os extratos obtidos no item 3.4.2 foram analisados em um cromatógrafo líquido Agilent com detector de arranjo de diodos utilizando as seguintes condições: coluna de fase reversa C18, 120 Å (4,6 x 250 mm, 5 µm); volume de injeção de 5 µL, fase móvel contendo água acidificada com ácido fosfórico 1% e metanol 30:70; vazão de 1 mL min⁻¹ e seleção de cinco comprimentos de onda específicos para cada classe de compostos. A identificação dos compostos foi feita por comparação com os espectros de absorção e com os tempos de retenção de padrões cromatográficos de diferentes compostos descritos na literatura como sendo constituintes da casca de café.

4 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização das amostras

4.1.1 Determinação da concentração de fenóis totais

O método de Folin-Ciocalteu é amplamente utilizado para medir fenóis totais, principalmente em amostras como vinho e chá. A concentração de fenóis totais presentes na amostra estão mostradas na Tabela 1.

Amostra	Concentração (g L ⁻¹)	Concentração (mg AG 100g ⁻¹ resíduo)	Concentração (mg AG g ⁻¹ resíduo)
I (FD 500)	3,12(±0,01)	3.119(±10)	31,2(±0,1)
II (FD 1000)	3,23(±0,01)	3.233(±11)	32,3(±0,1)

Onde: FD é fator de diluição.

Tabela 1: Valores de concentração de fenóis totais obtido das amostras de hidrolisado da casca de café a partir da curva de ácido gálico

Os valores de concentração de fenóis totais encontrados para as amostras I e II apresentaram uma ligeira diferença, o que pode ter sido ocasionado pela coloração do hidrolisado afetando o método de quantificação. Entretanto, este fator só é importante no caso de determinações de baixas concentrações destes compostos.

García & Bianchi (2015) realizaram a recuperação de compostos fenólicos a partir de resíduos obtidos de diferentes etapas do processamento industrial do café, sendo eles casca, polpa e borra. Esses resíduos apresentaram teores de fenólicos totais entre 72,88 e 159,50 mg AG g⁻¹ resíduo sendo a casca de café a que apresentou maior concentração. Neste estudo, a quantificação de fenóis também foi realizada pelo método de Folin-Ciocalteu, mas o processo de extração foi realizado usando-se uma mistura de acetona e água. Já no trabalho realizado por Andrade (2011) a obtenção de extratos de casca de café foi feita utilizando tecnologia supercrítica e

métodos de extração a baixa pressão (soxhlet e ultrassom) e foi definido, ao mesmo tempo, os parâmetros que influenciam a extração. Em seus estudos, foi observado concentrações de fenóis totais variando de 16,1 ($\pm 0,5$) a 151 (± 12) mg de equivalentes de ácido clorogênico por grama de extrato de casca de café.

Baggio (2006) encontrou valores de concentração total de fenólicos iguais a 139,52 e 806,48 mg GAE 100g^{-1} de matéria seca em extratos aquosos de cascas de café obtidas em diferentes localidades. Andrade (2009) analisou e quantificou os constituintes químicos da casca melosa do café e do café afim de comparação encontrando valores de concentração de compostos fenólicos iguais a 75,99 ($\pm 0,01$) para o café e 23,63 ($\pm 0,06$) para casca expressos em mg de fenóis totais por grama de café. Das Neves (2016), encontrou teores de compostos fenólicos totais de 383,47 ($\pm 0,35$) e 454,59 ($\pm 0,20$) mg EAG 100g^{-1} em extrato aquoso de cascas de café arábica orgânico.

Os estudos citados acima evidenciam a influência do método de extração, dos parâmetros adotados por cada método, da localidade e do tipo de amostra analisada. Apesar dessa gama de fatores, os teores de fenóis totais encontrados pelo presente estudo encontram-se dentro da faixa de concentração reportada por outros estudos, apresentando ainda concentrações bem elevadas quando comparadas as concentrações obtidas por Baggio (2006), Andrade (2009) e Das Neves (2016).

4.1.2 Determinação da concentração de flavonoides

A maneira mais precisa e exata de se identificar e quantificar flavonóides em produtos naturais é a análise por cromatografia líquida de alta eficiência. Entretanto técnicas espectrofotométricas foram desenvolvidas como alternativas mais rápidas, simples e baratas para análise de numerosas amostras (Marcucci *et al.*, 1998). Os resultados são apresentados na Tabela 2.

Amostra	Concentração (g L^{-1})	Concentração ($\text{mg AG } 100\text{g}^{-1}$ resíduo)	Concentração (mg AG g^{-1} resíduo)
I (FD 500)	0,90($\pm 0,03$)	900(± 31)	9,00($\pm 0,31$)
II (FD 1000)	1,24($\pm 0,07$)	1238(± 69)	12,38($\pm 0,69$)

Onde: FD é fator de diluição.

Tabela 2: Valores de concentração de flavonoides totais obtido das amostras de hidrolisado da casca de café a partir da curva de quercetina

Os valores de concentração de flavonoides obtidos para as amostras I e II mostraram um intervalo ainda maior que as concentrações de fenóis totais demonstrando que a coloração do extrato interferiu significativamente no método de quantificação

destes compostos.

Das Neves (2016) avaliou a composição química das cascas residuais de café arábica orgânico e quantificou o teor de flavonoides pela mesma metodologia adotada por esse trabalho encontrando valores, para o extrato aquoso de casca de café, entre 7,10 ($\pm 0,20$) e 8,47 ($\pm 0,11$) mg equivalente de quercetina por 100g de extrato e, para extratos aquosos do grão de café valores entre 10,72 ($\pm 0,35$) e 13,88 ($\pm 0,87$) mg EQ 100g⁻¹ de extrato, dependendo do tipo de amostra caracterizada. Os valores encontrados por esses autores mostraram-se muito abaixo dos obtidos pelo presente estudo. Já Costa & Sylos (2014) encontraram teores médios de 2,10-2,50 g 100g⁻¹ de epicatequina no estágio verde de grãos *in natura* de dois cultivares do *Coffea arabica* (Obatã e Acaiá), assim como também valores de 3,11 ($\pm 0,03$) g 100g⁻¹ de epicatequina no estágio verde-cana; 3,11 ($\pm 0,05$) g 100g⁻¹ de epicatequina no estágio cereja e 3,4 ($\pm 0,05$) g 100g⁻¹ de epicatequina no estágio grão passa/seco, valores esses um pouco maiores daqueles encontrados no hidrolisado de casca de café, mas justificáveis pelo fato da amostra se tratar do grão e não da casca.

Costa (2012) também quantificou o teor de flavonoides presente na pele de prata e encontrou variações entre 144,0 ($\pm 1,0$) e 113,4 ($\pm 6,6$) mg EAG L⁻¹ dependendo dos parâmetros adotados. Após a fixação das melhores variantes de extração, o autor obteve valores entre 73,1 ($\pm 2,4$) e 117,0 ($\pm 3,9$) mg EAG L⁻¹ de flavonoides nos extratos.

4.1.3 Determinação da concentração de taninos condensados

A avaliação química dos taninos pode ser realizada por vários métodos que incluem precipitação por proteínas, precipitação por metais e métodos colorimétricos, sendo esse último muito aplicado (Almeida, 2014).

Alguns compostos fenólicos com grupos catecol, como catequina, ou com grupos galoil, como ácido gálico e o ácido tânico, formam os complexos insolúveis Fe-Catecol e Fe-Galoil, respectivamente, com íons ferro sendo a estrutura tri-hidroxibenzeno a principal responsável por essa complexação. Tais complexos são identificados como potentes inibidores da absorção deste metal pelos indivíduos. Nos alimentos, os compostos fenólicos podem ocorrer em muitas formas, desde pequenos ácidos fenólicos monoméricos até grandes polifenóis polimerizados como os taninos (Brune *et al.*, 1991).

Os taninos são muito reativos quimicamente, formam pontes de hidrogênio, intra e intermoleculares e são facilmente oxidáveis, tanto através de enzimas vegetais específicas quanto por influência de metais, como cloreto férrico, o que ocasiona o escurecimento de suas soluções (Monteiro *et al.*, 2005). Sendo, portanto, satisfatoriamente possível de ser identificado pelo método desenvolvido por Brune *et al.* (1991).

De modo análogo à dosagem de fenóis totais, utilizou-se o ácido gálico como padrão para dosagem de taninos (Tabela 3).

Amostra	Concentração (g L ⁻¹)	Concentração (mg AG 100g ⁻¹ resíduo)	Concentração (mg AG g ⁻¹ resíduo)
I (FD 500)	0,155(±0,007)	155(±7)	1,55(±0,07)
II (FD 1000)	0,123(±0,004)	123(±4)	1,23(±0,04)

Onde: FD é fator de diluição.

Tabela 3: Valores de concentração de taninos obtido das amostras de hidrolisado da casca de café a partir da curva de ácido gálico

Os valores de concentração obtidos das amostras I e II também apresentaram uma pequena variação, assim como na quantificação dos outros compostos, revelando que o fator de diluição também interferiu no método de quantificação dos taninos. Filho (2000) realizou um levantamento bibliográfico da composição química da casca do café para diferentes nutrientes e, para tanino, foram verificados um valor mínimo e um máximo de 1,31 e 2,97%, respectivamente. No entanto, os ensaios realizados por Almeida *et al.* (2015), utilizando água como solvente extrator, determinaram concentrações de taninos em casca de café entre 4,16 (±0,18) e 8,49 (±0,23) % dependendo do tempo de extração. Das Neves (2016) encontrou valores de tanino condensado iguais a 1,15 (±0,56) e 2,37 (±0,27) mg de equivalente de catequina por 100g de extrato aquoso de cascas de café arábica orgânico. Outros autores reportaram ainda teores de concentração de taninos, em casca de café, iguais a 4,5 % (Pandey et al 2000), 6,3% (Andrade, 2011) e 9,30% (Baqueta, 2016).

As diferenças percentuais encontradas por esses autores podem ser explicadas pelas diferentes espécies de plantas utilizadas em cada trabalho, tipo de extração adotada, assim como também pelo tempo de armazenamento de cada material. Barcelos *et al.* (2001) encontraram teores de taninos na casca de café que variou de 2,77% para 1,70% para uma mesma amostra com intervalos de armazenamento de doze meses entre elas, comprovando assim, o significativo efeito do período de armazenamento nessa quantificação.

4.2 Separação dos compostos com características físico-químicas diferentes

4.2.1 Precipitação em pH ácido

Após a realização dos processos de precipitação e de filtração, obteve-se o precipitado e o sobrenadante. A quantidade de lignina precipitada foi alta comparada a quantidade de sobrenadante obtida, logo o processo de precipitação foi satisfatório uma vez que garantiu a retirada desse possível interferente na identificação dos constituintes da amostra devido a semelhança de seus monômeros com os compostos a serem identificados.

4.3 Identificação dos constituintes por cromatografia líquida de alta eficiência

Na literatura encontra-se descrito alguns constituintes da casca de café sendo eles compostos fenólicos e metilxantinas dos quais pode-se citar: cafeína, taninos, teobromina, ácido ferúlico, ácido clorogênico, ácido p-cumárico, ácido caféico, piacetanol (Matos, 2014; Oliveira, 2001), ácido levulínico, ácido fórmico, furfural e antocianinas (Prata & Oliveira, 2007; Rambo *et al.*, 2015). Assim como também, em menores teores, lipídios e proteínas (Matos, 2014).

A análise do extrato usado neste estudo por cromatografia líquida de alta eficiência levou a identificação das seguintes substâncias ácido ferúlico, ácido clorogênico, ácido p-cumárico, piacetanol, ácido levulínico, ácido fórmico, furfural, além de cafeína, teobromina, metilxantinas, antocianinas, confirmando o descrito na literatura. Entretanto, para uma análise mais detalhada dos extratos e identificação de outros constituintes em menores concentrações será feita uma análise por cromatografia líquida de alta eficiência acoplada à espectrometria de massas.

4.4 Identificação das potencialidades de uso dos constituintes determinados

A casca de café apresenta ainda um potencial de uso para a produção de vários produtos de valor agregado em bioprocessos como produção de enzimas, ácidos orgânicos (ácido cítrico e ácido giberélico), compostos de aroma, produção de biogás, cultivo de cogumelos, fungos e leveduras (Pandey *et al.*, 2000; Matos, 2014).

Dentre os compostos encontrados na casca do café, alguns em particular podem ser destacados como propícios de serem obtidos a partir da biomassa de baixo valor agrícola em estudo em detrimento da utilização de produtos alimentícios ou matérias-primas caras dos quais são majoritariamente extraídas, tornando assim, esse resíduo ainda mais interessante sob ponto de vista socioeconômico. Dentre eles pode-se citar:

- **ÁCIDO FERRÚLICO**

O ácido ferúlico é encontrado nas partes externas dos grãos de cereais (Manach *et al.*, 2004). Tal composto apresenta resultado comprovados na terapia de câncer, diabetes, doenças neurodegenerativas e cardíacas. Possui ação antimicrobiana, anti-inflamatória e antioxidante (Peres, 2015). O ácido ferúlico mostra-se promissor para formulação de produtos hidratantes anti-idade, maquiagens, tinturas capilares e, principalmente, filtros solares onde o composto pode atuar pelos seus mecanismos fotoprotetores e ainda inibir a fotodegradação (Peres, 2015). Além disso, pode ser usado para produção de vanilina natural (Daugusch & Pastore, 2005).

- **ÁCIDO CLOROGÊNICO**

O ácido clorogênico é encontrado em muitos tipos de frutas e em altas

concentrações no café, cerca de 70-350 mg de ácido clorogênico por copo (Manach *et al.*, 2004). Possui efeitos anticarcinogênico, trófico sobre a microflora intestinal e antidepressivo (Abrahão *et al.*, 2009).

- **ÁCIDO LEVULÍNICO**

O ácido levulínico, comercialmente, é produzido a partir de resíduos da agricultura, da fração orgânica de resíduos municipais e de lamas de papel (Gomes, 2013). Possui diversas aplicações de grande interesse industrial como síntese de solventes, pesticidas, polímeros, poliésteres, equipamentos eletrônicos, produção de material para fotografias e impressão, síntese de aditivos de combustíveis e indústria de tabaco para reduzir o teor de alcatrão nas frações de nicotina. Na indústria farmacêutica, seus derivados são usados para tratamento de lesões pré-câncer de pele, na face e escalpo em câncer de bexiga em fases I e II, acne, sedativos, hipnóticos, ansiolíticos, relaxantes musculares ou anticonvulsivantes, agente antidepressivo e no tratamento da puberdade precoce (Bevilaqua, 2010).

- **VANILINA**

A vanilina é o principal componente responsável pelo aroma de baunilha natural. Pode ser obtida a partir da vagem de orquídeas tropicais do gênero *Vanilla* (Bavutti, 1997). Devido as suas características que lhe conferem aroma e sabor, a vanilina é amplamente usada como flavorizante em alimentos, bebidas e perfumes. Além disso, a vanilina também possui efeitos terapêuticos e atua na prevenção de doenças. Estudos apontam o seu potencial como antimutagênico, antioxidante, conservante e antimicrobiano, logo, é também bastante usada na fabricação de produtos farmacêuticos, tais como: papaverina, L-dopa, L-metildopa e agentes antimicrobianos (Daugusch & Pastore, 2005; Cardoso, 2013; Fernandes, 2018).

- **ÁCIDO p-CUMÁRICO**

O ácido p-cumárico possui significativa atividade alelopática apresentando uma excelente aplicação no controle de plantas daninhas, proporcionando qualidade e longevidade às pastagens e possibilitando a substituição dos atuais herbicidas (Angelo & Jorge, 2007; Souza Filho *et al.*, 2005). Em estudos envolvendo a ação antioxidante deste composto em sistemas biológicos foi observado o potencial antioxidante do ácido p-cumárico também na oxidação de lipoproteínas de baixa densidade (LDL) promovida por ferrilmioglobina (Soares, 2002).

- **ÁCIDO TRANS-CINÂMICO**

O ácido cinâmico, consiste em um ácido graxo aromático de ocorrência natural. Apresenta diversas atividades biológicas, como antioxidante, antimicrobiano, baixa toxicidade, proteção contra radiação ultravioleta, antiviral e antiparasitário, sendo

conhecido por suas aplicações na indústria farmacêutica, cosmética e alimentar (Niero, 2010; Staudt, 2018).

O ácido cinâmico também se mostra eficaz agente terapêutico, antimicrobiano e antifúngico (Niero, 2010). Também existem registros desses compostos sendo usado como *flavour* na composição de fragrância para produtos como sabões e cosméticos, bem como bebidas e alimentos; como aromatizantes em perfumes; como pesticida, repelente e fungicida e na síntese de medicamentos para diversos tipos de câncer, tuberculose e doença de Alzheimer (Staudt, 2018).

- CATEQUINA

As catequinas são compostos incolores, hidrossolúveis, que contribuem para o amargor e a adstringência do chá verde. Suas propriedades têm sido amplamente reportadas na literatura, mostrando que são responsáveis pelos efeitos benéficos de muitos alimentos e bebidas, como chocolates, chás, frutos e vinhos. Catequina e epicatequina apresentam atividade sequestradora do radical peroxila dez vezes maior que a vitamina C e β -caroteno o que lhe confere excelente atividade antioxidante. Ademais, a catequina apresenta uma série de atividades biológicas, quimioprotetora, antiinflamatória e anticarcinogênica (Schmitz *et al.*, 2005; Matsubara & Rodriguez-Amaya, 2006; Ayres *et al.*, 2009). Ainda, há pesquisas sobre o potencial dessas substâncias em auxiliar a manutenção e a redução de peso, a diminuição de gordura visceral, a redução de ingestão alimentar, o aumento da taxa metabólica basal, o estímulo de oxidação de lipídios e o controle plasmático de triglicerídeos, de colesterol, de glicose, de insulina e de leptina. A catequinas também são responsáveis por parte do efeito termogênico dos chás verdes (Silva & Navarro, 2007).

A Tabela 4 mostra, de modo pontual, os preços de mercado de alguns dos compostos discutidos acima de acordo com dados da SIGMA-ALDRICH® (SIGMA-ALDRICH, 2018).

Composto	Valor/g (R\$)
Ácido ferrúlico (padrão secundário)	7.390,00
Ácido clorogênico (95 %)	907,00
Vanilina (99 %)	74,50
Ácido p-cumárico (padrão analítico)	5.580,00
Ácido trans-cinâmico (>99 %)	68,80
Catequina (padrão secundário)	27.180,00

Tabela 4: Compostos identificados no hidrolisado de casca de café e valor do produto comercial (SIGMA-ALDRICH, 2018)

5 | CONCLUSÃO

Através do estudo realizado pode-se concluir que a casca de café se mostrou como uma matéria-prima promissora não só na produção de etanol, mas também como fonte de obtenção de substâncias bioativas, com alto valor agregado, como os compostos fenólicos e os flavonoides, uma vez que foi verificado teores desses compostos no hidrolisado da casca de café bem acima de muitas outras matérias-primas utilizadas na produção de biocombustível. Dentre os compostos que constituem o hidrolisado da casca de café, o ácido clorogênico, o ácido p-cumárico, o piacetanol, o ácido levulínico, o ácido fórmico e o furfural são os que se apresentam como os mais promissores, devido a gama de aplicabilidade desses compostos no mercado. Logo, o hidrolisado da casca de café aponta como uma matéria-prima com alto valor agregado sendo, portanto, possível de atribuir a ele uma melhor empregabilidade econômica e ainda diminuir consideravelmente os impactos ambientais ocasionados pela disposição inadequada desse resíduo.

REFERÊNCIAS

ABRAHÃO, S. A.; PEREIRA, R. G. F. A.; LIMA, A. R.; FERREIRA, E. B.; MALTA, M. R. Compostos bioativos em café integral e descafeinado e qualidade sensorial da bebida. **Pesquisa agropecuária brasileira**, v. 43, n. 12, p. 1799-1804, 2009.

ALMEIDA, L. A. de. **Determinação de taninos em extratos de casca de banana**. 2014. 30 f. TCC (Graduação) - Curso de Engenharia Química, Universidade Federal de Alfenas, Poços de Caldas, 2014.

ALMEIDA, T. D.; MAI, B. F.; PUGET, F. P. EXTRAÇÃO DE TANINO DA CASCA DO CAFÉ. **Blucher Chemical Engineering Proceedings**, v. 1, n. 2, p. 15268-15274, 2015.

AMBROZIN, A. R. P.; KURI, S. E.; MONTEIRO, M. R. Corrosão metálica associada ao uso de combustíveis minerais e biocombustíveis. **Química Nova**, São Carlos, v. 32, n. 7, p.1910-1916, 31 ago. 2009.

ANDRADE, A. P. S. **Análise química e avaliação do potencial alelopático da casca do café (Coffea arabica)**. 2009. 107 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Exatas e da Terra) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2009.

ANDRADE, K. S. **Avaliação das técnicas de extração e do potencial antioxidante dos extratos obtidos a partir de casca e de borra de café (Coffea arabica, L.)**. 2011. 132 f. Dissertação (Mestrado). Engenharia de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2011, 132 f.

ANGELO, P. M.; JORGE, N. Compostos fenólicos em alimentos: uma breve revisão. **Revista do Instituto Adolfo Lutz**, v. 66, n. 1, p. 1-9, 2007.

ARAÚJO, G. J. F. de; NAVARRO, L. F. S.; SANTOS, B. A. S. **O etanol de segunda geração e sua importância estratégica ante o cenário energético internacional contemporâneo**. IX Fórum Ambiental da Alta Paulista, v. 9, n. 5, p. 01-11, 2013.

ARVOUET-GRAND, A.; VENNAT, B.; POURRAT, A.; LEGRET, P. Standardization d'une extrait de propolis et identification des principaux constituents, **Journal de Pharmacie de Belgique**, v. 49, p. 462- 468, 1994.

AYRES, M. C. C.; CHAVES, M. H.; RINALDO, D.; VILEGAS, W.; VIEIRA JÚNIOR, G. M. Constituintes químicos e atividade antioxidante de extratos das folhas de *Terminalia fagifolia* Mart. et Zucc. **Química Nova**, v. 32, n. 6, p. 1509-1512, 2009.

BAGGIO, J. **Avaliação dos resíduos (casca e pó orgânico) de café (coffea arabica l.) como provável fonte de substâncias bioativas**. 77 f. Dissertação (Mestrado em Ciência de Alimentos) - Programa de Pós-graduação em Ciência dos Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2006.

BAQUETA, M. R. **Extração e caracterização de compostos do resíduo casca de café**. 2016. 56 f. TCC (Graduação) - Curso de Tecnólogo em Alimentos. Departamento Acadêmico de Alimentos Curso Superior de Tecnologia em Alimentos, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campo Mourão, 2016.

BARCELOS, A. F.; PAIVA, P. C. D. A.; PEREZ, J. R. O.; SANTOS, V. B. D.; CARDOSO, R. M. Determinação dos fatores antinutricionais da casca e da polpa desidratada de café (*Coffea arabica* L.) armazenadas em diferentes períodos. In: **SIMPOSIO de Pesquisa dos Cafés do Brasil, 2**. Vitória, Septiembre 24-27, 2001.

BAVUTTI, H. R. F. **Síntese de vanilina a partir de derivados fenólicos da lignina**. 1997. 80 f. Dissertação (Mestrado em Ciência de Alimentos), Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1997.

BEVILAQUA, D. B. **Produção de ácido levulínico por meio de hidrólise ácida da casca de arroz**. 2010. 87 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química, Centro de Ciências Naturais e Exatas, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2010.

BRUNE, M.; HALLBERG, L.; SKANBERG, A. Determination of Iron-binding phenolic groups in Foods. **Journal of Food Science**, v. 56, p. 128-131, 1991.

CARDOSO, G. B. **Desenvolvimento de novos sistemas aquosos bifásicos compostos por acetoneitrila para a extração de vanilina**. 2013. 175 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia de Processos, Universidade Tiradentes, Aracaju, 2013.

COSTA M. C.; SYLOS C. M. Determinação do teor de flavonóides totais em grãos *in natura* do *Coffea arabica* (cultivar Acaia e Obatã). **Revista de Ciências Farmacêuticas Básica e Aplicada**, v. 35, n. 1, 2014.

COSTA, A.S.G. **Pele de prata do café: desenvolvimento de um método sustentável de extração de compostos bioativos**. 2012. 63 f. Dissertação (Mestrado) Faculdade de Ciências da Universidade do Porto e Faculdade de Ciências da Nutrição e Alimentação da Universidade do Porto, 2012.

DAS NEVES, J. V. G. **Cascas residuais de café orgânico: composição química, potencial antioxidante, fatores antinutricionais e aplicação tecnológica**. 2016. 93 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia e Ciência de Alimentos, Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, Itapetinga, 2016.

DAUGSCH, A.; PASTORE, G. Obtenção de vanilina: oportunidade biotecnológica. **Química Nova**, v. 28, n. 4, p. 642-645, 2005.

DOWD, L.E. Spectrophotometric determination of quercetin. **Analytical Chemistry**, v. 31, n. 7, p.1184-1187, 1959.

FERNANDES, R. S. **Polímeros molecularmente impressos com estrutura caroço-casca para extração de ácido ascórbico, cafeína e vanilina**. 2018. 116 f. Tese (Doutorado em Ciências), Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2018.

FILHO, R. E.; PAIVA, P. C. A.; BARCELOS, A. F.; REZENDE, C. A. P.; CARDOSO, R. M.; BANYS, V.

L. Efeito da casca de café (*coffea arabica*, l.) no desempenho de novilhos mestiços de holandês-zebu na Fase de recria. **Ciência e Agrotecnologia**, v. 24, n.1, p. 225-232, 2000.

FREITAS, W. L. da C. **Estudo da casca de café como matéria prima em processos fermentativos**. 2016. 118 f. Tese (Doutorado) - Curso de Ciências, Programa de Pós-graduação em Biotecnologia Industrial, na área de Microbiologia Aplicada, Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo, Lorena, 2016.

GARCÍA, L. R. P.; BIANCHI, V. L. del. Capacidade antioxidante em resíduos da indústria cafeeira. **Brazilian Journal of Food Technology**, v. 18, n. 4, p. 307-313, 2015.

GOMES, B. L. de O. **Conversão de ácido levulínico a levulinato de etila e γ -valerolactona empregando nanotubos de carbono funcionalizados ou carbeto de molibdênio suportado em nanotubos**. 2013. 155 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Química., Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2013.

MANACH, C.; SCALBERT, A.; MORAND, C.; RÉMÉSY, C.; JIMÉNEZ, L. Polyphenols: food sources and bioavailability. **The American journal of clinical nutrition**, v. 79, n. 5, p. 727-747, 2004.

MARCUCCI, M.C.; WOISKY, R.G.; SALATINO, A. Uso de cloreto de alumínio na quantificação de flavonóides em amostras de própolis. **Mensagem Doce**, n. 46, 1998.

MATOS, L. P. C. **Compostos fitoquímicos e atividade antioxidante de casca de café**. 34 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Tecnologia em Alimentos) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campos Mourão, 2014.

MATSUBARA, S.; RODRIGUEZ-AMAYA, D. B. Teores de catequinas e teaflavinas em chás comercializados no Brasil. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 26, n. 2, p. 401-407, 2006.

MONTEIRO, J. M.; ALBUQUERQUE, U. P.; ARAÚJO, E. de L.; AMORIM, E. L. C. de. Taninos: uma abordagem da química à ecologia. **Química Nova**, v. 28, n. 5, p.892-896, 2005.

NIERO, E. L. O. **Efeitos de ácido cinâmico sobre melanócitos e células derivadas de melanoma humanos em cultura: avaliação do seu potencial antitumoral e de proteção contra danos celulares causados por radiação ultravioleta**. 2010. Tese (Doutorado em Biologia Celular), Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010.

OLIVEIRA S. L. **Avaliação da casca de café em rações para suínos em terminação**. 74p. Dissertação (Mestrado em Zootecnia), UFLA, Lavras, 2001.

PANDEY, A.; SOCCOL, C. R.; NIGAM, P.; BRAND, D.; MOHAN, R.; ROUSSOS, S. Biotechnological potential of coffee pulp and coffee husk for bioprocesses. **Biochemical Engineering Journal**, v. 6, p. 153–162, 2000.

PEREIRA Jr., N.; COUTO, M.A.P.G.; SANTA ANNA, L.M.M. **Biomass of lignocellulosic composition for fuel ethanol production and the context of biorefinery**. In Series on Biotechnology, Ed. Amiga Digital UFRJ, Rio de Janeiro, v.2, 2008, 45 p.

PERES, D. **Ácido ferúlico em protetores solares: desenvolvimento e eficácia multifuncional in vitro, ex vivo e in vivo**. 2015. 141 f. Tese (Doutorado em Ciências Farmacêuticas), Universidade de São Paulo, São Paulo, 2015.

PIRES, N. M.; OLIVEIRA, V. R. Alelopatia. In: OLIVEIRA JÚNIOR, R. S.; CONSTANTIN, J.; INOUE, M. H. (Ed.). **Biologia e manejo de plantas daninhas**. Curitiba: Omnipax, 2011. cap. 5, p. 95-123.

PRATA, E. R. B. A.; OLIVEIRA, L. S. Fresh coffee husks as potential sources of anthocyanins. **LWT**, v. 40, p. 1555–1560, 2007.

RAMBO, M. K. D.; SCHMIDT, F. L.; FERREIRA, M. M. C. Analysis of the lignocellulosic components of biomass residues for biorefinery opportunities. **Talanta**. v. 144, p. 696–703, 2015.

SCHMITZ, W.; SAITO, A. Y.; ESTEVÃO, D.; SARIDAKIS, H. O. O chá verde e suas ações como quimioprotetor. In: **Ciências Biológicas e da Saúde**, v. 26, n. 2, p.119-130, 2005.

SIGMA-ALDRICH. Disponível em: <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/search?term=Trans-cinnamic+acid&interface=Product%20Name&N=0&mode=mode%20matchany&lang=pt®ion=BR&focus=product>. Acesso em: 11 dez. 2018.

SILVA, P. S.; NAVARRO, F. Efeitos da ingestão de chá verde sobre a oxidação lipídica no sedentarismo e no exercício. **Revista Brasileira de Nutrição Esportiva**, São Paulo v. 1, n. 3, p. 45-60, 2007.

SLINKARD, K.; SINGLETON, V. L. Total phenol analyses automation and comparison with manual methods. **American Journal of Enology and Viticulture**, Washington, v. 28, p. 49-55, 1977.

SOARES, S. E. Ácidos fenólicos como antioxidantes. **Revista de Nutrição**, Campinas, v. 15, n. 1, p.71-81, 2002.

SOUZA FILHO, A. P. S.; PEREIRA, A. A. G.; BAYMA, J. C. Aleloquímico produzido pela gramínea forrageira *Brachiaria humidicola*. Embrapa Amazônia Oriental. **Planta Daninha**, Viçosa, v. 23, n. 1, p. 25-32, 2005.

STAUDT, A. **Esterificação enzimática de óleo essencial de citronela (*Cymbopogon winterianus*) com ácido cinâmico e avaliação das atividades biológicas**. 2018. 80 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos, Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões, 2018).

VIDAL, M. F. **Situação do setor sucroenergético nordestino: Safra 2015/16**. Caderno Setorial ETENE, Banco do Nordeste. Disponível em: <<https://www.bnb.gov.br/documents/80223/1527922/acucaralcool.pdf/054a0d65-bb19-5d70-2520-084c1c06e0c4>>. Acesso em: 20 out. 2018.

WATERHOUSE A. **Folin-Ciocalteu micro method for total phenol in wine**. Department of Viticulture & Enology. University of California, Davis. 2006. Disponível em: <http://waterhouse.ucdavis.edu/phenol/folinmicro.htm>. Acesso em: 06 out. 2017.

COMPOSIÇÃO EM ÁCIDOS GRAXOS E ANÁLISE DA INCORPORAÇÃO DE CAROTENOIDES POR UPLC-APCI MS/MS EM FILÉS DE TILÁPIA GIFT

Elaine C. Reis

Universidade Estadual de Maringá, Departamento de Química,
Maringá - PR

Marília. Bellanda Galuch

Universidade Estadual de Maringá, Departamento de Química,
Maringá - PR

Roberta da Silveira

Universidade Estadual de Maringá, Centro de Ciências Agrárias (CCA), Programa Pós-Graduação em Ciência de Alimentos,
Maringá – PR

Hevelyse Munise Celestino dos Santos

Universidade Estadual de Maringá, Centro de Ciências Agrárias (CCA), Programa Pós-Graduação em Ciência de Alimentos,
Maringá – PR

Cesar Sary

Instituto Federal do Paraná,
Foz do Iguaçu – PR

Thiago Ferreira dos Santos Magon

Universidade Estadual de Maringá, Centro de Ciências Agrárias (CCA), Programa Pós-Graduação em Ciência de Alimentos,
Maringá – PR

Ricardo Pereira Ribeiro

Universidade Estadual de Maringá, Departamento de Zootecnia,
Maringá - PR

Jesuí V. Visentainer

Universidade Estadual de Maringá, Departamento de Química,
Maringá - PR

Oscar O. Santos

Universidade Estadual de Maringá, Departamento de Química,
Maringá - PR

RESUMO: Este estudo avaliou a incorporação de β -caroteno, luteína e licopeno em filés de tilápia GIFT suplementados por 0, 20 e 40 dias, e sua influência na composição de ácidos graxos e na qualidade nutricional de filés crus e grelhados. Uma dieta controle e uma dieta contendo esses carotenoides foram elaboradas com a mesma fonte lipídica (óleo de soja). Para análise de carotenoides, a extração foi realizada de acordo com a literatura. As intensidades relativas das razões m/z dos íons desses carotenoides foram obtidas por UPLC-APCI MS / MS e observou-se um aumento da concentração de carotenoides nos filés suplementados, especialmente após o processo de cozimento (180 °C por 15 min). Observou-se também um aumento na concentração de carotenoides totais nos filés grelhados (75% e 35% maiores do que nos filés crus, para 20 e 40 dias de suplementação, respectivamente, correspondendo a 8,32 e 2,42 μg de β -caroteno g^{-1} de amostra). Assim, os

carotenoides promoveram estabilidade da oxidação lipídica nas amostras grelhadas; fato que pode ser correlacionado com o efeito antioxidante desses compostos, também pode ser explicado pela quebra da barreira física dos carotenoides e pelas condições utilizadas no processo de grelha. Além disso, índices aceitáveis de n-6 / n-3 e valores recomendados de AGPI/AGS foram observados nos filés suplementados. Conseqüentemente, luteína, β -caroteno e licopeno foram considerados aditivos viáveis na dieta de tilápias, uma vez que a suplementação promoveu o aumento da qualidade dos alimentos, mesmo após o preparo para consumo.

PALAVRAS-CHAVE: Genetically Improvement Farmed Tilápia, licopeno, luteína, β -caroteno, peixe grelhado.

ABSTRACT: This study evaluated the incorporation of β -carotene, lutein and lycopene into tilapia GIFT fillets supplemented through 0, 20 and 40 days, and their influence on the fatty acid composition and nutritional quality of raw and grilled fillets. A control diet and a diet containing those carotenoids were elaborated with the same lipid source (soybean oil). For carotenoids analysis, the extraction was performed according to the literature. The relative intensities of m/z ratios of those carotenoids ions were obtained by UPLC-APCI MS/MS, and an increase of carotenoid concentration in the supplemented filled was observed, especially after the grilling process (180 °C for 15 min). An increase in the concentration of total carotenoids in grilled fillets (75% and 35% higher than raw fillets, for 20 and 40 days of supplementation, respectively, corresponding to 8.32 e 2.42 $\mu\text{g } \beta\text{-carotene g}^{-1}$ sample) was also observed. Therefore, the carotenoids promoted the stability of lipid oxidation in grilled samples; fact that can be correlated with antioxidant effect of these compounds, it can be also explained by the breakdown of carotenoids physical barrier and the conditions used in the grilling process. Moreover, acceptable n-6/n-3 indices and recommended PUFA/SFA values were observed in supplemented fillets. Consequently, lutein, β -carotene and lycopene were considered viable as additive on fish diet, since the supplementation promoted the increase of food quality, even after preparation for consumption.

KEYWORDS: Genetically improved farmed tilapia, lycopene, lutein, β -carotene, grilled fish.

1 | INTRODUÇÃO

A tilápia (*Oreochromis niloticus*) é a espécie mais cultivada na aquicultura brasileira (IBGE, 2016). A linhagem GIFT (*Genetically Improvement Farmed Tilápia*), surgiu na década de 80, como resultado de um programa de melhoramento genético do *World Fish Center* (Pulau Pinang, Malásia), revolucionando a produção comercial dessa espécie (EMBRAPA PESCA E AQUICULTURA, 2015). A tilápia é um alimento detentor de excelentes propriedades nutricionais (composição proteica equilibrada, lipídios essenciais, vitaminas, sobretudo as lipossolúveis, e minerais) (HERNÁNDEZ-SÁNCHEZ e AGUILERA-MORALES, 2012). Tais propriedades podem ser melhoradas

por meio da incorporação de nutrientes advindos da dieta fornecida às tilápias, como mostrado em diversos estudos que incorporaram diferentes suplementos, em sua maioria fontes de ácidos graxos, vitaminas e antioxidantes (NAVARRO *et al.*, 2012; LOPES *et al.*, 2015; CARBONERA *et al.*, 2014, 2016; MONTANHER *et al.*, 2016; BONAFÉ *et al.*, 2017).

A incorporação de carotenoides em tilápia tem sido amplamente estudada por meio de diferentes fontes, já que estes nutrientes estão naturalmente presentes em baixas quantidades nessa espécie. Os carotenoides previnem doenças relacionadas ao estresse oxidativo e suas propriedades antioxidantes induzem a diminuição da susceptibilidade à oxidação lipídica da carne do peixe, preservando sua qualidade (AROUS *et al.*, 2014; CHIU e LIU, 2014; PONSANO *et al.*, 2014; GRASSI *et al.*, 2016; MELEIRO *et al.*, 2016; SANTO *et al.*, 2016; VALENTE *et al.*, 2016). O β -caroteno, por exemplo, é precursor da vitamina A, e outros carotenoides como a luteína e o licopeno são agentes na prevenção da degeneração macular relacionada à idade e do câncer de próstata, respectivamente (CHEW *et al.*, 2014; ROWLES *et al.*, 2017).

Estudos que avaliam os nutrientes presentes na tilápia são frequentemente realizados a partir do alimento *in natura* e não fornecem dados relacionados ao seu valor nutritivo pós-cozimento. No Brasil, o consumo do peixe cru é menos comum, e essa carne é comumente preparada empregando processos térmicos que alteram características físicas e sensoriais (textura, aroma e sabor), bem como a composição química do alimento (WEBER *et al.*, 2008). Grelhar é o método caseiro mais empregado, e vem se popularizando devido aos trabalhos que o classificam como método mais saudável com relação à ausência de óleo no preparo do alimento e a menor oxidação dos ácidos graxos (CHEUNG *et al.*, 2016; BI *et al.*, 2017; YU *et al.*, 2017).

O presente estudo teve como objetivo a avaliação da incorporação dos carotenoides: β -caroteno, luteína e licopeno em espécies de tilápia do Nilo (*Oreochromis niloticus*) da linhagem GIFT empregando UPLC-APCI- MS/MS, bem como a avaliação da influência do processo de grelha nestes filés.

2 | METODOLOGIA

Materiais: As fontes de carotenoides adicionadas como aditivos para alimentação animal foram: β -caroteno (100%, CVS/pharmacy, EUA); luteína (96% + 4% zeaxantina, Nature's Bounty, EUA) e licopeno (100%, Radiance, EUA).

Dietas experimentais: Duas rações distintas foram elaboradas, sendo elas a dieta controle (DC) e a dieta suplementada (DS), atendendo as normas nutricionais para tilápias estabelecidas pelas Tabelas Brasileiras Para a Nutrição de Tilápias (FURUYA, 2010). A formulação e composição química das dietas experimentais são apresentadas na Tabela 1.

Ingredientes	Diets Experimentais	
	DC	DS
Farelo de Milho (%)	40.29	40.29
Farelo de Soja (%)	35.00	35.00
Farelo de Vísceras de Aves (%)	5.00	5.00
Farinha de Sangue (%)	4.00	4.00
Farelo de Arroz (%)	13.00	13.00
Fosfato Bicálcico (%)	1.00	1.00
Sal Comum (NaCl) (%)	0.35	0.35
L Lisina (HCl) (%)	0.12	0.12
DL Metionina (%)	0.12	0.12
Cloreto de Colina (%)	0.10	0.10
L –Tryptofano (%)	0.02	0.02
Óleo de Soja (%)	1.00	1.00
β - caroteno (mg kg ⁻¹)	-	3000
Licopeno (mg kg ⁻¹)	-	≈ 170
Luteína (mg kg ⁻¹)	-	≈ 100
Composição proximal ^b / (g 100 g ⁻¹ de alimentação)		
Umidade	6.99 ^a ± 0.10	6.46 ^b ± 0.07
Cinzas	5.42 ^a ± 0.12	5.49 ^a ± 0.037
Proteína bruta	32.21 ^a ± 0.506	31.95 ^a ± 1.67
Lipídios totais	4.26 ^b ± 0.40	6.11 ^a ± 0.70
Carboidratos	51.16 ^a ± 0.29	49.93 ^a ± 0.85
Valor energético (kcal)	371.54 ^b ± 1.60	382.72 ^a ± 3.36
Carotenoides totais ^c	11.59 ^b ± 1.02	1116.85 ^a ± 6.70

^b e ^c Resultados expressos como média ± S.D, n= 3. Valores com letras diferentes na mesma linha são significativamente diferentes (p <0.05) pelo teste t.

^c Resultados expressos em $\mu\text{g } \beta\text{-caroteno g}^{-1}$ de amostra.

Tabela 1-Formulação e composição química das dietas experimentais DC e DS (dieta controle e suplementada, respectivamente)

Ensaio de alimentação e amostragem de peixe: Este estudo foi realizado pelo laboratório de Química de Alimentos do Departamento de Química da Universidade Estadual de Maringá (UEM), em parceria com Departamento de Zootecnia, sendo este responsável pela Estação Experimental de Piscicultura (Codapar, Floriano, Paraná, Brazil), onde foi desenvolvido, no período de setembro a outubro de 2016. Um total de 90 tilápias do Nilo da linhagem GIFT, com peso médio inicial de $78,04 \pm 3,21$ g, foram igualmente divididas em 6 hapas. Durante os primeiros 30 dias, todos os peixes foram alimentados com a DC para adaptação às novas condições. Após esse período, a primeira amostragem foi coletada (sendo retirados 3 peixes por hapa), e o tempo zero foi estabelecido, (zero dias de suplementação, T0) . Em seguida, foi dado início ao experimento e os hapas foram divididos em dois tratamentos (TC e TS, realizados em triplicata), sendo que os animais do TS passaram a alimentar-se da DS. Depois de 20 e 40 dias de suplementação (T20 e T40, respectivamente) novas amostragens foram

realizadas (sendo coletados 3 peixes por replicata de tratamento). Estes animais foram sacrificados, pesados e tiveram separados: cabeça, filé, carcaça e fígado, embalados a vácuo em sacos de polietileno e armazenados a -18°C até o momento das análises.

Composição química das dietas (CD e SD): Os teores de umidade, cinzas e proteínas brutas das dietas foram determinados de acordo com os métodos oficiais AOAC 930.15, 942.05 e 960.52, respectivamente (AOAC, 1990). O conteúdo total de lipídios das dietas foi extraído de acordo com método estabelecido por Bligh e Dyer (1959). Os valores de carboidratos foram estimados pela diferença, e os valores energéticos das dietas foram calculados com base em fatores de conversão, carboidratos 4 kcal.g^{-1} (17 kJ g^{-1}), proteína bruta 4 kcal.g^{-1} (17 kJ g^{-1}) e lipídios 9 kcal.g^{-1} (37 kJ g^{-1}) (ANVISA, 2001).

Concentração de carotenoides totais: Os filés frescos foram congelados a -18°C e liofilizados durante 48 h. A carne em pó utilizada para avaliar a concentração de carotenoides foi obtida por moagem das amostras liofilizadas em moinho (MA 630, Marconi). O conteúdo de carotenoides dos filés e das rações foi extraído de acordo com o método de Teimouri, Amirkolaie e Yeganeh (2013). As absorções das soluções foram lidas em triplicata em um espectrofotômetro UV-VIS (Genesys 10-S, Thermo Fisher Scientific) em comprimento de onda de 450 nm. Uma curva de calibração foi obtida usando β -caroteno (93%, Sigma – Aldrich, Brasil) como padrão. Os resultados foram expressos como mg de β -caroteno por 100 g de amostra.

Composição em ácidos graxos: A derivatização dos ácidos graxos foi realizada conforme método proposto por Figueiredo *et al.* (2016). Os ésteres metílicos de ácidos graxos (EMAG) foram separados por cromatografia em fase gasosa em um cromatógrafo a gás, TRACE™ Ultra Thermo Scientific™ (Thermo Scientific™, EUA), equipado com um detector de ionização de chama (FID) e uma coluna capilar de sílica fundida (100 m \times 0.25 mm id, 0.25 μm de cianopropil, CP- 7420 select FAME). As temperaturas do injetor e do detector foram de 230 e 250 $^{\circ}\text{C}$, respectivamente. A temperatura da coluna foi mantida a 165 $^{\circ}\text{C}$ durante 18 minutos, programada a 4 $^{\circ}\text{C. min}^{-1}$ até 235 $^{\circ}\text{C}$, e mantida nesta temperatura por 20 min. O gás de arraste empregado foi H_2 , com fluxo de 1.2 ml min^{-1} , o gás auxiliar (make-up) foi N_2 a 30 mL min^{-1} , a chama do FID foi produzida com H_2 (30 mL min^{-1}) e ar sintético (300 mL min^{-1}). O volume injetado foi de 1.0 μL com injeção no modo Split, razão 1/40 (FIGUEIREDO *et al.*, 2016). Os tempos de retenção e as áreas de pico foram determinados usando o software Chrom-Quest™ (Thermo Scientific™, EUA). Para a identificação dos ácidos graxos, os tempos de retenção obtidos foram comparados com padrões de ésteres metílicos (Sigma, EUA), e a quantificação foi realizada utilizando o éster metílico do ácido tricosanóico (Sigma, EUA) como um padrão interno (PI), de acordo com Visentainer *et al.* (2012).

Extração de Carotenoides: Os carotenoides dos filés foram extraídos de acordo com o método proposto por Chacón-Ordóñez *et al.* (2016).

Análise de β -caroteno, luteína e licopeno por UPLC-APCI MS/MS: Foi utilizado um

sistema cromatográfico UPLC Acquity H-CLASS (Waters, Milford, MA, EUA) acoplado a um espectrômetro de massa triplo-quadrupolo Xevo TQD, equipado com uma fonte de ionização APCI (Waters, Milford, MA, EUA). A uma taxa de fluxo de 0.050 mL min⁻¹ e o volume de injeção da amostra foi de 50.00 µL. Metanol 100% foi empregado como fase móvel. Os parâmetros MS/MS utilizados para a análise foram: Corrente e tensão da Corona 5.4 µA e 3,0 V, respectivamente; temperatura da fonte, 150 °C; Tensão do cone, 35 V; Para energia de colisão foi empregada uma rampa de 25 a 44 eV e temperatura de dessolvatação do gás, 550 °C. A fonte de ionização (APCI) foi configurada no modo íon positivo. A taxa de fluxo de gás de dessolvatação foi fixada em 250 L h⁻¹. O argônio (99,9%) de White Martins (RJ, Brasil) foi utilizado como gás de colisão a uma pressão constante de 3.00 × 10⁻³ mbar. Os softwares MassLynx e QuanLynx versão 4.1 (Waters) foram empregados para controle de instrumentos, aquisição de dados e processamento. O espectrômetro de massas foi operado no modo MS, (utilizando o modo MS Scan e modo Daughters Scan). A Tabela 2 resume os íons: precursor e produto (encontrados e de acordo com a literatura) (BREEMEN *et al.*, 2012; CANO *et al.*, 2017).

Compostos	Fórmula	MS Scan	Daughter Scan
β-caroteno	C ₄₀ H ₅₆	537.4	457.4; 445.4; 137.1; 177.2.
Luteína	C ₄₀ H ₅₆ O ₂	569.4	551.4; 477.4; 135.1; 119.1; 175.2.
Licopeno	C ₄₀ H ₅₆	537.4	457.4; 121.1; 137.1; 177.2; 413.3.

Tabela 2- Transições de íons selecionados

Amostra real de consumo – Grilling: Os filés de tilápia foram grelhados em grill (Philco jumbo inox, Brasil) com o termostato ajustado em 3. A temperatura e a duração do cozimento das amostras foram estabelecidas em ensaios preliminares (temperatura de cozimento de aproximadamente 180 °C e tempo de cozimento de aproximados 15 min). As temperaturas da superfície da carne e da superfície da grelha foram registradas com termômetro digital com infravermelho (INCOTERM SCAN TEMP ST-400). Após a temperatura de ensaio ter sido alcançada, os filés foram grelhados, sem qualquer adição de temperos, em torno de 5 min de cada lado.

Análises estatísticas: Os dados foram apresentados como média e desvio padrão (SD). O software Assistat® v. 7.7 (SILVA e AZEVEDO, 2016) foi utilizado para análises dos testes de Tukey e teste t de Student (p <0.05).

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

As composições proximais das dietas DC e DS experimentais foram avaliadas e comparadas (Tabela 1) pelo teste t com 5% de significância ($p < 0.05$), não resultando em diferença estatística entre os valores de cinzas, proteínas e carboidratos. Os resultados de lipídios totais diferiram estatisticamente, fato este que pode ser explicado pelo uso da metodologia de extração escolhida, em que são extraídos todos os compostos apolares. Como os carotenoides tem esta característica também foram extraídos, e por isto, a ração de TS apresentou maior percentual deste constituinte. Isso pode ser comprovado verificando o resultado para ácidos graxos nestas rações (Tabela 3), que não diferiram significativamente. Portanto, as dietas apresentaram-se isoproteicas, porém não isocalóricas.

Também foram estabelecidos os valores de carotenoides totais dos tratamentos testados (Tabela 1), conforme esperado a ração DS apresentou concentrações em carotenoides muito superiores em comparação a DC.

Na Tabela 3 estão dispostas as concentrações de ácidos graxos das dietas utilizadas.

Ácidos graxos	Dietas Experimentais	
	DC	DS
16:0	4.45 ^a ± 0.11	4.76 ^a ± 0.37
16:1n-9	0.025 ^a ± 0.004	0.026 ^a ± 0.002
16:1n-7	0.12 ^a ± 0.01	0.11 ^a ± 0.01
18:0	1.42 ^a ± 0.05	1.59 ^a ± 0.16
18:1n-9	8.06 ^a ± 0.23	8.39 ^a ± 0.61
18:1n-7	0.54 ^a ± 0.03	0.53 ^a ± 0.04
18:2n-6 (LA)	13.55 ^a ± 0.15	14.89 ^a ± 0.96
18:3n-3 (LNA)	1.07 ^a ± 0.02	1.16 ^a ± 0.08
AGS	5.87 ^a ± 0.16	5.74 ^a ± 0.52
AGMI	8.75 ^a ± 0.26	9.06 ^a ± 0.65
AGPI	14.62 ^a ± 0.17	16.64 ^a ± 1.04
n-6	13.55 ^a ± 0.15	14.88 ^a ± 0.96
n-3	1.07 ^a ± 0.02	1.16 ^a ± 0.08
n-6/n-3	12.70 ^a ± 0.11	12.88 ^a ± 0.12
AGPI/AGS	2.49 ^a ± 0.04	2.53 ^a ± 0.05

Resultados expressos como média ± S.D, n= 3. Valores com letras diferentes na mesma linha são significativamente diferentes ($p < 0,05$) pelo teste t. AGS= total de ácidos graxos saturados; AGMI= total de ácidos graxos monoinsaturados; AGPI= total de ácidos graxos poli-insaturados; n-6= total de ácidos graxos ômega 6; n-3= total de ácidos graxos ômega 3; n-6/n-3= taxa de ômega 6/ômega 3; AGPI/AGS= total de ácidos graxos poli-insaturados/ total de ácidos graxos saturados.

Tabela 3- Quantificação de ácidos graxos (mg g⁻¹ de amostra), n-6/n-3 e relações AGPI/ AGS das dietas experimentais

Como era esperado, já que a mesma fonte lipídica (óleo de soja) foi empregada

nas elaborações de ambas as rações (DC e DS), não houve diferença estatística entre elas para concentração de todos os ácidos graxos analisados.

Quanto ao peso corporal final dos animais e ganho de peso ao longo do período de estudo não houve diferenças significativas entre os tratamentos testados. Os dados indicaram que, para ambos os tratamentos, os animais atingiram um mesmo peso médio de 132 g. Valente et al. (2016) e Grassi et al. (2016) em avaliação dos efeitos de diferentes fontes de carotenoides em dietas para tilápias do Nilo, ao longo de 68 e 80 dias respectivamente, também não observaram alteração no desempenho de crescimento dos animais suplementados. Contudo, diferenças no teor de carotenoides totais dos filés foram constatadas por esses autores.

As concentrações de carotenoides totais dos filés crus (Tabela 4) nos três tempos de coleta (0, 20 e 40) dos tratamentos desenvolvidos foram comparadas entre si e entre os tratamentos, pelo teste t com 5% de significância ($p < 0.05$).

Tempo de Coleta	Tratamentos Experimentais	
	TC	TS
40	5.77 ^a ± 0.80	6.20 ^a ± 1.53
20	2.08 ^{bc} ± 0.41	1.38 ^c ± 0.24
0	2.82 ^b ± 0.03	2.22 ^{bc} ± 0.58

Resultados expressos como média ± S.D., n= 3. Valores com letras diferentes são significativamente diferentes ($p < 0.05$) pelo teste t.

Tabela 4- Carotenoides totais dos filés de tilápia crus ($\mu\text{g } \beta\text{-caroteno g}^{-1}$ de amostra)

Os resultados de carotenoides totais dos filés crus não indicaram diferença estatística como efeito da suplementação fornecida. Esses filés foram então grelhados e os valores de carotenoides totais foram novamente determinados (Tabela 5), a fim de avaliar o consumo real de carotenoides após o processo de cozimento. Os resultados para os filés grelhados evidenciaram um aumento no teor de carotenoides totais dos filés TS, de aproximadamente 75% e 35% para T20 e T40, respectivamente. Eriksen e colaboradores (2016) em estudo da liberação de carotenoides de espinafres após processo de aquecimento, também relataram aumentos de 20 a 70% nos teores de luteína e β -caroteno das folhas cruas para as cozidas. Possivelmente devido à facilitação na extração dos carotenoides pós-cozimento.

Tempo de Coleta	Tratamentos Experimentais	
	TC	TS
40	2.52 ^{bc} ± 0.13	8.32 ^a ± 1.91
20	0.84 ^d ± 0.14	2.42 ^{bc} ± 0.31
0	2.10 ^{cd} ± 0.29	3.91 ^b ± 0.38

Resultados expressos como média ± S.D., n= 3. Valores com letras diferentes são significativamente diferentes (p <0.05) pelo teste t.

Tabela 5- Carotenoides totais dos filés de tilápia grelhados ($\mu\text{g } \beta\text{-caroteno g}^{-1}$ de amostra)

Já Phan-Thi *et al.* (2016) no monitoramento da isomerização e degradação do β -caroteno como efeito do tratamento térmico, simulando o processo de formulação de um alimento funcional, constataram a conversão do trans- β -caroteno (forma inicial), após o aquecimento, para o cis- β -caroteno, de maior disponibilidade, devido a sua maior solubilidade. Sendo assim, o caroteno também seria mais facilmente extraído e por isso, o teor de carotenoides final seria aumentado.

Ainda, Cooperstone, Francis e Schwartz (2016) que estudaram os efeitos do processamento térmico sobre o licopeno, discutem como consequências, o aumento da biodisponibilidade desse caroteno e a isomerização para forma cis, mais biodisponível. Além do aumento da liberação do licopeno a partir da matriz alimentar. Fatores que poderiam justificar o aumento dos carotenoides totais dos filés após serem grelhados.

As composições de ácidos graxos dos filés de tilápia crus foram comparadas pelo teste de Tukey com 5% de significância (p <0.05) entre T0, T20 e T40 de TC e TS. Foram encontrados no total, 26 ácidos graxos nos filés de tilápia crus nos diferentes tempos de TC e TS. Dentre o AGS o de maior concentração foi o ácido palmítico, dos AGMI, o oleico e dos AGPI o ácido linoleico. As concentrações de LNA diferiram, pelo teste estatístico entre os tratamentos, sendo T20 e T40 do TS foram os que apresentaram os maiores valores de LNA (0,256 e 0,124 mg g⁻¹ de LT, respectivamente). Em virtude disso, os filés suplementados T20 foram os únicos que resultaram em taxas de n-6/n-3 dentro do valor recomendado por Simopoulos, que indicou doses entre 1/1 até 4/1 para prevenção de doenças crônicas e inflamatórias, enquanto que os demais valores excederam levemente essa proporção (SIMOPOULOS, 2002). Quanto às taxas de AGPI/AGS, todos os filés apresentaram razão superior ao mínimo recomendado pelo Department of Health and Social Security de 0.45 (DEPARTMENT OF HEALTH AND SOCIAL SECURITY, 1984). Os valores de AGPI/AGS obtidos para TS foram iguais estatisticamente comparados a TC; com exceção de T20 do TS, cujo valor foi o maior (1,14 mg g⁻¹ de LT).

Com relação aos níveis de ácidos graxos essenciais poli-insaturados de cadeia longa: ácido araquidônico (AA; 20:4n-6), ácido eicosapentaenoico (EPA; 20:5n-3) e ácido docosahexaenoico (DHA; 22: 6n-3), T20 e T40 de TS apresentaram diferença

estatística quando comparados a TC para os níveis de AA e EPA, sendo que os filés T20 de TS, além desses foram superiores aos demais também para os níveis de DHA. O aumento nas concentrações de EPA e DHA nos filés T20 de TS pode ser atribuído à maior concentração de ácido α -linolênico (precursor da série de ácidos graxos n-3), encontrado nessas mesmas amostras. Estes maiores níveis de AGPI encontrados estão associados à presença dos carotenoides, responsáveis não só por propiciar maior valor nutricional aos filés, mas principalmente por neutralizar os radicais livres durante o armazenamento, antes da oxidação desses ácidos graxos na membrana celular.

Navarro *et al.* (2012) que suplementou tilápias com vitamina E, também atribuiu o aumento dos AGPI nas carcaças suplementadas. à atividade antioxidante do composto incorporado através da dieta. Este perfil de resultados também foi observado por outros autores, ao avaliarem os efeitos da oxidação em diferentes partes de tilápias suplementadas com carotenoides, através de análises dos efeitos do armazenamento, efeito de resposta a estresse ambiental, rancidez dos filés e conteúdo lipídico (AROUS *et al.*, 2014; GRASSI *et al.*, 2016; SANTO *et al.*, 2016). Assim como no presente estudo, esses autores também constataram o aumento nos níveis dos compostos incorporados, apesar da atividade de proteção contra oxidação de outras moléculas levar a degradação da molécula de carotenoide (GUERIN *et al.*, 2003).

Os filés de TS, depois de grelhados, tiveram novamente suas composições em ácidos graxos determinadas e comparadas com a composição dos mesmos filés crus pelo teste de Tukey com 5% de significância ($p < 0.05$) entre T0, T20 e T40. Os mesmos 26 ácidos graxos encontrados nos filés crus foram determinados nos filés grelhados. Os ácidos graxos majoritários de cada classe também permaneceram os mesmos (ácido palmítico, oleico e linoleico). Após o cozimento, os filés T40 passaram a apresentar o maior teor de LA, antes iguais pelo teste estatístico para todos os tempos de coleta, como não foi usada nenhuma fonte lipídica no processo, essa inversão, (observada somente para o maior tempo de suplementação), poderia estar relacionada ao rompimento da barreira física dos carotenoides incorporados (parede celular e cromoplastos) em virtude do processamento térmico, o que decorre na promoção do conteúdo de carotenoides e de sua biodisponibilidade, a partir do qual essas moléculas podem exercer sua atividade de proteção contra oxidação dos AGPI, neste caso promovida pelas altas temperaturas da grelha (PALMERO *et al.*, 2014; PHINNEY *et al.*, 2017). O efeito protetor dos carotenoides também pode ser responsável pela manutenção das concentrações de ácido α -linolênico nos filés T40 grelhados, contra a oxidação resultante da temperatura de aquecimento. O aumento nos teores de n-6 nesse caso repercutiu no aumento da relação n-6/n-3. No que diz respeito aos filés T20 grelhados, foi constatada uma diminuição na concentração de LNA comparada aos filés crus, por consequência os filés T20 grelhados apresentaram relação n-6/n-3 superior à dos filés crus. Logo, todos os tempos de coleta ultrapassaram moderadamente o valor recomendado (n-6/n-3 igual 1/1 até 4/1) (SIMOPOULOS, 2002). Os mesmos fatores

que alteraram as relações n-6/n-3, foram responsáveis pela queda na taxa AGPI/AGS dos filés T20 grelhados, já para T40 a proporção se manteve inalterada à dos filés crus pelo teste estatístico, sendo que todos os tempos ainda atenderam ao mínimo recomendado de 0.45 (ÖZOGUL e ÖZOGUL, 2007):

Os resultados atuais apresentaram manutenção dos teores dos ácidos graxos, praticamente em sua totalidade, o que pode estar correlacionado tanto as condições utilizadas no processo de grelhar os filés (temperatura e tempo de cozimento), quanto ao efeito antioxidante dos carotenoides suplementados.

Phan-Thi *et al.* (2016) em seu estudo sobre a capacidade antioxidante do β -caroteno, esclarece que a localização do antioxidante entre as fases hidrofílicas e hidrofóbicas da membrana celular poderiam reduzir o efeito oxidante na célula. O β -caroteno, por sua vez, devido ao seu tamanho e caráter hidrofóbico, localiza-se no interior da bicamada de membrana, afetando sua fluidez e surtindo efeito protetor contra a peroxidação lipídica e o dano à proteína lipídica. O licopeno como isômero e também detentor dessas propriedades provavelmente exerceria o mesmo papel, contribuindo assim para a manutenção dos teores de ácidos graxos dos filés grelhados.

UPLC- APCI MS/MS: No processamento de dados, o espectro do branco foi subtraído do espectro da amostra, a partir desse resultado os centroides foram gerados. Os íons selecionados: β -caroteno, licopeno (537.4 m/z) e luteína (569.4 m/z) (Tabela 2) tiveram suas intensidades comparadas entre os tratamentos e entre os diferentes tempos de suplementação, a fim de averiguar se realmente houve incorporação destes compostos, sendo estes resultados apresentados no Gráfico 1.

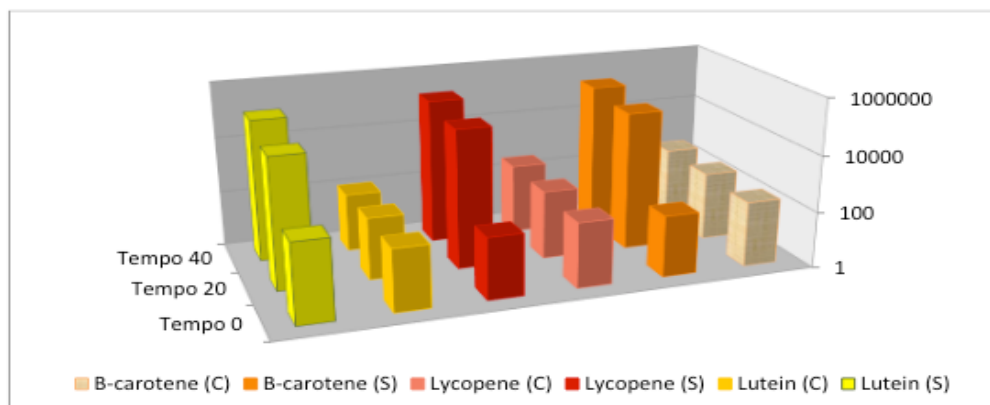


Gráfico 1- Comparação das intensidades relativas dos íons 537.4 e 569.4 entre os filés crus dos tratamentos: controle (TC) e suplementado (TS)

Houve um aumento considerável das intensidades relativas das razões m/z atribuídas aos carotenoides nos filés suplementados, comparadas aos filés controle. Aumento atribuído à incorporação dos carotenoides, das dietas enriquecidas, pelas tilápias suplementadas. Os filés suplementados grelhados também foram avaliados quanto à presença das massas referentes aos carotenoides, e as intensidades resultantes foram comparadas com as dos filés crus. Os resultados encontram-se no

Gráfico 2.

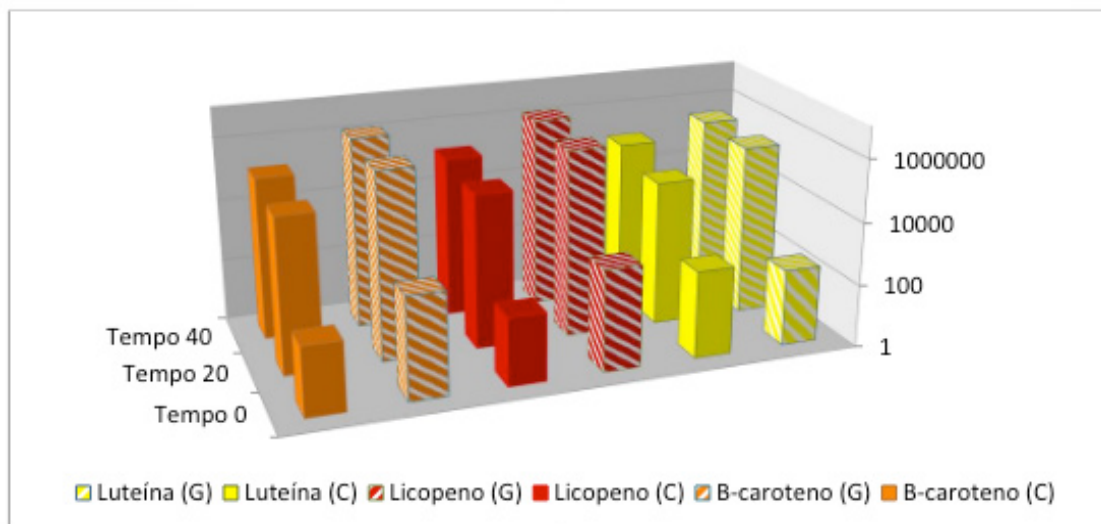


Gráfico 2- Comparação das intensidades relativas dos íons 537.4 e 569.4 entre os filés do TS, grelhado (G) e cru (C)

Os resultados observados no Gráfico 2 vão de acordo com padrão encontrado para os valores de carotenoides totais dos filés suplementados crus e grelhados. O aumento das intensidades relativas pós-cozimento deve-se provavelmente às mesmas razões mencionadas para os carotenoides totais. Ainda, pode ser ocasionado também pelo rompimento da parede celular e dos cromoplastos, onde estão situados os carotenos, em resposta ao processamento térmico, por consequência rompendo a barreira física e crescendo o conteúdo de carotenoides, bem como sua biodisponibilidade (PALMERO *et al.*, 2014; PHINNEY *et al.*, 2017).

4 | CONCLUSÕES

A suplementação da GIFT com os carotenoides, β -caroteno, luteína e licopeno, foi capaz de produzir, além da incorporação dos compostos, índices n-6/n-3 satisfatórios e valores recomendáveis de AGPI/AGS. Ainda, ao grelhar os filés suplementados, foi possível observar efeito contra oxidação lipídica, resultando em geral na preservação dos índices de ácidos graxos essenciais, mesmo após processamento térmico. Ao mesmo tempo, foram melhorados os conteúdos de carotenoides totais dos filés através do cozimento. Dessa forma, a suplementação foi efetiva ao promover a qualidade do alimento, inclusive após preparo para consumo, sendo considerada viável como aditivo na alimentação de tilápias.

REFERÊNCIAS

AROUS, W.H., EL-BERMAWI, N.M., SHALTOUT, O.E., Essa, M.A.E., 2014. **Effect of Adding Different Carotenoid Sources on Growth Performance , Pigmentation , Stress Response and Quality in Red Tilapia (*Oreochromis Spp*)**. Middle East J. Appl. Sci. 4, 988–999.

ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS- AOAC, 1990. AOAC: **Official Methods of Analysis 930.15, 942.05 and 960.52**, 15th Edn. ed, Journal of the Association of the Official Agricultural Chemists. AOAC International, Arlington.

BI, J., LI, Y., WANG, H., SONG, Y., CONG, S., LI, D., ZHOU, D., ZHU, B.-W., TAN, M., 2017. **Physicochemical properties and cytotoxicity of carbon dots in grilled fish**. New J. Chem. 41, 8490–8496.

BLIGH, E.G., DYER, W.J., 1959. **A rapid method of total lipid extraction and purification**. Can. J. Biochem. Physiol. 37, 911–917.

BONAFÉ, E.G., DE FIGUEIREDO, L.C., MARTINS, A.F., MONTEIRO, J.P., JUNIOR, O.O., CANESIN, E.A., MARUYAMA, S.A., VISENTAINER, J. V., 2017. **Incorporation of conjugated fatty acids into Nile tilapia (*Oreochromis niloticus*)**. J. Sci. Food Agric. 97, 3469–3475.

BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária- ANVISA, 2001. Resolução- **RDC nº 40**, de 21 de março de 2001. Aprova o regulamento técnico para rotulagem nutricional obrigatória de alimentos e bebidas embalados. Diário Oficial da União, Brasília.

BREEMEN, R.B. V., DONG, L., PAJKOVIC, N.D., 2012. **Atmospheric pressure chemical ionization tandem mass spectrometry of carotenoids**. Int. J. Mass Spectrom. 312, 163–172.

CANO, M.P., GÓMEZ-MAQUEO, A., GARCÍA-CAYUELA, T., WELTI-CHANES, J., 2017. **Characterization of carotenoid profile of Spanish Sanguinos and Verdal prickly pear (*Opuntia ficus-indica*, spp.) tissues**. Food Chem. 237, 612–622.

CARBONERA, F., MONTANHER, P.F., FIGUEIREDO, I.L., BONAFÉ, E.G., SANTOS JÚNIOR, O.O., SARGI, S.C., GONÇALVES, R.M., MATSUSHITA, M., VISENTAINER, J.V., 2016. **Lipid Composition and Antioxidant Capacity Evaluation in Tilapia Fillets Supplemented with a Blend of Oils and Vitamin E**. JAOCS, J. Am. Oil Chem. Soc. 93, 1255–1264.

CARBONERA, F., MONTANHER, P.F., PALOMBINI, S. V., MARUYAMA, S.A., CLAUS, T., SANTOS, H.M.C., SHEISA C. S., MATSUSHITA, M., VISENTAINER, J. V., 2014. **Antioxidant Capacity in Tilapia Fillets Enriched with Extract of Acerola Fruit Residue**. J. Braz. Chem. Soc. 25, 1237–1245.

CHACÓN-ORDÓÑEZ, T., ESQUIVEL, P., JIMÉNEZ, V.M., CARLE, R., SCHWEIGGERT, R.M., 2016. **Deposition Form and Bioaccessibility of Keto-carotenoids from Mamey Sapote (*Pouteria sapota*), Red Bell Pepper (*Capsicum annum*), and Sockeye Salmon (*Oncorhynchus nerka*) Filet**. J. Agric. Food Chem. 64, 1989–1998.

CHEUNG, L.K.Y., TOMITA, H., TAKEMORI, T., 2016. **Mechanisms of docosahexaenoic and eicosapentaenoic acid loss from pacific saury and comparison of Their retention rates after various cooking methods**. J. Food Sci. 0, 1–9.

CHEW, E.Y., CLEMONS, T.E., SANGIOVANNI, J.P., DANIS, R.P., FERRIS, F.L., ELMAN, M.J., ANTOSZYK, A.N., RUBY, A.J., ORTH, D., BRESSLER, S.B., FISH, G.E., HUBBARD, G.B., KLEIN, M.L., CHANDRA, S.R., BLODI, B. a, DOMALPALLY, A., FRIBERG, T., WONG, W.T., ROSENFELD, P.J., AGRÓN, E., TOTH, C. a, BERNSTEIN, P.S., SPERDUTO, R.D., 2014. **Secondary analyses of the effects of lutein/zeaxanthin on age-related macular degeneration progression: AREDS2 report No. 3**. JAMA Ophthalmol. 132, 142–9.

CHIU, K., LIU, W., 2014. **Dietary administration of the extract of *Rhodobacter sphaeroides* WL-APD911 enhances the growth performance and innate immune responses of seawater red tilapia (*Oreochromis mossambicus* × *Oreochromis niloticus*)**. Aquaculture 418–419, 32–38.

COOPERSTONE, J.L., FRANCIS, D.M., SCHWARTZ, S.J., 2016. **Thermal processing differentially affects lycopene and other carotenoids in cis-lycopene containing , tangerine tomatoes**. Food Chem. 210, 466–472.

DEPARTMENT OF HEALTH AND SOCIAL SECURITY. Committee on Medical Aspects of Food Policy. **Report on Health and Social Subjects**, 1984. Diet and cardiovascular disease, HMSO. London.

BRASIL. EMBRAPA PESCA E AQUICULTURA, 2015. **Gerenciamento genético da tilápia nos cultivos comerciais**. Versão eletrônica (2015). URL: <https://www.infoteca.cnptia.embrapa.br/infoteca/bitstream/doc/1036709/1/CNPASA2015doc23.pdf> (accessed 6.1.17).

ERIKSEN, J.N., LUU, A.Y., DRAGSTED, L.O., ARRIGONI, E., 2016. **In vitro liberation of carotenoids from spinach and Asia salads after different domestic kitchen procedures**. Food Chem. 203, 23–27.

FIGUEIREDO, I.L., CLAUS, T., OLIVEIRA, O.S.J., ALMEIDA, V.C., MAGON, T., VISENTAINER, J.V., 2016. **Fast derivatization of fatty acids in different meat samples for gas chromatography analysis**. J. Chromatogr. A 1456, 235–241.

FURUYA, W.M., 2010. **Tabelas Brasileiras para a Nutrição de Tilápias**, 21st ed. GFM, Toledo.

GRASSI, T.L.M., SANTO, E.F. DO E., MARCOS, M.T. DE S., CAVAZZANA, J.F., OLIVEIRA, D.L., BOSSOLANI, I.L.C., PONSANO, E.H.G., 2016. **Bacterial pigment for Nile tilapia feeding**. Aquac. Int. 24, 647–660.

GUERIN, M., HUNTLEY, M.E., OLAIZOLA, M., 2003. **Haematococcus astaxanthin : applications for human health and nutrition**. TRENDS Biotechnol. 21, 210–216.

HERNÁNDEZ-SÁNCHEZ, F., AGUILERA-MORALES, M.E., 2012. **Nutritional Richness and Importance of the Consumption of Tilapia in the Papaloapan Region (Riqueza nutricional e importancia del consumo de la mojarra tilapia en la región del Papaloapan)**. REDVET - Rev. electrónica Vet. 13, 1–12.

BRASIL. INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA- IBGE, 2016. **Produção da Pecuária Municipal 2016**. Ministério do Planejamento, Desenvolv. e Gestão 44, 1–151.

LOPES, A.P., SCHNEIDER, V.V.A., MONTANHER, P.F., FIGUEIREDO, I.L., SANTOS, H.M.C., MARUYAMA, S.A., ARAÚJO, A.M.M., VISENTAINER, J. V., 2015. **Levels of soybean oil and time of treatment for Nile tilapia: A factorial design for total n-3 fatty acids, n-6/n-3 and PUFA/SFA ratios**. J. Braz. Chem. Soc. 26, 572–579.

MELEIRO, V.C., NASCIMENTO, K.O., BARBOSA JUNIOR, J.L., SALDANHA, T., BARBOSA, M.I.M.J., 2016. **Carotenoids from annatto as potential antioxidants in Nile Tilapia (Oreochromis niloticus) burgers**. Int. Food Res. J. 23, 543–548.

MONTANHER, P.F., SILVA, B.C.E., BONAFE, E.G., CARBONERA, F., DOS SANTOS, H.M.C., FIGUEIREDO, I.D., MARUYAMA, S.A., MATSUSHITA, M., VISENTAINER, J. V, 2016. **Effects of diet supplementation with chia (Salvia hispanica L.) oil and natural antioxidant extract on the omega-3 content and antioxidant capacity of Nile tilapia fillets**. Eur. J. Lipid Sci. Technol. 118, 698–707.

NAVARRO, R.D., NAVARRO, F.K.S.P., RIBEIRO FILHO, O.P., FERREIRA, W.M., PEREIRA, M.M., SEIXAS FILHO, J.T., 2012. **Quality of polyunsaturated fatty acids in Nile tilapias (Oreochromis niloticus) fed with vitamin e supplementation**. Food Chem. 134, 215–218.

ÖZOGUL, Y., ÖZOGUL, F., 2007. **Fatty acid profiles of commercially important fish species from the Mediterranean , Aegean and Black Seas**. Food Chem. 100, 1634–1638.

PALMERO, P., LEMMENS, L., HENDRICKX, M., LOEY, A. V., 2014. **Role of carotenoid type on the effect of thermal processing on bioaccessibility**. Food Chem. 157, 275–282.

PHAN-THI, H., DURAND, P., PROST, M., PROST, E., WACHÉ, Y., 2016. **Effect of heat-processing on the antioxidant and prooxidant activities of β -carotene from natural and synthetic origins on red blood cells.** Food Chem. 190, 1137–1144.

PHINNEY, D.M., FRELKA, J.C., COOPERSTONE, J.L., SCHWARTZ, S.J., HELDMAN, D.R., 2017. **Effect of solvent addition sequence on lycopene extraction efficiency from membrane neutralized caustic peeled tomato waste.** Food Chem. 215, 354–361.

PONSANO, E.H.G., GRASSI, T.L.M., SANTO, E.F.E., MARCOS, M.T.S., CAVAZZANA, J.F., PINTO, M.F., 2014. **Color and carotenoids in tilapia fish fed different carotenoids**, in: International Congress of Meat Science and Technology. Punta Del Este, Uruguay, pp. 98–101.

ROWLES, J.L.I., RANARD, K.M., SMITH, J.W., AN, R., ERDMAN, J.W.J., 2017. **Increased dietary and circulating lycopene are associated with reduced prostate cancer risk: a systematic review and meta-analysis.** Prostate Cancer Prostatic Dis. 1–17.

SANTO, E.F.E., GRASSI, T.L.M., MARCOS, M.T.S., OLIVEIRA, D.L., CAVAZZAN, J.F., CIARLINI, P.C., NARCISO, L.G., TORRES, A.A., GONÇALVES, G.S., ABIMORAD, E.G., PONSANO, E.H.G., 2016. **Desempenho, sanidade animal e qualidade de filés de tilápias alimentadas com ração suplementada com biomassa bacteriana.** Arq. Bras. Med. Vet. Zootec. 68, 525–534.

SILVA, F. DE A.S. E, AZEVEDO, C.A.V. DE, 2016. **The Assistat Software Version 7.7 and its use in the analysis of experimental data.** African J. Agric. Res. 11, 3733–3740.

SIMOPOULOS, A.P., 2002. **The importance of the ratio of omega-6 / omega-3 essential fatty acids.** Biomed Pharmacother 56, 365–379.

TEIMOURI, M., AMIRKOLAIE, A.K., YEGANEH, S., 2013. **The effects of spirulina platensis meal as a feed supplement on growth performance and pigmentation of rainbow trout (oncorhynchus mykiss).** Aquaculture 396–399, 14–19.

VALENTE, L.M.P., ARAÚJO, M., BATISTA, S., PEIXOTO, M.J., SOUSA-PINTO, I., BROTAS, V., CUNHA, L.M., REMA, P., 2016. **Carotenoid deposition, flesh quality and immunological response of Nile tilapia fed increasing levels of IMTA-cultivated Ulva spp.** J. Appl. Phycol. 28, 691–701.

VISENTAINER, J.V., 2012. **Aspectos analíticos da resposta do detector de ionização em chama para ésteres de ácidos graxos em biodiesel e alimentos.** Quim. Nova 35, 274–279.

WEBER, J., BOCHI, V.C., RIBEIRO, C.P., VICTÓRIO, A. DE M., EMANUELLI, T., 2008. **Effect of different cooking methods on the oxidation, proximate and fatty acid composition of silver catfish (Rhamdia quelen) fillets.** Food Chem. 106, 140–146.

YU, L.C., ZZAMAN, W., AKANDA, M.J.H., YANG, T.A., EASA, A.M., 2017. **Influence of Superheated Steam Cooking on Proximate, Fatty Acid Profile, and Amino Acid Composition of Catfish (Clarias batrachus) Fillets.** Turkish J. Fish. Aquat. Sci. 17, 935–943.

DETERMINAÇÃO DE CÁDMIO, ALUMÍNIO E CHUMBO EM *MAYTENUS ILICIFOLIA* PARA USO MEDICINAL

Martha Campos de Castro

Universidade Tecnológica Federal do Paraná,
Departamento de Ambiental, Medianeira – PR.

Fernanda Caspers Zimmer

Universidade Estadual de Maringá, Programa de
Pós-Graduação em Química, Maringá – PR.

Daiany Cristina Vitorassi Lovera

Universidade Tecnológica Federal do Paraná,
Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de
Alimentos, Medianeira – PR.

Makoto Matsushita

Universidade Estadual de Maringá, Programa de
Pós-Graduação em Química, Maringá – PR.

Nilson Evelázio de Souza

Universidade Estadual de Maringá, Programa de
Pós-Graduação em Química, Maringá – PR.

Angela Cláudia Rodrigues

Universidade Tecnológica Federal do Paraná,
Departamento de Química, Medianeira – PR.

RESUMO: O trabalho objetivou avaliar as concentrações de cádmio, alumínio e chumbo em amostras de folhas desidratadas de espinheira-santa (*Maytenus ilicifolia*), comumente encontradas nos estabelecimentos comerciais da região Oeste do Paraná. A planta foi analisada na forma de chá, preparado com o método de infusão. Verificou-se, no entanto que, com exceção do alumínio em uma das marcas, todas as outras marcas apresentaram

os metais analisados acima do limite aceitável, o que salienta o problema da falta de controle e monitoramento destes metais em alimentos e bebidas para o consumo humano. Assim, na busca de uma forma mais natural de cura, a população acaba ficando exposta a contaminações que podem, contrariamente, lhes prejudicar a saúde.

PALAVRAS-CHAVE: Espinheira-santa; infusão; plantas medicinais.

ABSTRACT: The study aimed to evaluate the cadmium, aluminum and lead concentrations in dehydrated leaves samples of espinheira-santa (*Maytenus ilicifolia*), which are commonly found in commercial establishments of the western region of Paraná. The plant was analyzed as tea, prepared with the infusion method. It was found that, with the exception of aluminum in one of the tea brands, all other presented the evaluated heavy metals above the permissible limits, which emphasise the lack of control and surveillance of these metals in food and beverages for human consumption. Thus, in the pursuit of a more natural form of healing, the population ends up being exposed to contamination that may cause, on the other hand, health damages.

KEYWORDS: Espinheira-santa; infusion; medicinal plants.

1 | INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas houve um crescimento no uso de plantas medicinais no tratamento de algumas doenças devido ao seu mínimo efeito colateral e sua aceitação popular (AJASA et al., 2004). No Brasil é muito comum a utilização de chás tanto para agradar o paladar quanto para fins medicinais. Seu uso é algo tradicional e para muitos grupos é o único recurso usado para a atenção básica a saúde (VEIGA et al., 2005). Dentro desse conjunto está a *Maytenus ilicifolia*, popularmente conhecida como espinheira santa, utilizada na medicina caseira, desde muito tempo, na solução de problemas gástricos estomacais como úlceras e gastrites (LORENZI; ABREU, 2008). De acordo com a OMS (Organização Mundial de Saúde) é recomendada a difusão de conhecimentos com relação ao uso de plantas medicinais. Desta forma o presente trabalho teve como intuito investigar a qualidade do chá preparado com as folhas da planta *Maytenus ilicifolia*, ou seja, a parte extraída da planta que de fato é consumida pela população, com o objetivo quantificar os metais cádmio (Cd), chumbo (Pb) e alumínio (Al) e verificar se a concentração ingerida destes metais pela população está dentro do máximo permitido pela legislação.

2 | MATERIAL E MÉTODOS

Foram adquiridas amostras de folhas desidratadas, e embaladas em pacotes plásticos, de espinheira-santa (*Maytenus ilicifolia*) de diferentes marcas, vendidas na região Oeste do Paraná. No total, quatro marcas, identificadas como L, M, N e O, foram selecionadas e estudadas, sendo analisados três lotes diferentes de cada uma das quatro marcas, exceto para uma delas, a marca L, a qual apenas dois lotes diferentes foram encontrados. Através do método de infusão foi preparado o chá, obedecendo as seguintes etapas: foram aquecidos, até a ebulição, 500 mL de água ultrapura e em seguida adicionou-se a uma massa de planta seca de aproximadamente $5,000 \text{ g} \pm 0,0001$, e tampou-se e aguardou-se 15 minutos. Após o prepare do chá, as amostras foram filtradas, e digeridas a 110°C por um tempo médio de 3 a 5 horas, até que ficassem transparentes. A análise dos metais foi realizada em espectrofotômetro de absorção atômica com atomização em chama (Varian). A quantificação do teor de minerais nas amostras foi realizada utilizando-se o método da curva analítica, com soluções de cada metal preparadas em diferentes concentrações, de acordo com Instituto Adolfo Lutz, 2005.

3 | RESULTADO E DISCUSSÃO

A composição de alumínio, chumbo e cádmio, para as amostras analisadas está mostrada na Tabela 1. A determinação limite para metais pesados em sucos de frutas e xaropes naturais é de 0,05 mg/100 mL (Cd), 0,04 mg/100 mL (Pb) em sucos e néctares de frutas, e 0,02 mg/100 mL (Al), segundo a OMS (Organização Mundial de

Saúde). Comparando-se os resultados obtidos com o que é decretado por lei é clara a discrepância entre os dois. As amostras de chá contêm muito mais Cd e Pb do que o permitido pelas normas. Isso só mostra que a falta de controle destes produtos pode causar contaminações sérias para a saúde humana que trazem implicações graves no decorrer da vida, por serem metais bioacumulativos. Com relação ao Alumínio, a marca O não o apresentam em sua composição, já todas as outras marcas o apresentaram muito acima do aconselhado pela OMS.

Marca/Lote	Pb	Al	Cd
L1	0,163±0,020 ^{abc}	6,700±0,050 ^a	2,022±0,444 ^{ab}
L2	0,223±0,034 ^{ab}	5,783±0,144 ^{ab}	3,909±0,126 ^a
M1	0,149±0,029 ^{abc}	6,500±1,350 ^a	3,850±0,147 ^a
M2	0,108±0,003 ^c	6,067±0,252 ^a	2,589±2,611 ^{ab}
M3	0,128±0,021 ^{bc}	4,425±0,175 ^{bc}	3,144±1,652 ^{ab}
N1	0,145±0,028 ^{abc}	3,825±0,225 ^c	0,987±0,010 ^b
N2	0,174±0,028 ^{abc}	0,300±0,000 ^d	1,561±0,501 ^{ab}
N3	0,240±0,052 ^{ab}	3,400±0,250 ^c	2,897±0,658 ^{ab}
O1	0,227±0,066 ^c	Nd*	1,663±0,266 ^{ab}
O2	0,110±0,004 ^{abc}	Nd*	2,448±0,252 ^{ab}
O3	0,176±0,067	Nd*	1,538±0,3012 ^{ab}

Resultados expressos como Média ± Desvio padrão das análises em triplicata de três diferentes lotes (n=9), com exceção da amostra L. Letras diferentes na mesma coluna indicam diferença significativa entre as marcas pelo teste Tukey em nível de 5% de confiança.

*Nd=não detectado.

Tabela 1: Resultados médios, em mg 100 mL⁻¹ de chá preparado, dos metais analisados nos diferentes loes, mas marcas L, M, N e O, de folhas de *Maytenus ilicifolia*.

4 | CONCLUSÕES

Uma vez que o código legislativo não prevê normas específicas para a produção de chás, foram levadas em consideração apenas leis periféricas, que tangenciam o cultivo de chás em poucos pontos singulares (aquelas que regulam a potabilidade da água e para bebidas alimentícias). Necessita-se que uma legislação adequada seja implantada, junto a um programa educacional para os produtores de plantas para uso medicinal, visto que sua finalidade deveria ser o tratamento de doenças, e a sua cultura inadequada pode oferecer mais riscos do que benefícios à saúde humana.

REFERÊNCIAS

AJASA, A. M. O., BELLO, M. O., IBRAHIM, A. O., OGUNWANDE, I. A., OLAWORE, O. A. **Heavy trace metals and macronutrients status in herbal plants of Nigeria**. Food Chemistry, v. 85, n.1, p. 67-71, 2004.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. Normas analíticas do Instituto Adolfo Lutz. **IV-Métodos químicos e físicos para análise de alimentos**. 5. ed. São Paulo: Secretaria de Estado da Saúde, Coordenadoria

dos Serviços Especializados, p 621-625, p 737-742, 2005.

LORENZI, H., MATOS, A. F.J. **Plantas Medicinais no Brasil – Nativas e Exóticas**. 2. ed. Nova Odessa: Instituto Plantarum, 544 p, 2008.

VEIGA JUNIOR, V. F., PINTO, A. C.; MACIEL, A. M. **Plantas medicinais: cura segura?**. Química Nova, v. 28, n. 3, p. 519-528, 2005.

DETERMINAÇÃO DE Mg E Zn EM ÓLEOS VEGETAIS POR F AAS APÓS DILUIÇÃO EM ISOPROPANOL

Priscila Karachinski dos Reis

Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências da Saúde

Eduardo Sidinei Chaves

Universidade Federal de Santa Catarina, Departamento de Química

RESUMO: Os óleos vegetais são produtos consumidos em todo o mundo, principalmente na alimentação humana. A concentração de espécies metálicas em óleos vegetais normalmente é baixa, e sua determinação exige o uso de técnicas espectrométricas. Este estudo buscou levantar dados sobre as técnicas analíticas de quantificação de espécies metálicas em óleos vegetais. No trabalho existe a proposta de utilização da diluição direta em isopropanol com posterior determinação por Espectrometria de Absorção Atômica com Atomização por Chama para quantificação de Mg e Zn em diversas amostras e óleos vegetais. Os resultados demonstraram que o procedimento por diluição direta é relativamente simples, rápido e eficiente, os resultados obtidos pelos testes de recuperação entre 82 e 112% indicaram a boa exatidão do método, também os valores de RSD menores que 8% expuseram a exatidão do método. Os Limites de Quantificação de $0,033 \mu\text{g g}^{-1}$ para Mg e $0,273 \mu\text{g g}^{-1}$ para Zn são similares ou até mesmo

melhores que os obtidos em outros trabalhos da literatura demonstrando a possibilidade de determinação de analitos mesmo em baixas concentrações.

PALAVRAS-CHAVE: Óleos vegetais, Diluição Direta, e Mg e Zn.

ABSTRACT: Vegetable oils are products consumed all over the world, especially in human food. A concentration of metal species in certain fruits is low, and their use requires the use of new spectrometric. This study sought to collect data on the analytical techniques of metal species quantification in vegetable oils. In the work there is a proposal to use the direct dilution in isopropanol with subsequent determination by Atomic Absorption Spectrometry with Flame Atomization for quantification of Mg and Zn in several samples and vegetable oils. The results demonstrated that the direct dilution procedure is relatively simple, fast and efficient, and the results of the recovery tests between 82 and 112% indicated a good accuracy of the method, also the RSD values below 8% showed the accuracy of the method. The Limits of Quantification of $0.033 \mu\text{g g}^{-1}$ for Mg and $0.273 \mu\text{g g}^{-1}$ for Zn are similar or even better than those obtained in other literature studies demonstrating the possibility of analyte determination even at low concentrations

KEYWORDS: Vegetable oils, Direct Dilution,

1 | INTRODUÇÃO

A presença de espécies metálicas em óleos vegetais normalmente ocorre em baixas concentrações, porém a determinação das mesmas é de grande importância. Elementos como Mg e Zn são nutrientes mas em elevadas concentrações acabam causando danos à saúde e além disso, podem atuar como catalisadores em processos de oxidação de lipídios.(CHAIYASIT, et al., 2007).

A determinação de espécies metálicas em amostras de origem orgânica usualmente ocorre por técnicas espectrométricas que apesar de eficientes, requerem procedimentos prévios de preparo de amostras, etapa que exige em média 60% do tempo total da análise e ainda representa a maior fonte de erros analíticos. (WELS; SPERLING, 1999)

Atualmente inúmeros estudos têm-se voltado ao desenvolvimento de procedimentos analíticos para o preparo de amostras. Tratando-se de amostras de óleos vegetais que apresentam elevada complexidade, observam-se muitos trabalhos com a aplicação da diluição com solventes orgânicos para posterior determinação de metais O preparo de amostras de óleos vegetais por diluição com solventes orgânicos adequados expõe como principais vantagens simplicidade, rapidez, diminuição da viscosidade das amostras, utilização de soluções de padrões inorgânicos para calibração e facilidade de automação. (CABRERA-VIQUE,;BOUZAS, OLIVERAS-LÓPEZ, 2012).

O presente capítulo aborda a importância da determinação de espécies metálicas em óleos vegetais e traz como proposta a utilização de uma metodologia simplificada para a determinação de Mg e Zn em diferentes amostras de óleos vegetais por FAAS após diluição direta em isopropanol.

2 | REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 ÓLEOS VEGETAIS

Os óleos vegetais são utilizados pela humanidade desde a antiguidade seja na alimentação ou em aplicações tecnológicas diversas como na indústria química e farmacêutica. (LÓPEZ-GARCIA, VICENTE-MARTÍNEZ, HERNÁNDEZ-CÓRDOBA, 2014; DUGO, et al., 2004; ZHU, et al., 2011; TRINDADE, et al., 2015) Usualmente os óleos vegetais presentes na alimentação humana provem de sementes de vegetais como soja, girassol, milho e canola ou ainda de frutos como azeitona e palmeiras (GUNSTONE, 2011). A obtenção dos óleos vegetais pode ocorrer por extração com solvente orgânico ou prensagem mecânica das sementes ou frutos (BRASIL, 1993).

O consumo de óleos vegetais eleva-se a cada ano, segundo estimativa do

International Statistical Agricultural Information (ISTA, 2017), a produção mundial de óleos e gorduras, entre 2016 e 2017, deve ultrapassar 200 milhões de toneladas, considerando os 13 tipos de óleos vegetais e os 4 tipos de gorduras mais consumidos conforme demonstrado na Figura 1.

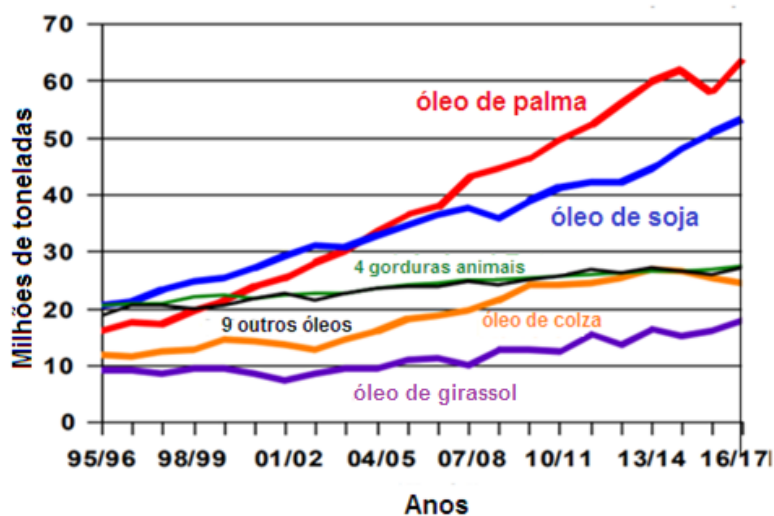


Figura 1. Produção mundial de 13 tipos de óleos e 4 tipos de gorduras.

Fonte: Adaptada ISTA (2017).

A expansão na produção de óleos vegetais decorre principalmente do aumento da renda e do consumo da população em países em desenvolvimento e da crescente demanda por biocombustíveis. (ISTA, 2017)

Como alimentos, óleos vegetais são extremamente importantes para a nutrição humana, pois são fontes potenciais de energia, atuam como reguladores biológicos fornecendo compostos necessários à síntese de estruturas celulares e prostaglandinas e atuam no transporte de vitaminas lipossolúveis (A, E, D e K). (GUNSTONE, 2011) Também em alguns óleos como os provenientes de nozes, buriti, colza e linhaça existem grandes quantidades de ácidos graxos poli-insaturados, ácido linoleico, ácido linolênico e α -tocoferol, compostos capazes de diminuir o risco de doenças cardiovasculares. (ISTA, 2017; SASAKI, 2008)

Pertencentes ao grupo de substâncias hidrofóbicas, os óleos vegetais apresentam cadeias carbônicas longas que podem estar ligadas a grupos orgânicos como álcoois, ácidos carboxílicos, fenóis e outros (ORDÓÑEZ, et al., 2007; MENDIL, et al., 2009). Diante do elevado consumo de óleos vegetais, o conhecimento acerca da composição química dos mesmos é cada vez mais importante.

Os óleos vegetais são constituídos predominantemente de triglicerídeos, com quantidades menores de mono e diglicerídeos, ácidos graxos livres, fosfatídeos, esteróis, vitaminas solúveis e tocofenóis. (NESTEL, et al., 1992). Além de compostos derivados de ácidos graxos e de substâncias lipídicas, os óleos vegetais podem apresentar em sua composição glicosídeos, isoflavonas e espécies metálicas sob

diferentes formas que interferem drasticamente em suas propriedades organolépticas. (MENDIL, et al., 2009; NESTEL, 1992).

A qualidade dos óleos vegetais está diretamente relacionada à sua composição e a reações químicas que alteram suas características, uma das reações mais frequentes é a oxidação. (SIMPOULOS, 1999) Considerada a principal forma de deterioração dos óleos, a oxidação lipídica ocorre quando o oxigênio se dissolve no óleo e reage com seus constituintes (ácidos graxos insaturados), a maior reatividade está intrinsecamente relacionada ao grau de insaturação. (CAMPBELL, 2016)

A oxidação pode ser definida como uma reação em que ocorre a perda de hidrogênio ou de elétrons por ação de um agente oxidante, em alimentos o agente oxidante é o oxigênio⁴. O mecanismo da reação de oxidação lipídica consiste numa sequência de reações interligadas. (RAMALHO, JORGE, 2006) Ocorrendo na seguinte maneira:

1. Iniciação: são formados os radicais livres do ácido graxo em decorrência da retirada de um hidrogênio do carbono alílico na molécula do ácido graxo. Tal hidrogênio torna-se mais facilmente removível, uma vez que o radical acaba sendo estabilizado por ressonância pelas duas ligações duplas;
2. Propagação: o oxigênio ataca os radicais livres que são convertidos em outros radicais, aparecendo os produtos primários de oxidação (peróxidos e hidroperóxidos). Os radicais livres formados atuam como propagadores da reação, resultando em um processo autocatalítico;
3. Término: dois radicais se combinam com a formação de produtos estáveis (produtos secundários de oxidação) obtidos por cisão e rearranjo dos peróxidos (epóxidos, compostos voláteis e não voláteis).

As etapas da oxidação lipídica estão demonstradas na Figura 2.

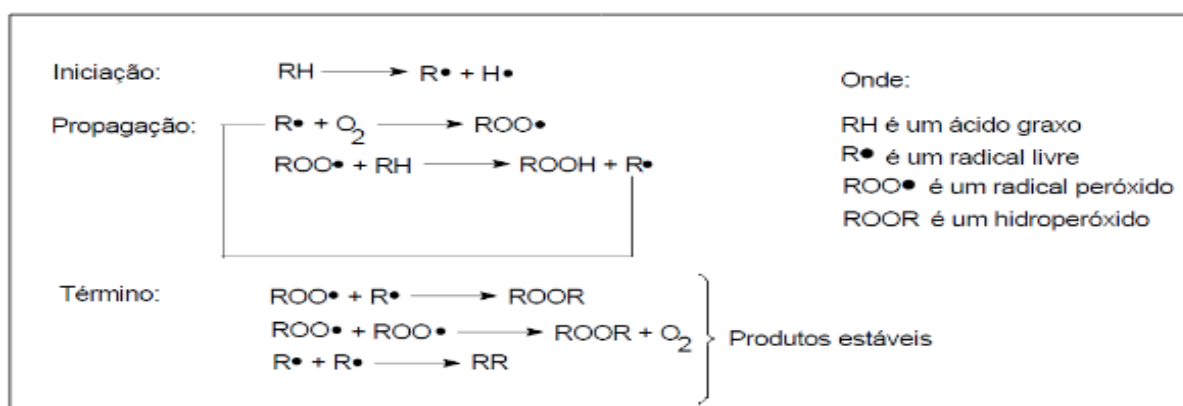


Figura 2. Esquema geral de oxidação lipídica.

Fonte: Ramalho e Jorge (2006)

A oxidação de lipídios altera drasticamente as características organolépticas dos

produtos, pode destruir ácidos graxos essenciais e vitaminas lipossolúveis e ainda gerar substâncias como peróxidos, aldeídos, cetonas, hidroxiácidos, hidrocarbonetos e polímeros que podem ser nocivas à saúde. (FAHY, et al., 2005)

O fenômeno de oxidação lipídica ocorre de maneira espontânea e inevitável, mas pode acontecer por meio de vários mecanismos que dependem do meio e da presença de catalisadores. (SILVA, 1999) Entre os fatores que podem acelerar o processo de oxidação lipídica estão: (NESTEL, et al., 1992; SILVA; BORGES; FERREIRA, 1999)

- Temperatura – quanto maior a temperatura mais rápida a oxidação;
- Luz – a absorção de luz na região do visível ou próximo do ultravioleta fornece energia que favorece a oxidação;
- Lipoxigenase – a enzima lipoxigenase proveniente de vegetais proporciona a maior formação de radicais livres e assim a oxidação lipídica;
- Metais – íons metálicos de metais de transição como Fe e Zn, favorecem a formação de radicais livres devido a transferência de elétrons ocorrida durante as alterações de estado de oxidação. A atuação de íons metálicos nos processos de oxidação lipídica diminui a energia de ativação da reação inicial de oxidação e favorece a formação de peróxidos.

2.2 ESPÉCIES METÁLICAS EM ÓLEOS VEGETAIS

A presença de metais em óleos vegetais, geralmente ocorre em quantidade muito pequena e provem de fatores como o metabolismo da planta de origem, uso de fertilizantes e agentes para correção do solo durante o cultivo, presença de rodovias próximas às áreas de plantações, contaminações ambientais ou durante os processos de refino, transporte ou armazenamento do produto. (RAMALHO, SUAREZ, 1999; DAMODARAN, PARKIN, FENNEMA; 2010)

A concentração de metais em óleos vegetais é bastante variável, pois depende da origem do produto, mas normalmente apresenta-se na ordem de $\mu\text{g g}^{-1}$ e ng g^{-1} . Trindade e colaboradores (2015) relataram concentrações entre 0,27-1,75 $\mu\text{g g}^{-1}$ de Fe e entre 0,11-0,45 $\mu\text{g g}^{-1}$ de Zn em três tipos de óleos comestíveis e Bennincasa e colaboradores (2007) expuseram largas faixas de concentração de Fe e Mg em amostras de óleo de oliva entre 89,3-550,9 ng g^{-1} e 56-1032 ng g^{-1} respectivamente, isto devido as diferentes origens e condições de cultivo das amostras analisadas.

Muitas espécies metálicas de Ca, Fe, K, Mg e Zn são nutrientes essenciais da alimentação humana, exercendo funções importantes no equilíbrio e na manutenção das funções do organismo humano como a geração de energia, síntese de estruturas celulares e atividade enzimática. (ANGELO, 1996) Diante da importância nutricional de espécies metálicas, existem recomendações sobre as concentrações a serem ingeridas diariamente, sendo entre 10 e 40 mg dia^{-1} , de Fe, entre 320-420 mg dia^{-1} de Mg e entre 12-15 mg dia^{-1} de Zn. (AZEVEDO, 2003)

Metais como Fe, Mg e Zn estão presentes em diversos alimentos e a absorção de tais metais no organismo humano depende diretamente da forma química em que se apresentam. (ANGELO, 1996) Apesar de representarem nutrientes muito importantes da nutrição humana a exposição excessiva a determinadas espécies metálicas destes metais podem trazer danos a saúde humana. (ANGELO, 1996; AZEVEDO, 2003)

O Mg configura o quarto cátion mais abundante no corpo humano, este elemento é um importante nutriente que auxilia na ativação das enzimas e juntamente com o K age nas células como instigador interno do metabolismo do fósforo em processo de geração de energia. (ANGELO, 1996) O excesso de Mg no organismo pode gerar quadro de hipermagnesemia marcado por sonolência, fraqueza, e em casos mais graves parada respiratória. (AKHTER, et al., 2009)

O Zn é o segundo elemento em maior concentração no corpo humano e atua em diversos eventos fisiológicos como na divisão celular mitótica e síntese de DNA, o Zn também é fundamental no equilíbrio da atividade enzimática, estabilização de proteínas e transmissão de impulsos nervosos. (MILLOUR, et al., 2012) Apesar de ser um nutriente essencial ao organismo humano, as concentrações elevadas de Zn podem causar inúmeras doenças incluindo lesão neuronal e epilepsia. (KAWAHARA, et al., 2014)

Apesar da concentração de metais em óleos vegetais ser relativamente baixa, a presença destes pode interferir diretamente na qualidade dos óleos comerciais, uma vez que metais como Fe, Mg e Zn atuam como catalizadores de reação de oxidação lipídica gerando peróxidos, aldeídos e cetonas que alteram de modo relevante características de sabor e odor do produto. (FLINK, 1976; KAWAHARA, 2014) Além disso, elementos como Cd, Hg e Pb são potencialmente tóxicos ao organismo humano mesmo em baixas concentrações. (CHAIYASIT, 2007) Neste sentido, o controle da concentração de elementos químicos em amostras de óleos vegetais é importante. (SHAHIDI, 2005; CHAIYASIT, 2007)

2.3 PREPARO DE AMOSTRAS

A correta escolha e execução de procedimentos de preparo de amostra são fundamentais para o sucesso em análises químicas. Considerada a etapa mais crítica de determinações espectrométricas, o preparo de amostras exige em média 61% do tempo total da análise e pode representar a maior fonte de erros analíticos. (EWING, 1972; HOLLER, SKOOG, CROUCH, 2009)

Tratando-se de amostras com alto teor de matéria orgânica como óleos, o preparo de amostra deve reduzir ao máximo a quantidade de carbono orgânico e para isto muitas vezes requer ácidos concentrados e consideráveis tempo e temperatura aquecimento. (DUGO, et al., 2004) Entre os procedimentos de preparo de amostras mais amplamente aplicados para determinação de metais em óleos estão: a digestão ácida em frasco aberto ou assistida por micro-ondas, combustão assistida por micro-

ondas, emulsificação, extração líquido-líquido e diluição direta. (TRINDADE, et al., 2015; WELZ; SPERLING, 1999)

A digestão ácida busca oxidar todos os compostos orgânicos constituintes da amostra utilizando misturas de reagentes como: ácido nítrico, ácido sulfúrico e peróxido de hidrogênio, sob altas temperaturas em frasco aberto ou em sistema micro-ondas sob alta pressão, até a completa decomposição da matriz da amostra. (IAL, 2008; BADER, ZIMMERMANN, 2012) A digestão ácida apresenta vantagens como a eliminação de prováveis interferências da matriz, elevada aplicabilidade, eficiência e robustez. (OLIVEIRA, 2003) No entanto, a digestão ácida, principalmente em frasco aberto, exhibe desvantagens, como o prolongado tempo de análise, consumo elevado de reagentes, exposição do analista a reagentes potencialmente tóxicos e alto fator de diluição. (BADER, ZIMMERMANN, 2012)

A combustão assistida por micro-ondas é utilizada no preparo de amostras complexas, principalmente devido a elevada eficiência na decomposição de matéria orgânica, eliminando a matéria orgânica que pode atrapalhar as determinações espectrométricas. (FLORES, et al., 2016) No entanto a utilização de temperaturas muito elevadas durante o procedimento podem levar a formação de espécies voláteis e assim perda de analitos. (FLORES, et al., 2016; BADER, ZIMMERMANN, 2012)

A emulsificação representa um procedimento alternativo para o preparo de amostras em que não há destruição total da matriz. (GONSALVEZ, et al., 2010) Neste procedimento ocorre a formação de um sistema entre água e óleo com aplicação de surfactantes e algumas vezes um álcool como co-solvente, com a finalidade reduzir a viscosidade da amostra e facilitar as determinações. (GONSALVEZ, et al., 2010; GUNDUZ, AKMAN, 2015) Apesar de ser um procedimento simples, as emulsões formadas muitas vezes não apresentam boa estabilidade podendo comprometer os resultados. (BADER, ZIMMERMANN, 2012)

A extração líquido-líquido (LLE) é um dos procedimentos mais antigos na extração de analitos, utiliza solventes imiscíveis para que ocorra a separação entre analitos orgânicos e inorgânicos. (OLIVEIRA, 2003) Este procedimento fundamenta-se na solubilidade do analito em uma das fases imiscíveis, proporcionando a extração e a pré concentração dos analitos em volumes menores. (ZHENG, et al., 2014) No entanto a LLE apresenta algumas limitações como o elevado consumo de reagentes, baixas taxas de recuperação do analito, muitas etapas de manipulação da amostra, elevado tempo de extração e geração de grande volume de resíduos. (ZHENG, et al., 2014; TRINDADE, et al., 2015)

Diante das limitações demonstradas por procedimentos de preparo de amostras convencionais, surge a necessidade do desenvolvimento de novos métodos que eliminem ou reduzam o consumo de reagentes, diminuam o gasto energético, apresentem menor geração de resíduos e não exponham riscos ao operador (OLIVEIRA, 2003; BADER, ZIMMERMANN, 2012; TURNER, 2013; ZHENG, et al., 2014)

No desenvolvimento de novas metodologias analíticas existe atualmente uma busca por métodos simples, rápidos e econômicos, entre estes existe a diluição direta que utiliza um solvente apropriado para solubilizar ou dissolver a amostra, entre os solventes mais usados estão álcoois, cetonas, pentano, hexano, xileno, dimetilbenzeno, entre outros. (HARDAWAY; SNEDDON; BECK, 2007)

2.4 DILUIÇÃO DIRETA NA DETERMINAÇÃO DE ESPÉCIES METÁLICAS

A diluição direta consiste em um procedimento analítico muito atrativo para a determinação de espécies metálicas, pois é simples e rápido, no entanto pode apresentar possíveis interferências na determinação instrumental. (LEPRI, et al., 2011).

Para técnicas espectrométricas, a diluição direta apresenta-se como um procedimento de preparo de amostras de fácil execução, econômico quando comparado a outras metodologias que envolvem digestão ácida por exemplo e com tempo requerido muito inferior a outros procedimentos convencionalmente utilizados (HARDAWAY; SNEDDON; BECK, 2007).

Muitos trabalhos já relatam a utilização de diluição direta para a determinação de espécies metálicas em óleos, um destes trata-se do estudo de Cabrera-Vique, Bouzas e Oliveras-López (2012) que utilizaram metil-isobutil cetona no preparo de amostras de óleos de oliva para determinação de Cu, Cr, Fe, Mn e Ni por Espectrometria de Absorção Atômica com Atomização Eletrotérmica, os resultados demonstraram bons valores de limite de quantificação na ordem de pg g^{-1} , os valores de desvio padrão relativo entre 3,4 e 4,7 %, demonstraram a boa precisão e os testes de recuperação geraram valores acima de 90%, o que expõe a exatidão do método.

Também Chaves e colaboradores (2011) aplicaram a diluição direta no preparo de amostras de biodiesel e óleos vegetais para a determinação de Ca, Cu, Fe, K, Mg, Na, P, S e Zn por Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES). Neste trabalho os autores compararam a diluição por dois tipos de solventes: etanol e 1-propanol, os resultados foram melhores para 1- propanol em consequência da polaridade das amostras, os valores de limite de quantificação ficaram na ordem de ug g^{-1} .

Diante dos bons resultados apresentados pela diluição direta nos trabalhos analisados, este procedimento pode ser considerado promissor na determinação de espécies metálicas em óleos. Porém alguns parâmetros precisam ser muito bem avaliados antes da aplicação da diluição direta, entre eles: a escolha do solvente que deve ser compatível com a amostra e não interferir na análise instrumental, a possibilidade de variação na viscosidade das amostras e as baixas concentrações do analito que podem não ser passíveis de determinação após diluição. (KARWOWSKA, et al, 1980)

3 | METODOLOGIA

3.1 DILUIÇÃO DIRETA

O procedimento por diluição direta baseou-se no método descrito por Chaves e colaboradores (2011), aproximadamente 0,5 g de cada amostra foi pesado em balões volumétricos de 10 mL e adicionado de isopropanol até completar o volume. A mistura foi agitada manualmente por 30 s ou até completa diluição da amostra.

Na diluição direta, as curvas analíticas foram preparadas com a utilização de padrões aquosos diluídos em Isopropanol e acidificados com HNO_3 1% (v/v). As faixas de concentração adotadas foram de 0,05-0,50 mg L^{-1} e 0,2-2,0 mg L^{-1} para Mg e Zn nesta ordem.

Após o preparo das amostras, estas foram encaminhadas para leitura no Espectrômetro de Absorção Atômica com Atomização por Chama Analyst 700 (PerkinElmer-Sciex, Canadá) com lâmpadas de cátodo oco operando em corrente de 19 mA para Mg e em 15 mA para Zn, para ambos os metais utilizou-se fenda espectral de 0,7 nm, chama de ar/acetileno (17:2 L min^{-1}). As absorvâncias monitoradas foram 285,2 nm e 213,9 nm para Mg e Zn nesta ordem. Todos os materiais utilizados durante as análises foram previamente lavados

A curva de calibração construída a partir de padrões inorgânicos foi comparada com uma curva pela adição de analito em óleo de soja, os resultados não demonstraram diferença significativa entre as sensibilidades, desta maneira adotou-se a curva analítica em meio aquoso. Todos os procedimentos foram realizados em triplicata.

3.2 DIGESTÃO ÁCIDA

Para comparar os resultados obtidos pela diluição direta com um procedimento já consagrado para determinação de espécies metálicas, realizou-se também a digestão ácida em frasco aberto.

O procedimento adotado para a digestão ácida baseou-se no trabalho descrito por Korn e colaboradores (2010). Aproximadamente 0,5 g de cada óleo foi pesado em tubos de digestão, adicionado de 5 mL de HNO_3 , 2 mL de H_2SO_4 e 1 mL de H_2O_2 30%. Os tubos foram aquecidos a $90 \pm 5^\circ\text{C}$ por 2 h, posteriormente adicionados de 3 mL de HNO_3 e 1 mL de H_2O_2 (30% v/v) e aquecidos novamente a $220 \pm 5^\circ\text{C}$ por 40 min. Após período de resfriamento, foram adicionados 2 mL de HNO_3 + 4 mL de H_2O_2 . O sistema foi aquecido a $180 \pm 5^\circ\text{C}$ até completa dissolução dos componentes. As soluções resultantes foram então filtradas em papel filtro quantitativo e avolumadas para 50 mL com água ultrapura.

As curvas analíticas para digestão ácida foram feitas aplicando padrões aquosos, acidificados com HNO_3 1% (v/v), nas faixas de 0,05-0,50 mg L^{-1} e 0,2-2,0 mg L^{-1} para Mg e Zn respectivamente. Todos os procedimentos foram realizados em triplicata.

4 | RESULTADOS

4.1 PARAMETROS DE MÉRITO

Os parâmetros de mérito do método aplicando a diluição direta com isopropanol na determinação de Mg e Zn estão representados na Tabela 2.

Parâmetro	Mg	Zn
Faixa de calibração ($\mu\text{g g}^{-1}$)	0,02-0,50	0,02-0,20
LOD ($\mu\text{g g}^{-1}$)	0,010	0,082
LOQ ($\mu\text{g g}^{-1}$)	0,033	0,273
RSD (%)	<5,5	<8
Coefficiente Angular ($\mu\text{g g}^{-1}$)	1,2821 \pm 0,00320	0,4275 \pm 0,0072
Coefficiente Linear	0,0472 \pm 0,0004	0,0253 \pm 0,0005
R2	>0,9995	>0,9953

Tabela 1. Parâmetros de mérito obtidos para a determinação de Mg e Zn

Os valores para o desvio padrão relativo (RSD) inferiores a 8% para Mg e para Zn, demonstraram a boa precisão do método, pois estão de acordo com o aceito para a faixa de concentração na ordem de $\mu\text{g g}^{-1}$ de no máximo 16%, conforme exposto na Tabela 2.

Concentração do analito	RSD
1 (100%)	2
10^{-1}	2,8
10^{-3}	5,6
10^{-5}	11
10^{-6}	16
10^{-7}	23

Tabela 2. Desvio padrão relativo (RSD) máximo aceitável de acordo com a concentração do analito

Fonte: INMETRO (2011)

O valor de Limite de Quantificação (LOQ) de $0,033 \mu\text{g g}^{-1}$ para a determinação Mg apresentou-se semelhante ou inferior a valores encontrados na literatura como no estudo de Gonsalvez e colaboradores (2010) em que o LOQ foi de $3,00 \mu\text{g g}^{-1}$ para a determinação de Mg em amostras de óleo de argan aplicando digestão ácida assistida por micro-ondas e determinação por ICP-OES, já no trabalho de Benincasa e colaboradores (2007) utilizando digestão ácida assistida por micro-ondas e ICP-MS, o LOQ para a determinação de Mg em óleo de oliva foi de $0,031 \mu\text{g g}^{-1}$, valor muito próximo ao encontrado neste trabalho de $0,033 \mu\text{g g}^{-1}$.

Para a determinação de Zn o LOQ foi $0,273 \mu\text{g g}^{-1}$ para Zn, tal valor é muito inferior ao obtido em estudos como o de Acar (2012), em que o LOQ foi de $12,0 \mu\text{g g}^{-1}$, para a determinação de Zn em óleos vegetais por ETA-AAS após digestão ácida assistida por

micro-ondas, já quando comparado a trabalhos como o de Chaves e colaboradores (2011), em que o LOQ foi de $0,05 \mu\text{g g}^{-1}$ para a determinação de Zn após diluição direta e determinação por ICP-OES, o valor exposto neste trabalho é maior, esta diferença é justificada pela técnica instrumental utilizada que pode apresentar melhor resposta a concentrações mais baixas de determinados analitos.

Os coeficientes de correlação R^2 superiores a 0,99 em ambas as determinações de Mg e de Zn, demonstraram que as concentrações obtidas têm relação direta com o sinal emitido pelo equipamento.

A exatidão foi avaliada por meio de testes de recuperação realizados com adições de 10 e 50 $\mu\text{g g}^{-1}$ de Mg e Zn respectivamente, em diferentes amostras de óleos vegetais, conforme exposta na Tabela 3.

Origem da amostra	Mg ($\mu\text{g g}^{-1}$)		Zn ($\mu\text{g g}^{-1}$)	
	Natural	10 $\mu\text{g g}^{-1}$	Natural	50 $\mu\text{g g}^{-1}$
Coco	<0,033	10,50±0,09	<0,273	43,94±1,95
Girassol	0,13±0,01	10,70±0,03	<0,273	43,38±0,07
Linhaça	1,40±0,06	12,70±0,09	<0,273	42,71±0,63
Milho	<0,033	10,47±0,03	<0,273	43,47±1,36
Oliva Q	1,30±0,06	12,40±0,06	<0,273	41,22±1,99
Recuperação	104-112%		82-90%	

n=3

Tabela 3. Concentrações determinadas e valores de recuperação para Mg e Zn

Os testes de recuperação remeteram valores entre 82 e 112% para as determinações de Mg e Zn, o que esta de acordo com o recomendado pela Association of Official Analytical Chemists (AOAC, 2011) que determina fatores de recuperação entre 80 e 100% para concentração na ordem de $\mu\text{g g}^{-1}$. Estes resultados expuseram a boa exatidão do método proposto.

4.2 APLICAÇÃO ANALÍTICA

O procedimento proposto aplicando a diluição direta em isopropanol foi aplicado no preparo de 10 amostras de óleos vegetais com posterior determinação de Mg e Zn por F AAS. Os resultados obtidos estão expostos na Tabela 4, onde estão também apresentados os resultados para a determinação de Mg e Zn nas mesmas amostras aplicando a digestão ácida.

Concentrações significativas de Mg foram encontradas em 8 das 10 amostras de óleos vegetais variando entre $0,093\pm0,009$ e $1,771\pm0,035 \mu\text{g g}^{-1}$, a presença do Mg na maioria dos óleos pode ser decorrente da maior utilização deste metal no metabolismo das plantas de origem dos óleos analisados. (SILVA; VENEGAS; RUIZ, 2002)

Origem da amostra	Concentração de Mg ($\mu\text{g g}^{-1}$)		Concentração de Zn ($\mu\text{g g}^{-1}$)	
	Diluição direta	Digestão ácida	Diluição Direta	Digestão ácida
Canola	0,513±0,046	<2,01	<0,273	<1,18
Crambe + soja	1,771±0,035	<2,01	0,459±0,026	<1,18
Coco	<0,033	<2,01	<0,273	<1,18
Gergelim	0,261±0,019	<2,01	<0,273	<1,18
Girassol	0,125±0,016	<2,01	<0,273	<1,18
Linhaça	1,40±0,06	<2,01	<0,273	<1,18
Milho	<0,033	<2,01	<0,273	<1,18
Oliva G	0,198±0,012	<2,01	<0,273	<1,18
Oliva Q	1,306±0,056	<2,01	<0,273	<1,18
Soja	0,093±0,009	<2,01	<0,273	<1,18

n=3

Tabela 4. Concentrações de Mg e Zn em óleos vegetais obtidos com diferentes procedimentos de preparo de amostras

Nas determinações de Zn, apenas a amostra composta pela mistura de óleo crambe óleo de soja na proporção 1:2 (v/v), apresentou a concentração acima do LOQ de $0,273 \mu\text{g g}^{-1}$, isto pode ser explicado pelo fato de o óleo crambe utilizado ser bruto diferente dos demais que passaram por processos de refino.

As variações das concentrações entre espécies metálicas determinadas, Mg e Zn, podem ser justificadas pelas diferentes taxas de absorção de nutrientes do sistema radicular das plantas de origem, que dependem da morfologia e fisiologia dos vegetais e da necessidade metabólica de cada planta. (HORN, et al., 2006; KEOGH, SABEE, CAVINESS, 1972) Assim os macronutrientes como Ca, K e Mg são exigidos em maior quantidade, o que foi exposto com as concentrações mais elevadas de Mg, já micronutrientes (B, Cl, Co, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Se e Zn) são requeridos em menores concentrações. (SILVA; VENEGAS; RUIZ, 2002) Também as variações nas condições de cultivo que envolvem o clima, a temperatura, o uso de fertilizantes e pesticidas e o tipo de solo podem ter gerado variações nas concentrações dos minerais determinados. (KEOGH, SABEE, CAVINESS, 1972)

A comparação entre método proposto com diluição direta em isopropanol e o procedimento realizado por digestão ácida não pode ser realizada, pois em todos os casos as concentrações das espécies metálicas de Mg e Zn em óleos vegetais apresentaram-se abaixo dos valores de LOQ obtidos pela metodologia por digestão ácida de $2,01 \mu\text{g g}^{-1}$ e $1,18 \mu\text{g g}^{-1}$ respectivamente.

5 | CONSIDERAÇÕES FINAIS

O método proposto para a determinação de Mg e Zn mostrou-se simples, rápido e eficiente para determinação destes elementos óleos vegetais. Baixos LOD e LOQ foram obtidos e os valores de recuperação foram adequados.

Na aplicação analítica 8 das 10 amostras apresentaram concentrações

significativas de Mg entre $0,093 \pm 0,009 \mu\text{g g}^{-1}$ e $1,771 \pm 0,035 \mu\text{g g}^{-1}$, já para as determinações de Zn apenas uma amostra apresentou concentração acima do LOQ. As variações nas concentrações de espécies metálicas em óleos vegetais podem ser justificadas pelas diferenças na absorção de nutrientes e a demanda metabólica de cada planta.

Os bons resultados para a diluição direta em isopropanol apresentados neste trabalho estimulam sua aplicação em trabalhos futuros, associada a outras técnicas analíticas como ICP OES ou ICP-MS na determinação espécies metálicas em amostras como óleos vegetais ou minerais, gorduras e biodiesel ou ainda na determinação de outros analitos como compostos fenólicos em amostras apolares.

A simplicidade, rapidez e economia apresentados pelo método proposto inspiram ainda a utilização de tal procedimento como um recurso didático em aulas práticas de Química para os diversos níveis de ensino.

REFERÊNCIAS

AKHTER, P.; BALOCH, N. Z.; MOHAMMAD, D.; ORFI, S. D.; AHMAD, N. Assessment of strontium and calcium levels in Pakistani diet. **Journal of Environmental Radioactivity**, v. 73, p. 247-256, 2004.

ANGELO, A. J. S. Lipid oxidation in foods. **Critical Reviews in Foods and Nutrition**, v. 36, n. 3, p. 175-224, 1996.

AZEVEDO, F. A. CHASIN, A. . M. **Metais : Gerenciamento da toxicidade**. São Paulo: Atheneu, 2003.

BADER, R. B.; ZIMMERMANN, B. Sample preparation for atomic spectroscopic analysis: An overview. **Advances in Applied Science Research**, v.3, n. 3, 2012.

BENINCASA, C.; LEWIS, J.; PERRI, E.; SINDONA, G.; TAGARELLI, A. Determination of trace element in Italian virgin olive oils and their characterization according to geographical origin by statistical analysis. **Analytica Chimica Acta**, v. 585, p. 366-370, 2007.

BRASIL, Ministério da Agricultura, do Abastecimento. Portaria nº 795. Norma de Identidade, Qualidade, Embalagem, Marcação e Apresentação do Óleo de Soja. **Diário Oficial da União**, Brasília, 15 de dezembro de 1993.

CABRERA-VIQUE, C.; BOUZAS, P. R.; OLIVERAS-LÓPEZ, M. J. Determination of trace elements in extra virgin olive oils: A pilot study on the geographical characterization. **Food Chemistry**, v. 134, p. 434-439, 2012.

CAMPBELL, B. C. **Análise térmica aplicada ao estudo das reações de vulcanização em elastômeros: efeito de óleos vegetais e da cera de abelha**. 2016. 143 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais) – Instituto Politécnico, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Nova Friburgo, 2016.

CHAIYASIT, W.; ELIAS, R. J.; McCLEMENTS, D. J.; DECKER, E. A. Role of physical structures in bulk oils on lipid oxidation. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v. 47, n. 3, p. 299-317, 2007.

CHAIYASIT, W.; ELIAS, R. J.; McCLEMENTS, D. J.; DECKER, E. A. Role of physical structures in bulk oils on lipid oxidation. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v. 47, n. 3, p. 299-317, 2007.

CHAVES, E. S.; LOOS-VOLLEBREGT, M. T. C.; CURTIUS, A. J.; FRANK, V. Determination of trace elements in biodiesel and vegetable oil by inductively coupled plasma optical emission spectrometry

following alcohol dilution. **Spectrochimica Acta B**, v. 66, p. 733-739, 2011.

DAMODARAN, S.; PARKIN, K. L.; FENNEMA, O. R. **Química de Alimentos de Fennema**, 4 ed., São Paulo: Artmed, 2010.

DUGO, G.; LA PERA, L.; LA TORRE, G.; GIUFFRIDA, D. Determination of Cd(II), Cu(II), Pb(II), and Zn(II) content in commercial vegetable oils using derivative potentiometric stripping analysis. **Food Chemistry**, v. 87, p. 639-645, 2004.

EWING, G. W. **Métodos Instrumentais de Análise Química**, v. 1, São Paulo: Bucher, 1972.

FAHY E.; SUBRAMANIAM S.; BROWN H. A.; GLASS C. K.; MERRILL A. H.; JR, MURPHY R. C.; RAETZ C. R.; RUSSELL D. W.; SEYAMA Y.; SHAW W.; SHIMIZU T.; SPENER F.; VAN MEER G.; VANNIEUWENHZE M.S.; WHITE S. H.; WITZTUM J. L.; DENNIS E. A. A comprehensive classification system for lipids. **Journal of Lipid Research**, v. 46, n. 5, p. 839-861, 2005.

FLORES, E. M. M.; FLORES, E. L. M.; PANIZ, J. N. G.; BARIN, J. S.; MESKO, M. S.; KRUG, F. J. Decomposição de materiais orgânicos por combustão in **Preparo de Amostras para Análise Elementar**, São Paulo: EditSBQ, 2016.

GONSALVEZ, A.; GHANJAOU, M. E.; EL RHAZI, M.; GUARDIA, M. Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy Determination of Trace Element Composition of Argan Oil. **Food Science and Technology International**, v. 16, n. 1, p. 65-71, 2010.

GUNSTONE, F. D. **Vegetables Oils in Food Technology: properties and uses**, 2 ed. New Jersey: Wiley-Blackwell, 2011.

HARDAWAY, C.; SNEDDON, J.; BECK, J. N. Determination of Metals in Crude Oil by Atomic Spectroscopy. **Analytical Letters**, v. 37, n. 14, p. 2881-2889, 2004.

HOLLER, F. J.; SKOOG, D. A.; CROUCH, S. R. **Princípios de Análise Instrumental**, 6 ed., São Paulo: Bookman, 2009.

IAL, INSTITUTO ADOLFO LUTZ. **Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz: Métodos químicos e físicos para análise de alimentos**, 4.ed., São Paulo: 2008.

HORN, D; ERNANI, P. R; SANGOI, L; SCHWEITZER, C; CASSOL, P. C. Parâmetros Cinéticos e Morfológicos da Absorção de Nutrientes em Cultivares de Milho com Variabilidade Genética Contrastante. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 30, p. 77-85, 2006.

INMETRO - INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA NORMALIZAÇÃO E QUALIDADE INDUSTRIAL. Orientação sobre validação de métodos analíticos: Revisão 05 **DOQ-CGCRE-008**. Rio de Janeiro, 2016

ISTA, International Statistical Agricultural Information. 2017. Disponível em: <<https://www.usda.gov/wps/portal/usda/usda>> Acesso: 1 set. 2017.

KARWOWSKA, R. BULSKA, E.; BRAKAT, K. A.; HULANICKI, A. Some sources of errors in atomic absorption spectroscopy with electrothermal atomization of samples in organic solvents **Analytical Chemistry**, v. 52, n. 1043, 1980.

KAWAHARA, M.; MIZUNO, D.; KOYAMA, H.; KONOHA, K.; OHKAWARA, S.; SADAKAME, Y. Disruption of zinc homeostasis and the pathogenesis of senile dementia. **Biometal Science**, v. 6, p. 209-219, 2014.

KEOGH, J. L.; SABBE, W. E.; E CAVINESS, C. E. Nutrient concentration of selected soybean cultivars. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v. 3, n. 1, p. 29-35, 1972.

KORN, M. G.; SANTOS, D. C. M. B.; GUIDA, M. A. B.; BARBOSA, I. S.; PASSOS, M. I.; SRAIVA, M. L. M. F.; LIMA, J. L. Evaluation of Digestion Procedures for Simultaneous Determination of Ca, P, Mg, K. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 21, n. 12, p. 2278-2284, 2010.

LEPRI, F. G.; CHAVES, E. S.; VIEIRA, M. A.; RIBEIRO, A. J.; CURTIUS, A. J.; de OLIVEIRA, L. C. C.; de Campos, R. C. Determination of trace elements in vegetable oils and biodiesel by atomic spectrometric techniques – A review. **Applied Spectroscopy Reviews**, v. 46, n. 3, p. 175-206, 2011.

LÓPEZ-GARCIA, I.; VICENTE-MARTÍNEZ, Y.; HERNÁNDEZ-CÓRDOBA, M. Determination of cadmium and lead in edible oils by electrothermal atomic absorption spectrometry after reverse dispersive liquid-liquid microextraction. **Talanta**, v. 124, p. 106-110, 2014.

MENDIL, D.; ULUÖZLU, O. D.; TUZEN, M.; SOYLAK, M. Investigation of the levels of some element in edible oil samples produced in Turkey by atomic absorption spectrometry. **Journal of Hazardous Materials**, v. 165, p. 724-728, 2009.

MILLOUR, S.; NOËL, L.; CHEKRI, R.; VASTEL, C.; KADAR, A.; SIROT, V.; LEBLANC, J.; GUÉRIN, T. Strontium, silver, tin, iron, tellurium, gallium, germanium, barium and vanadium levels in foodstuffs from the Second French Total Diet Study. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 25, p. 108-129, 2012.

NESTEL, P. J.; NOAKES, M.; BELLING, G. B.; MCARTHUR, R.; CLIFTON, P. M.; ABBEY, M. Plasma cholesterol-lowering potential of edible-oil blends suitable for commercial use. **American Journal of Clinical Nutrition**, v. 55, p. 46-50, 1992.

OLIVEIRA, E. Sample Preparation for Atomic Spectroscopy: Evolution and Future Trends. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 14, n. 2, 2003.

ORDÓÑEZ, J. A. RODRÍGUEZ, M. I. C.; ÁLVAREZ, L. F.; SANZ, M. L. G.; MINGILLÓN, G. D. G. F.; HOZ PERALES, L.; CORTECERO, M. D. S. **Tecnologia dos alimentos : Componentes dos alimentos e processos**, v. 1, Porto Alegre: Artmed, 2007.

RAMALHO, H. F.; SUAREZ, P. A. Z. A Química dos Óleos e Gorduras e seus Processos de Extração e Refino. **Revista Virtual de Química**, v. 5, n. 1, p. 2-15, 2013.

RAMALHO, V. C.; JORGE, N. Antioxidantes utilizados em óleos, gorduras e alimentos gordurosos. **Química Nova**, v. 29, n. 4, p. 755-760, 2006.

SASAKI, M. **Lípidios, carboidratos e proteínas de sementes de leguminosas do cerrado**. 2008. 83 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.

SHAHIDI, F. Quality Assurance of fats and Oils. **Biley's Industrial Oil and Fat Products**. 6 ed. New York, 2005.

SILVA, F. A. M., BORGES, M. F., FERREIRA, M. A. Métodos para avaliação do grau de oxidação lipídica e da capacidade antioxidante. **Química Nova**, v. 22, p. 94-103, 1999.

SILVA D. J.; VENEGAS, V. H. A.; RUIZ, H. A. Transporte de enxofre para as raízes de soja em três solos de Minas Gerais. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 37, n. 8, p. 1161-1167, 2002.

SIMOPOULOS, A. P. Essential fatty acids in health and chronic disease. **American Journal of Clinical Nutrition**, v. 70, p. 5605-5695, 1999.

TRINDADE, A. S. N.; DANTAS, A. F.; LIMA, D. C.; FERREIRA, S. L. C.; TEIXEIRA, S. G. Multivariate optimization of ultrasound-assisted extraction for determination of Cu, Fe, Ni and Zn in vegetable oils by high-resolution continuum source atomic absorption spectrometry. **Food Chemistry**, v. 185, p. 145-150, 2015.

TURNER, Sustainable analytical chemistry—more than just being green. **Pure and Applied Chemistry**, v. 85, p. 2217-2229, 2013.

WELZ, B.; SPERLING, M. **Atomic Absorption Spectrometry**, 3 ed., Weinheim: VCH, 1999.

ZHENG, L.; CAO, F.; XIU, J.; BAI, X.; MOTTO-ROS, V.; GILON, N.; ZENG, H.; YU, J.; On the performance of laser-induced breakdown spectroscopy for direct determination of trace metals in lubricating oils. **Spectrochimica Acta B**, v. 99, p. 1-8, 2014.

ZHU, F.; WENXIU, F.; XUEJING, W.; QU, L.; YAO, S. Health risk assessment of eight heavy metals in nine varieties of edible vegetable oils consumed in China. **Food and Chemical Toxicology**, v. 49, p. 3081-3085, 2011.

ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS COMPARATIVAS ENTRE BIODIESEIS DERIVADOS DE ÓLEOS VEGETAIS E UM DILUENTE ASFÁLTICO

Sônia Maria de Freitas Almeida

Universidade Federal do Pará
Belém - PA

Alexandre Augusto Moraes de Souza

Universidade Federal do Pará
Belém - PA

Juliana Fonseca da Silva

Universidade Federal do Pará
Belém - PA

José de Arimatéia Rodrigues do Rêgo

Universidade Federal do Pará
Belém - PA

Silvana de Oliveira Silva Trindade

Universidade Federal do Pará
Belém - PA

Davi do Socorro Barros Brasil

Universidade Federal do Pará
Belém - PA

RESUMO: O presente estudo tem por objetivo obter propriedades físico-químicas de biodieseis derivados de óleo residual de fritura e de óleo de palmiste (óleo vegetal originário da amêndoa da palma), afim compará-las as do óleoflux-31 (diluente asfáltico industrial). As propriedades avaliadas foram: índice de saponificação, índice de refração, densidade e viscosidade cinemática. Para obtenção do índice de saponificação, foram utilizadas técnicas de titulação; para o

índice de refração, um refratômetro acoplado à um banho termostático à 39 °C foi empregado; as densidades das amostras foram obtidas por picnometria. Já para a viscosidade cinemática, usou-se o viscosímetro VP550, cujo resultado foi apresentado como viscosidade dinâmica, convertida, a posteriore, para viscosidade cinemática através de cálculos matemáticos. Os valores obtidos para os biodieseis de óleo residual, de palmiste e o óleoflux-31, respectivamente, em relação ao índice de saponificação, são: 177,00, 214,22 e 174,61. No que se refere ao índice de refração, os resultados apresentados são: 1,446, 1,672 e 1,449. Quanto à densidade, os valores obtidos foram 0,88 g.ml⁻¹, 0,86 g.ml⁻¹ e 0,89 g.ml⁻¹. Por fim, os resultados de viscosidade cinemática dispuseram-se como: 0,02875 Pa.s⁻¹, 0,00874 Pa.s⁻¹ e 0,02836 Pa.s⁻¹. Como observado, verificou-se a proximidade entre os valores do índice de saponificação, índice de refração, densidade e viscosidade cinemática obtidos para o biodiesel de óleo residual de fritura e para o óleoflux-31, indicando que o biodiesel derivado de óleo residual pode ser empregado como diluente asfáltico, acarretando inúmeras vantagens ao mercado industrial, como o reaproveitamento de resíduos.

PALAVRAS-CHAVE: Biodiesel; Diluente Asfáltico; Meio Ambiente.

ABSTRACT: The present study aims to obtain physico-chemical properties of biodiesel derived from frying oil and palm kernel oil (vegetable oil originating from palm kernel), in order to compare them with those of oleflux-31 (industrial asphaltic diluent). The evaluated properties were: saponification index, refractive index, density and kinematic viscosity. To obtain the saponification index, titration techniques were used; for the refractive index, a refractometer coupled to a thermostatic bath at 39 °C was used; the densities of the samples were obtained by pycnometry. For the kinematic viscosity, the VP550 viscosimeter was used, the result of which was presented as dynamic viscosity, converted to kinematic viscosity afterwards by means of mathematical calculations. The values obtained for the residual oil, palm kernel and oleflux-31 biodiesel, respectively, in relation to the saponification index, are: 177.00, 214.22 and 174.61. Regarding the refractive index, the results presented are: 1.446, 1.672 and 1.449. As for density, the values obtained were 0.88 g.ml⁻¹, 0.86 g.ml⁻¹ and 0.89 g.ml⁻¹. Finally, the results of kinematic viscosity were as follows: 0.02875 Pa.s⁻¹, 0.00874 Pa.s⁻¹ and 0.02836 Pa.s⁻¹. As observed, verified the proximity between the values of the saponification index, refractive index, density and kinematic viscosity obtained for biodiesel from frying residual oil and for oleflux-31, indicating that biodiesel derived from residual oil can be used as an asphaltic diluent, resulting in numerous advantages to the market such as the reuse of waste.

KEYWORDS: Biodiesel; Asphalt Diluent; Environment.

1 | INTRODUÇÃO

Segundo Wassell Jr. e Dittmer, 2006; Vicente, *et al.*, 2007, Helwani *et al.*, 2009, o biodiesel é um combustível alternativo que pode substituir o óleo diesel, por possuir propriedades semelhantes. É definido como uma mistura de alquilésteres de cadeia linear, obtida através da transesterificação dos triglicerídeos de lipídeos reagidos com álcoois de cadeia curta (Lôbo, Ferreira e Cruz, 2009), como demonstra a **Figura 1**. É largamente empregado em setores de transporte, agricultura, comercial, doméstico e industrial (Basha *et al.*, 2009; Demirbas, 2009). Por esta razão, o biodiesel tem recentemente atraído atenção, em diversos países, devido à sua disponibilidade, renovabilidade, não toxicidade, melhor qualidade das emissões e sua biodegradabilidade (Chen *et al.*, 2009; Demirbas, 2009; Wei Li *et al.*, 2009; Hayyan *et al.*, 2010; Liu *et al.*, 2010; Patil *et al.*, 2010).

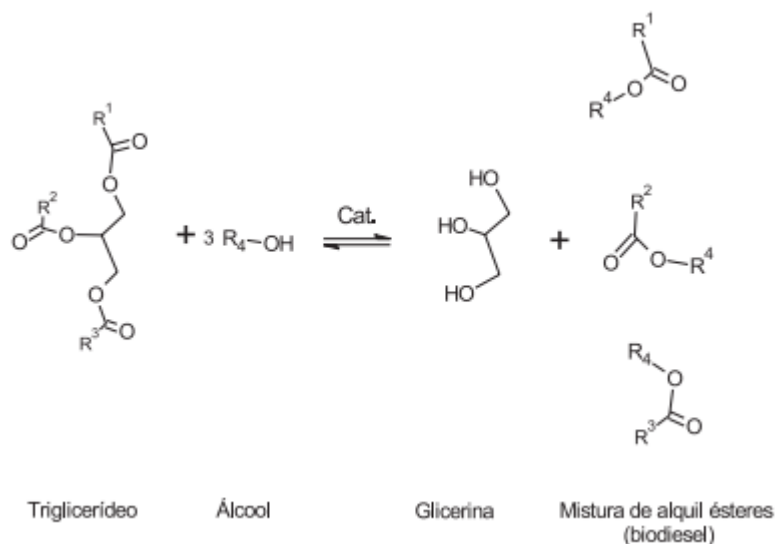


Figura 1: Reação de transesterificação de triglicerídeos

Fonte: Lôbo, Ferreira e Cruz, 2009

No decorrer dos últimos anos, pesquisas vêm mostrando o acirramento do efeito estufa, tendo em conta a quantidade exacerbada de emissão gás carbônico na queima de combustíveis fósseis, provocando mudanças climáticas que afetam toda a população mundial. Esta preocupação e o elevado preço internacional do petróleo é crescente e tem convergido para políticas globais de redução de poluição, viabilizando a necessidade para o emprego de uma nova matriz energética (Knothe *et. al.*, 2006.). Em qualquer processo industrial, a escolha do aditivo químico é considerada uma etapa importante, pois este deve agregar eficiência química, baixo custo e consciência ambiental. O reaproveitamento de resíduos tem sido considerada uma proposta pertinente para tentar amenizar os efeitos nocivos que a sociedade moderna provoca ao meio ambiente.

De acordo com Dib (2010), a sociedade atual dispõe de menos tempo para a preparação de seus alimentos, e, em busca de praticidade, o processo de fritura tornou-se uma alternativa de preparo rápido, e, ao mesmo tempo, confere aos alimentos fritos propriedades organolépticas agradáveis. Isto, no fim das contas, gera uma quantidade de resíduos exacerbada.

Segundo Santos e Da Silva (2016), no Brasil e em muitos países, a produção de biodiesel produzido a partir de óleo residual de frituras é, por hora, demasiadamente incipiente, com aplicação concentrada para produção de glicerina e sabões. Não obstante, o descarte deste ainda é realizado de forma errônea. A exemplo disso, pode-se citar o lançamento na pia da cozinha, no qual resulta no entupimento de tubulações de esgoto, e, ao atingirem solos e mananciais aquáticos gera diversos danos à flora e fauna do planeta, devido às propriedades físico-químicas dos óleos vegetais resultarem em uma insolubilidade quando estes entram em contato com água.

Uma alternativa propicia ao asfalto à base de petróleo existente, apontada por

Fini, et al., (2011) é o emprego de bio-óleos derivados de biomassa, uma vez que este apresenta alta renovabilidade e não agressão ambiental. A mistura de asfalto de petróleo tradicional e bio-óleo é também conhecida como bio-asfalto (YANG, et al., 2017). A patente publicada em 2004 por Lackey e Alcorn afirma que a eficácia de biodieseis derivados de fontes vegetais ou animais, constituídos por ésteres com origem do triacilglicerol, como diluentes em misturas *cutbacks* ou em emulsões asfálticas (LACKEY e ALCORN, 2004).

2 | OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Avaliação da possibilidade de aplicação do Biodiesel de Óleo Residual de Fritura (BDROF) em possíveis diluições asfálticas.

2.2 Objetivos Específicos

- a) Estudar as propriedades físico-químicas entre os biodieseis de Óleo Residual de Fritura e de Palmiste, com o objetivo de compará-las com o Oleoflux-31, diluente asfáltico industrial amplamente utilizado.
- b) Avaliação dos parâmetros de diluições asfálticas obtidos.

3 | MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Análises físico-químicas do OleoFlux-31, Biodiesel de Óleo de Palmiste e do BDORF

As densidades das amostras de OleoFlux 31, Biodiesel de Óleo de Palmiste (BOP) e de BDORF foram determinadas pelo processo de picnometria a 20°C. A solubilidade das amostras supracitadas foi testada em água destilada, álcool etílico absoluto puro (99,5%), álcool metílico P.A. (99,8%) e clorofórmio P.A. (99%). Por fim, as viscosidades dinâmicas das amostras foram determinadas com viscosímetro VP550 (**Figura 2**) utilizando uma taxa de varredura de 100 s⁻¹ a temperatura de 27°C (considerada temperatura ambiente). Para fins de cálculo, a viscosidade dinâmica foi convertida em cinemática através da **Equação 1**.

$$\text{Densidade} = \frac{\text{viscosidade dinâmica}}{\text{densidade}} \quad (\text{Eq. 1})$$

Figura 2. Viscosímetro VP550 utilizado para obtenção das viscosidades dinâmicas



3.2 Testes analíticos do OleoFlux 31, Biodiesel de Óleo de Palmiste e do BDORF

Em linhas gerais, o índice de refração refere-se à capacidade que óleos e gorduras possuem de desviar os raios luminosos que os atravessam (COSTA, 2006). Para gorduras, à medida que o comprimento da cadeia graxa e o grau de insaturação dos ácidos graxos constituintes dos triglicerídeos aumentam, o índice de refração também aumenta (COSTA, 2006). De acordo com Kobori e Jorge (2005), em relação aos óleos, por ser diretamente proporcional ao índice que iodo (grau de insaturação de óleos e gorduras), o índice de refração pode ser utilizado como referencial no controle de qualidade de óleos, a fim de identificar o processo de hidrogenação de insaturados (CECCHI, 2003). O índice de refração do OleoFlux-31, Biodiesel de Óleo de Palmiste e do BDORF foram obtidos em refratômetro *Analytik Jena* (**Figura 3**) a temperatura de 39°C.



Figura 3. Refratômetro *Analytik Jena* utilizado para obtenção dos índices de refração

Para obtenção do índice de saponificação, definido pela quantidade em miligramas de hidróxido de potássio necessária para saponificar 1 grama de óleo ou gordura

(KOBORI E JORGE, 2005), foram dissolvidas, separadamente, 2 g de OleoFlux 31 e 2 g de BDORF em 25 ml de KOH 0,5 M padronizado com biftalato de potássio ($\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$). As duas soluções preparadas foram tituladas com HCl 0,5 M utilizando fenolftaleína 1% como indicador ácido-base. Antes da padronização do KOH, em virtude de seu caráter higroscópico, o biftalato de potássio foi aquecido à 110 °C para retirar a umidade absorvida durante sua armazenagem em laboratório. Os índices de saponificação (I.S.) do OleoFlux-31, Biodiesel de Óleo de Palmiste e do BDORF foram calculados pela **Equação 2**:

$$\text{I.S.} = \frac{(\text{B} - \text{S}) \times \text{M} \times 56,1}{\text{massa da amostra}} \quad (\text{Eq. 2})$$

Onde:

B = Volume de HCl branco

S = Volume de HCl da titulação da amostra

M = Concentração (mol/L) da solução padrão de HCl

4 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

Propriedades físico-químicas e analíticas permitem fazer observações sobre diferenças ou semelhanças químicas e/ou físicas existentes entre substâncias distintas. Na **Tabela 1** são apresentados os resultados dos testes analíticos e físico-químicos, obtidos para OleoFlux-31, Biodiesel de Óleo de Palmiste e para o BDORF, respectivamente. Todas as propriedades avaliadas para o OleoFlux-31 e para o BDORF possuem valores muito próximos, inclusive os testes de solubilidade, e contrapondo com os resultados obtidos com o Biodiesel de Óleo de Palmiste. Os óleos estudados foram solúveis apenas em solventes orgânicos, especialmente em CHCl_3 . Sendo o OleoFlux-31 reconhecido no mercado asfáltico como um diluente eficaz de qualidade semelhante ao CM-30, a proximidade entre os dados obtidos corrobora a aplicabilidade do BDORF como diluente asfáltico.

	OleoFlux-31	BDORF	BOP
Índice de Refração à 39°C	1,449	1,446	1,672
Índice de Saponificação	174,61	177,00	214,22
Densidade (g/mL)	0,892	0,880	0,868
Viscosidade Cinemática à 27°C (m^2/s)	0,02836	0,02875	0,00874

Viscosidade Dinâmica à 27°C (Pa.s)	0,0253	0,00253	0,00759
SOLUBILIDADE			
	OleoFlux-31	BDORF	BOP
Água Destilada	Insolúvel	Insolúvel	Insolúvel
Álcool Etílico Absoluto Puro (99,5%)	Solubilizou após agitação	Solubilizou após agitação	Solubilizou após agitação
Álcool Metílico P.A. (99,8%)	Solubilizou após agitação	Solubilizou após um curto tempo sem agitação	Solubilizou após agitação
Clorofórmio P.A. (99%)	Solubilizou instantaneamente	Solubilizou instantaneamente	Solubilizou instantaneamente

Tabela 1: Dados analíticos e físico-químicos obtidos para o OleoFlux-31, Biodiesel de Óleo de Palmiste e para o BDORF

5 | CONCLUSÃO

Diante do exposto, conclui-se que a utilização de biodieseis derivados de fonte vegetal rica em ésteres metílicos de cadeia graxa saturada pode ser empregados como diluentes asfálticos. As análises físico-químicas comprovaram proximidades entre os valores do biodiesel de óleo residual e do OleoFlux-31, divergindo-o dos resultados obtidos para o Biodiesel de Óleo de Palmiste. Isto implica dizer que tal substituição trará a diminuição dos impactos ambientais, além de imprimir vias com a mesma qualidade, devido à proximidade de características com o OleoFlux-31, diluente industrial largamente utilizado.

REFERÊNCIAS

- COSTA, T. L. *Propriedades físicas e físico-químicas do óleo de duas cultivares de mamona*. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande-PB, 2006, 113p.
- DIB, Fernando Henrique. **Produção de biodiesel a partir de óleo residual reciclado e realização de testes comparativos com outros tipos de biodiesel e proporções de mistura em um motorizador**. 2010.
- GUABIROBA, Ricardo César da Silva; D'AGOSTO, Márcio de Almeida; FRANCA, Luíza Santana. *Análise de viabilidade econômica da participação de cooperativas populares na cadeia de fornecimento de óleo residual de fritura a fábricas de biodiesel*. **J. Transp. Lit.**, Manaus, v. 8, n. 4, p. 164-186, out. 2014. Disponível em <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S2238-10312014000400008&lng=pt&nrm=iso>. acessos em 25 jun. 2017. <http://dx.doi.org/10.1590/22381031.jtl.v8n4a7>.
- KOBORI, C. N.; JORGE, N. *Caracterização dos óleos de algumas sementes de frutas como aproveitamento de resíduos industriais*. **Ciência e Agrotecnologia**, p. 1008-1014, 2005.
- LACKEY, K. R.; ALCORN, J. R. *Biodiesel Cutback Asphalt and Asphalt Emulsion*, US 6,764,542 B1, Revista de propriedade Intelectual, Estados Unidos da América, 2004.

LÔBO, Ivon Pinheiro; FERREIRA, Sérgio Luis Costa; CRUZ, Rosenira Serpa da. Biodiesel: parâmetros de qualidade e métodos analíticos. 2009.

SANTOS, Mauricio Xavier; DA SILVA, José Geraldo Ferreira. *Aproveitamento do óleo residual de fritura na produção de biodiesel Utilization of residual frying oil in biodiesel production*. **REMEA-Revista Eletrônica do Mestrado em Educação Ambiental**, v. 33, n. 1, p. 299-306, 2016.

SOUZA, Cristiane Daliassi Ramos de et al . *Caracterização físico-química das misturas binárias de biodiesel e diesel comercializados no Amazonas*. **Acta Amaz.**, Manaus , v. 39, n. 2, p. 383-387, 2009. Disponível em <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0044-59672009000200017&lng=en&nrm=iso>. acessos em 25 jun 2017. <http://dx.doi.org/10.1590/S004459672009000200017>.

REMOÇÃO DO CORANTE REATIVO VERMELHO 4B UTILIZANDO COMO BIORSORVENTE A BAINHA DO PALMITO PUPUNHA *in natura* E MODIFICADO COM *Lentinula edodes*

Aline Grahl

Universidade Estadual do Oeste do Paraná
Toledo, PR.

RESUMO: O grande avanço das indústrias têxteis no Brasil e no mundo vem gerando uma grande preocupação em relação aos efluentes, com alta concentração de corantes, lançados nas águas superficiais. Pensando nisso, este trabalho visa utilização do resíduo agroindustrial de palmito pupunha (*Bactris gasipaes*) *in natura* e após colonização fúngica, com *Lentinula edodes*. Este biossorvente foi usado para remoção do corante Vermelho Reativo 4B de efluente bruto disponibilizado pela Krindges Industrial. Foram realizados testes para verificar o melhor pH de adsorção destes biossorventes e ambos apresentaram melhor resposta em pH 2,0. Após, realizou-se a cinética obtendo um tempo de equilíbrio de 400 min, o modelo cinético seguido foi o de pseudo-segunda ordem para o biossorvente *in natura* e o modificado. Realizou-se os modelos isotérmicos e obteve-se o modelo de Freundlich para o biossorvente palmito pupunha *in natura* e também para o modificado com *Lentinula edodes*. Os estudos termodinâmicos mostraram melhor adsorção em 45 °C. A aplicação do biossorvente no efluente bruto, mostrou que após quatro ciclos foram obtidas porcentagens de adsorção de

93,4 e 94,3 %, para biossorvente *in natura* e modificado com o fungo *Lentinula edodes*, respectivamente.

PALAVRAS-CHAVE: vermelho 4B, corante têxtil, palmito, adsorção, *Lentinula edodes*.

ABSTRACT: The significant advance of textile industries in Brazil and the world has been resulting in a considerable concern regarding their effluents, having high concentrations of dyes and discharged into surface waters. In this context, this paper aimed at using the agroindustrial residue of palmito pupunha (*Bactris gasipaes*) *in natura* and after the fungal colonization with *Lentinula edodes*. This biosorbent was used to remove Reactive Red dye 4B from crude effluent available for Industrial Krindges. Testicular tests were performed to verify the best adsorption pH of these biosorbents and both presented better response at pH 2.0. After, the kinetics were obtained obtaining a time of equilibrium of 400 min, the kinetic model followed by a pseudo-second order for the biosorbent *in natura* and the modified. The isothermal models were obtained and the Freundlich model was obtained for the biosorbent palmito pupunha *in natura* and also for the modified one with *Lentinula edodes*. Thermodynamic studies show better adsorption at 45 °C. After performing the physicochemical tests, a raw effluent from the textile industry was

used in one cycle, then after four cycles, removals of 93.4 and 94.3% for the biosorbent *in natura* and the one modified were obtained, respectively.

KEYWORDS: Red 4B, textile dye, palm, adsorption, *Lentinula edodes*.

1 | INTRODUÇÃO

O desenvolvimento industrial vem crescendo significativamente a cada ano no Brasil e no mundo. Junto com este desenvolvimento cresce a poluição ambiental. Muitas indústrias, tais como as de tintas, têxtil, papel e plásticos utilizam corantes para o tingimento de seus produtos e também utilizam um volume considerável de água. Como resultado, é gerada uma quantidade enorme de água residuária colorida (CRINI, 2006). Esta água é chamada de efluente e na maioria das indústrias que o geram, não passam por um processo de tratamento e jogam diretamente nas águas superficiais. Grande parte desses efluentes possuem contaminantes orgânicos e inorgânicos que são responsáveis pelos males que nossos ecossistemas vêm sofrendo e, outros muitos que atingem aos homens (MOZETO *et al*, 2002).

Os efluentes mesmo que em baixas concentrações, afetam a vida aquática, assim prejudicando a penetração de luz e conseqüentemente afetando a atividade de fotossíntese. Alguns corantes são cancerígenos e mutagênicos (NAMASIVAVAM *et al*, 2002). A toxicidade dos corantes se deve a ocorrência da clivagem da ligação azo formando aminas aromáticas que são extremamente cancerígenas (MARIA *et al*, 2008). Estima-se que aproximadamente 15% da produção mundial de corantes são perdidas para o ambiente durante a síntese, o processamento ou a aplicação destes. Isto é preocupante, considerando que com essa perda há um lançamento de 1,2 toneladas por dia, isto porque cerca de 10-20% do corante não se fixa a fibra na hora do tingimento de fibras têxteis (GUARATINI *et al*, 2000).

Muitos corantes são de origem sintética e com complexas estruturas aromáticas que os fazem mais estáveis, resistentes ao desbotamento por luz, alta temperatura, e produtos químicos dificultando a degradação (MENON, 2012). Há diversos tipos de corantes, os ácidos, básicos, dispersos, azo, diazo, antraquinona e complexos metálicos. Variedades estruturais de corantes se enquadram em tipo catiônico, aniônico e iônico. Os corantes aniônicos são os corantes diretos, ácidos e reativos. Os corantes ácidos e reativos são solúveis em água, possuem como características cor brilhante, simples e baixo consumo de energia, são classificados como corantes dispersos, pois não se ionizam em meio aquoso (SÁ DE ROCHA *et al*, 2012)(ROBINSON *et al*, 2001).

Os corantes reativos possuem um grupo eletrofílico capaz de ligar-se covalentemente com grupos hidroxila e tióis das fibras protéicas e também com grupos protéicos das poliamidas. Dentre os vários tipos de corantes reativos 16 destacam-se com a função azo e antiquinona com grupos cromóforos, clorotriazinila e sulfatoetilsulfonila com grupos reativos (ASPLAND, 1992).

Um dos corantes reativos mais utilizados nas indústrias têxteis é o corante reativo

aniônico vermelho 4B (Figura 1), este apresenta uma grande reatividade com as fibras e estabilidade da cor (GUARATINI *et al*, 2000).

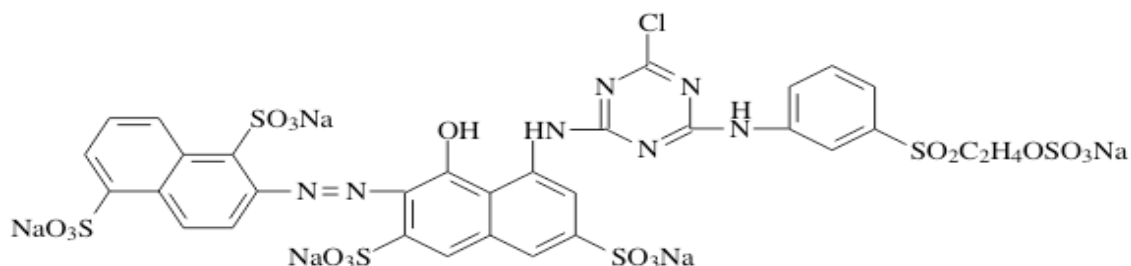


Figura 1: Estrutura molecular do corante vermelho reativo 4B.

Atualmente, os principais métodos utilizados para tratar esses efluentes têxteis são os métodos físico-químicos, concentrando-se em pesquisar alternativas econômicas mais baratas (ROBINSON *et al*, 2001).

Inúmeros processos são utilizados para a remoção de coloração dos efluentes industriais, como: processos de adsorção, precipitação, degradação química, eletroquímica e fotoquímica, biodegradação, entre outros (COOPER, 1995).

Entre as opções de tratamento, a adsorção parece ter um potencial considerável para a remoção de corante dos efluentes, sendo uma das técnicas mais usadas, com sucesso. Mas para que essa remoção seja um sucesso, deve-se escolher um bom adsorvente com alta seletividade e alta capacidade. Este deve ser encontrado com facilidade, alta quantidade e com baixo custo (FIGUEIREDO *et al*, 2000)(MCKAY *et al*, 1999). Esse processo produz um produto de alta qualidade e é economicamente viável, e é influenciado por muitos fatores físico-químicos, como: interação corante/solvente, área superficial do adsorvente, tamanho de partícula, temperatura, pH e tempo de contato (ROBINSON *et al*, 2001).

O carvão ativo é o adsorvente mais utilizado, por apresentar uma alta capacidade de adsorção, mas acaba se tornando inutilizado por ter um custo relativamente alto. Está havendo grande procura por adsorventes renováveis, ou seja, resíduos agroindustriais, como os das bainhas do processamento de palmito (HONORATO *et al*, 2015).

Os resíduos agroindustriais, também conhecidos como biossorventes, apresentam uma elevada eficiência, seletividade, afinidade com íons metálicos, metodologia simples e minimização de resíduos secundários, além disso, são encontrados facilmente no meio ambiente e apresentam baixo custo (MATOUQ *et al*, 2015).

Dentre esses resíduos, encontra-se a bainha do palmito pupunha é um resíduo que pode ser encontrado em altas quantidades sendo descartados, sendo que estes são constituídos por lignina, celulose e outros açúcares (VALDMAN *et al*, 2001). Segundo BARBOSA *et al*. (2011), pesquisas com a pupunheira tem sido intensificadas no Brasil devido ao crescente uso dessa espécie para produção agrícola de palmito,

em substituição à exploração predatória das palmeiras silvestres. Aproveitando os descartes fibrosos da indústria de conservas de palmito. Conforme a Associação Nacional da Agricultura, em 2010 o Brasil alcançou a produção de 116.495 toneladas de palmito.

Neste trabalho, o resíduo do palmito pupunha será usado como biossorvente para o corante reativo 4B, onde serão comparados o resíduo *in natura* e após a colonização pelo fungo *Lentinula edodes Pegler*, um fungo basidiomiceto pertencente ao grupo dos saprófitas lignocelulolíticos, normalmente utilizado na culinária e com importância gastronômica e funcional (MESSNER *et al*, 1994)(REID *et al*, 1994).

O cogumelo *Lentinula edodes Pegler*, comumente conhecido como shiitake, cresce como saprófita em madeiras de árvores e forma corpos de frutificação a temperaturas variando entre 18 e 22 °C, com condições de umidade próximas a 90 %. Em 2002, o Brasil foi o maior produto da América Latina, produzindo 92% de shiitake, sendo que foram produzidas 870 toneladas ao total. O estado de São Paulo destaca-se sendo o maior produtor nacional de shiitake (MACIEL, 2002).

O cultivo de *L. edodes* pode ser feito de duas maneiras: em forma rudimentar de cultivo em toras de madeira e outra forma, que requer mais tecnologia, que é o cultivo em substratos sintéticos. Estes substratos sintéticos podem ser resíduos agrícolas o que é uma alternativa rentável na produção comercial deste cogumelo, pois além da colheita acontecer mais rapidamente e a eficiência biológica do fungo é mais elevada também (MACIEL, 2002).

Segundo OHGA *et al* (2001), o shiitake representa um cultivo tradicional e importante de cogumelos comestíveis no mundo por apresentar um complexo enzimático capaz de degradar compostos lignocelulósicos e um teor nutricional elevado.

2 | OBJETIVOS

Verificar se o resíduo agroindustrial da bainha do palmito pupunha *in natura* e modificado são eficazes para a remoção do corante Vermelho Reativo 4B de efluente real da indústria têxtil.

3 | METODOLOGIA

Para a realização dos ensaios, o corante vermelho reativo 4B foi disponibilizado pela Krindges Industrial que fica localizado em São Miguel do Iguazu – PR, além do corante a indústria disponibilizou o efluente bruto para a realização do ciclo. O resíduo da bainha do palmito pupunha *in natura* foi seco em estufa a 105 °C e então, triturado e peneirado em uma peneira Bertel de 32 meshs, para obter-se uma granulometria mais homogênea. O cultivo do fungo e a modificação do biossorvente foram feitos segundo a metodologia de PALIN *et al*. (2016).

Primeiramente foi feita a curva de calibração para obter a equação da reta usando espectrofotometria UV-vis, utilizando-se as concentrações: 2,5; 5; 10; 12,5; 20; 25; 30; 40; 50 e 60 mg.L⁻¹ do corante vermelho reativo 4 B. E as leituras foram realizadas usando um espectrofotômetro *Shimadzu* UV-1601PC (UV-Vis).

Para os ensaios de pH utilizou-se 0,3 g do resíduo para 30 mL de solução do corante com concentração de 0,1 mg.L⁻¹. Os pH's utilizados foram 2, 4, 7 e 9. Para ajustar o pH usou-se soluções de HCl (1,0 mol.L⁻¹) e NaOH (0,5 mol.L⁻¹). Após as soluções prontas, as mesmas foram deixadas em agitação magnética por 24 horas no agitador orbital e então foi feita a leitura no UV-Vis.

O ensaio da cinética também foi utilizado 0,3 g de resíduo de palmito em 30 mL da solução do corante reativo 4 B com concentração de 0,1 mg.L⁻¹ e com pH definido no ensaio anterior. No ensaio da cinética foi utilizado os seguintes tempos de agitação magnética: 10, 40, 80, 120, 160, 200, 260, 320, 400, 500 e 700 minutos. Após foi feita a leitura da absorvância no espectrofotômetro de UV-Vis.

Para avaliar a concentração que a solução entra em equilíbrio com o resíduo foi utilizado o método da isoterma, variando as concentrações como descrito: 20, 40, 60, 80, 100, 200, 400, 600, 800 e 1000 mg.L⁻¹. Ajustou-se os pH's como definido anteriormente e colocou-se em agitação pelo tempo determinado no ensaio anterior.

Após o tempo, foi centrifugada as soluções para retirar o resíduo e então, foi realizada a leitura no UV-Vis. As absorvâncias obtidas são usadas para calcular a quantidade de corante obtido por grama de resíduo, o q_{eq} (Equação 1).

$$q_{eq} = \frac{C_i - C_f}{m} \cdot V \quad \text{(Equação 1)}$$

Onde: C_i é a concentração inicial da solução, C_f a concentração final, m é a massa do resíduo e V é o volume da solução utilizado.

Utilizando o pH, a concentração e o tempo obtidos nos ensaios anteriores, parte para a termodinâmica, onde o objetivo foi alterar a temperatura do meio para saber em qual temperatura o bioissorvente é mais eficiente. As temperaturas variaram em: 25, 35, 45, 55 e 65 °C.

Após todos os ensaios feitos e todos os parâmetros definidos (pH, tempo, concentração e temperatura) realizou-se a aplicação desses em efluente bruto do corante. Para isso utilizou 50 mL de solução do efluente industrial com pH ajustado e 0,5 g de bioissorvente, colocou em agitação pelo tempo determinado na cinética. O efluente foi reutilizado em cada ciclo e apenas trocado o bioissorvente, sempre mantendo a proporção 10 mL para 0,10 g de bioissorvente, alcançando uma adsorção de 80 a 100%.

Após o ciclo foram feitas as análises da Demanda Química de Oxigênio (DQO), onde utilizou-se ampolas de vidro. Adicionou-se 3,5 mL de preparo de ampola para efluentes e alguns grãos de sulfato manganoso, quantidade quase que insignificante.

Então, adicionou-se 4,0 mL da amostra e tampou-se a ampola de vidro com plástico filme e a tampa própria. Colocou-se para digerir em um Bloco Digestor HACH por 2 horas à 150 °C. Após a digestão, esperou-se esfriar e realizou-se a leitura no Espectrofotômetro HACH no comprimento de onda de 602 nm.

Todos os ensaios foram feitos em duplicata para o resíduo de bainha de palmito pupunha *in natura* e modificado com *Lentinula edodes*, e a absorvância analisada foi de 542 nm, que é o pico do corante reativo vermelho 4B, exceto no DQO que há um comprimento de onda estabelecido para a leitura no espectro.

4 | RESULTADOS E DISCUSSÕES

Para testar se o resíduo de palmito pupunha é um bom bioissorvente, realizou-se testes físico-químicos. Para isto, primeiramente foi construída uma curva analítica para avaliar as concentrações obtidas antes e após a adsorção com o resíduo. A equação de reta obtida foi $y = 0,018x + 0,004$ com coeficiente de determinação (R^2) de 0,9994; indicando um bom modelo de ajuste, ou seja, aplica-se a 99,94% dos dados.

Segundo TAGLIAFERRO *et al.* (2011), para entender o mecanismo de adsorção é necessário determinar o ponto de carga zero (pcz) do bioissorvente. No pH_{pcz} a adsorção de cátions é favorecida quando o pH é maior que o pH_{pcz} , enquanto que a adsorção de ânions é favorecida quando o pH é menor que o pH_{pcz} . Para o palmito pupunha *in natura*, o valor do pH_{pcz} foi de 3,5.

Como pH do meio pode interferir na superfície do bioissorvente, realizou-se ensaio do pH para o palmito pupunha *in natura* e colonizado pelo fungo *Lentinula edodes* (Figura 2).

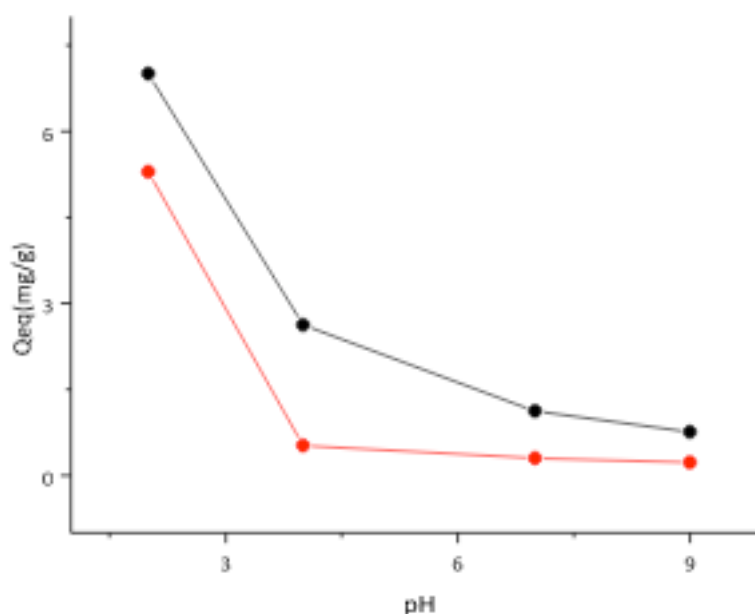


Figura 2: Influência do pH na bioissorção do corante vermelho 4B para os bioissorventes *in natura* (•) e modificado com o fungo *Lentinula edodes* (•), para os pH's 2, 4, 7 e 9, com 24 horas de agitação.

Visualizando a Figura 2, observou-se que em pH 2,0 a adsorção foi maior que os demais pH para ambos biossorventes. Isto se deve possivelmente pela protonação dos grupos do biossorvente, pois o pH_{pcz} do mesmo mostrou que para pH abaixo de 3,5 o biossorvente possui predominância de cargas positivas em sua estrutura, auxiliando na interação das cargas negativas do corante.

Após o estudo do pH do meio, realizou-se a cinética de adsorção, como pode ser visto na Figura 3.

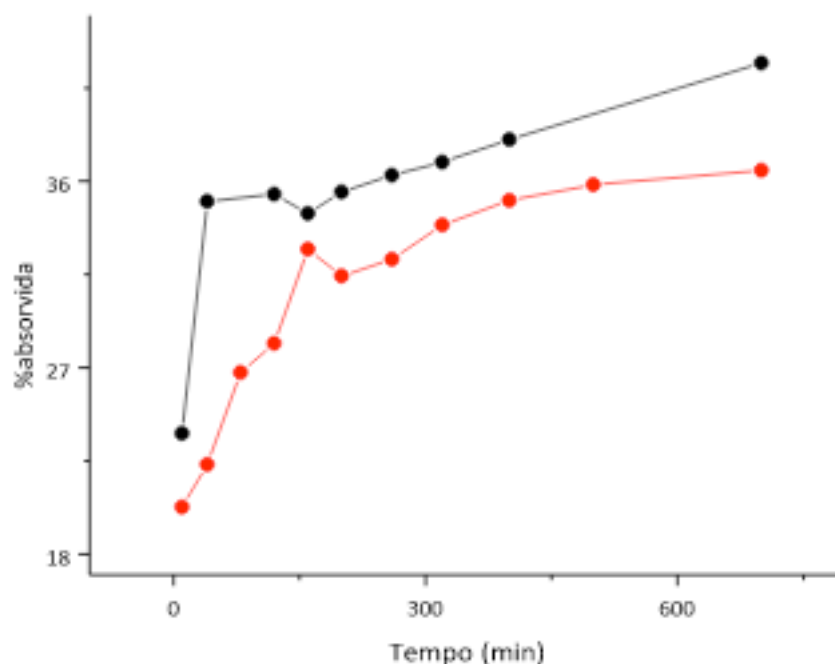


Figura 3: Influência do tempo de contato na biossorção do corante vermelho 4B para o biossorvente in natura (•) e modificado com fungo *Lentinula edodes* (•), nos tempos de 10 à 700 min, com uma concentração inicial do corante de 100 mg/L à 25°C e com pH 2,0.

Na cinética obteve-se pouca variação a partir de 200 min., entretanto optou-se por trabalhar em 400 min. para garantir o tempo de equilíbrio. Para melhor esclarecimento deste mecanismo de adsorção, avaliou-se os modelos cinéticos: pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, Elovich e Difusão Intra-Partícula, e obteve-se os resultados apresentados na Tabela 1.

Modelos cinéticos		<i>In natura</i>	<i>Lentinula edodes</i>
Pseudo 1		2,99 E	
$\log(q_{eq} - q_t) = \log q_{eq} \frac{1}{2,303}$	$q_{eq}(\text{mg g}^{-1})$	1,1405	9,8969
$\frac{1}{2,303}$	R^2	0,6315	0,9257
$\frac{1}{2,303}$ Ordem	$K_1 (\text{min}^{-1})$	⁻³	$2,3 \text{ E}^{-4}$
$K_x t$			
Pseudo 2ª Ordem	$K_2 (10^{-3}) (\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1})$	$9,52 \text{ E}^{-3}$	$4,9 \text{ E}^{-3}$
$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_{eq}^2} + \frac{t}{q_{eq}}$	$q_{eq}(\text{mg g}^{-1})$	4,0816	3,2669
	²		
	R	0,9948	0,9969
Elovich	A	1,4009	0,7038
	B	0,4009	0,4044
$Q_t = A + B \ln t$	R^2	0,8173	0,8401
Difusão Intra –Partícula q_t	$K_{id}(\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1/2})$	0,0660	0,0637
$= K_{id} t^{1/2} + C_i$	$C_i(\text{mg g}^{-1}) R^2$	2,4708	1,8278
		0,6563	0,6718

q_{eq} e q_t – Quantidade de adsorvato adsorvido em um determinado tempo (t); K_1 e K_2 – Constante pseudo primeira e segunda ordem, respectivamente; A e B – Constantes de Elovich; K_{id} – Taxa constante de difusão intra-partícula; C – constante que indica o efeito da camada limite.

Tabela 1: Modelos cinéticos aplicados para o adsorvente palmito *in natura* e modificado com *Lentinula edodes*.

A análise dos resultados foi feita observando qual o modelo possui o melhor ajuste do coeficiente de determinação (R^2) e, também, a proximidade dos valores de q_{eq} calculado com os valores obtidos experimentalmente.

Para ambos os bioadsorventes o modelo que mais se ajustou foi o pseudo-segunda ordem com um coeficiente de determinação (R^2) igual a 0,9948 para o *in natura*, e R^2 de 0,9969 para o bioadsorvente modificado com *Lentinula edodes*, indicando uma forte interação entre o bioadsorvente e o corante. Além disso, o valor de q_{eq} deste modelo ficou próximo ao obtido experimentalmente para o *in natura* ($4,065 \text{ mg.g}^{-1}$) e *Lentinula edodes* ($3,195 \text{ mg.g}^{-1}$).

Após analisar a velocidade de adsorção, realizou-se o estudo da isoterma de adsorção. Segundo LETTERMAN (1999), a isoterma de adsorção é a relação de equilíbrio entre a concentração na fase fluida e a concentração nas partículas do bioadsorvente a uma dada temperatura. Algumas características, tais como a natureza do sólido (sítios ativos e distribuição dos poros) e natureza do adsorvato (dipolos, forma e tamanho molecular) são determinantes para o equilíbrio.

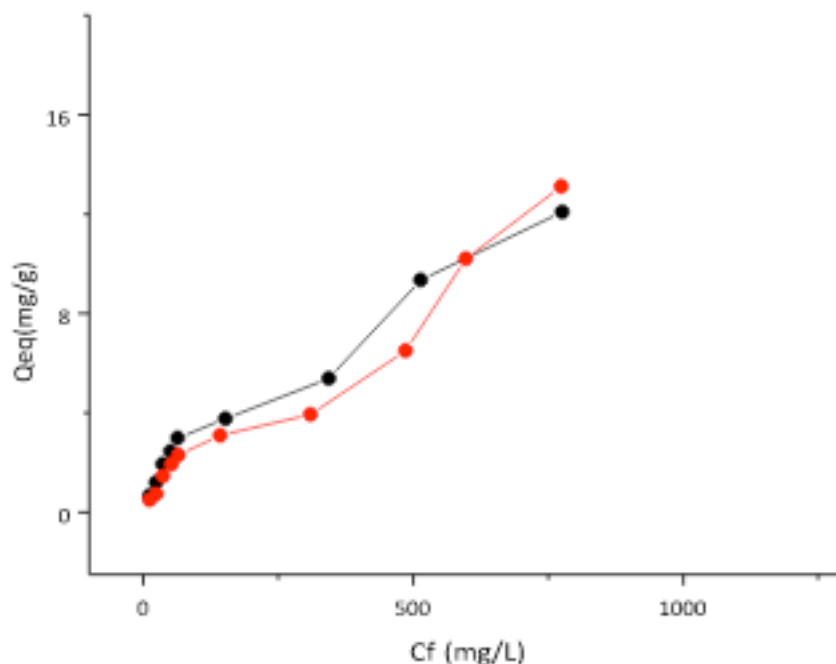


Figura 4: Isotherma de adsorção do palmito pupunha in natura (•) e modificado com *Lentinula edodes* (•), variando as concentrações de 20 à 1000 mg/L, com pH 2,0 à 25°C com agitação por 400 minutos.

Pode-se dizer que houve pouca diferença na capacidade adsorptiva para ambos adsorventes em relação a concentração, entretanto o biossorbente *in natura* apresentou um ligeiro aumento em relação ao modificado. Com a finalidade de avaliar o mecanismo de adsorção dos mesmos, aplicou-se os modelos isotérmicos: Freundlich, Langmuir, Temkin e Dubine (DER), como pode ser visto na Tabela 2.

Modelos isotérmicos		<i>In natura</i>	
			<i>Lentinula edodes</i>
Constante de Langmuir	$q_m(\text{mg g}^{-1})$	23,7530	$2,1 \text{ E}^{-3}$ 15,5521
$\frac{C_{eq}}{q_{eq}} = \frac{1}{q_m b} + \frac{C_{eq}}{q_m}$	$b(\text{L mg}^{-1})$	1,19 E	
	R^2	0,5713	0,5973
Constante de Freundlich	$K_f(\text{mg g}^{-1})$	0,0902	0,1056
	N	2,8345	1,4663
$\log q_{eq} = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_{eq}$	R^2	0,9509	0,9467
		0,0410	-3,1220
$q_{eq} = \frac{1}{a} + \frac{1}{b} c$	R	0,7664	0,7241
Dubinini (DER)	q_d	4,3435	124241,0
$\ln q_e = \ln \frac{B}{1 - B_d E^2}$	B		
	R		
Temkin	$k_t(\text{KJ mg}^{-1})$		
	$B_1(\text{dm}^3 \text{mg}^{-1})$	3,0096	2,8037
$B \ln k + B \ln$	2		
$= \ln q$	d_2	$0,56035 \text{ E}^{-5}$	$0,4930-7 \text{ E}^{-5}$

Tabela 2: Modelos isotérmicos do corante Vermelho 4B para o resíduo do palmito *in natura* e modificado com o fungo *Lentinula edodes*.

b – Constante de equilíbrio de adsorção; q_m – Quantidade máxima de adsorvato por unidade de massa do bioissorvente; K_f e n – Constante de Freundlich; K – Constante de equilíbrio de ligação, correspondente à energia de ligação máxima; B_1 – Calor de adsorção; B_d Constante relacionada à energia livre média de adsorção por mols do adsorvato; q_d – Capacidade de saturação teórica.

Para ambos bioissorventes o modelo de melhor ajuste foi o de Freundlich, com um R^2 de 0,9509 para o *in natura* e 0,9467 para o modificado. Segundo NASCIMENTO *et al.* (2014), uma adsorção favorável tende a ter uma constante de Freundlich (n) entre 1 e 10. Quando menor ser o valor de $(1/n)$, ou seja, maior ser o “ n ”, mais forte será a interação entre o adsorvato e o bioissorvente. Neste modelo admite-se uma adsorção em multicamadas, implicando em uma distribuição de energia para os sítios de adsorção do tipo exponencial.

Foram realizados também os ensaios termodinâmicos (Figura 5) para avaliar a influência da temperatura no processo de adsorção.

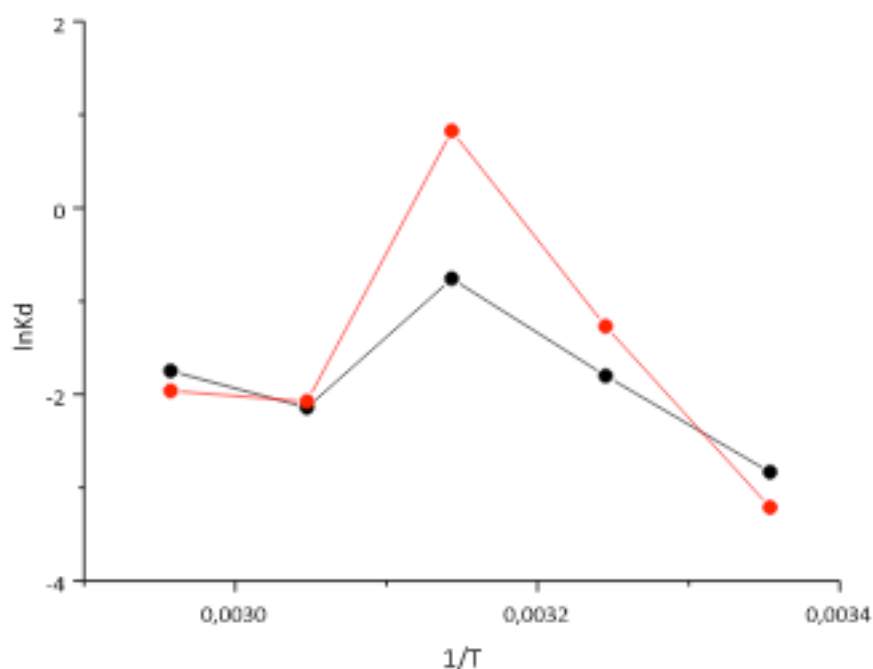


Figura 5: Influência da temperatura na bioissorção do corante vermelho 4B para os bioissorventes *in natura* (•) e modificado com *Lentinula edodes* (•). Utilizou-se a solução de concentração inicial de 100 mg/L, em pH 2,0 por 400 minutos.

Para ambos os bioissorventes, palmito pupunha *in natura* e modificado, a temperatura que mais adsorveu foi em 45°C. Para verificar a espontaneidade da reação foi calculada a energia de Gibbs (ΔG), entalpia (ΔH) e entropia (ΔS). Primeiramente foi esboçado o gráfico de $\ln K_d$ versus $1/T$, onde o coeficiente angular é ΔH e o linear é ΔS (Equação 2). Após calculou-se a energia livre de Gibbs (Equação 3).

$$\ln(Kd) = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (\text{Equação 2})$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (\text{Equação 3})$$

Utilizando a Equação 3, conforme OLIVEIRA; *et al.* (2009), uma vez que é obtido ΔG deve ser sempre negativo para que um processo seja termodinamicamente favorável.

Temperatura (°C)	ΔG (<i>in natura</i>)	ΔG (<i>Lentinula edodes</i>)
25	7026,01 J/mol	7966,22 J/mol
35	4615,88 J/mol	3255,29 J/mol
45	2010,11 J/mol	- 2175,80 J/mol
55	5848,49 J/mol	5666,74 J/mol
65	4915,11 J/mol	5516,81 J/mol

Tabela 3: Energia livre de Gibbs para cada temperatura e cada bioissorvente.

Como pode ser observado na Tabela 3 o bioissorvente mais termodinamicamente favorecida foi o modificado a 45°C, seguido do *in natura* também a 45°C. Entretanto para os ensaios com o efluente bruto, optou-se por trabalhar com a temperatura ambiente, pois nos processos de tintura apesar de ocorrer o aquecimento durante o processo, esse efluente chega ao final deste em temperatura ambiente, não sendo viável seu aquecimento para remoção do corante. Desta forma, a remoção do corante no efluente bruto foi realizado no pH 2,0, tempo de adsorção de 400 minutos e temperatura de 25°C. A Figura 6 mostra os testes adsortivos aplicando 4 ciclos de adsorção para verificar quanto ciclos são necessários para remoção de pelo menos 80% do corante.

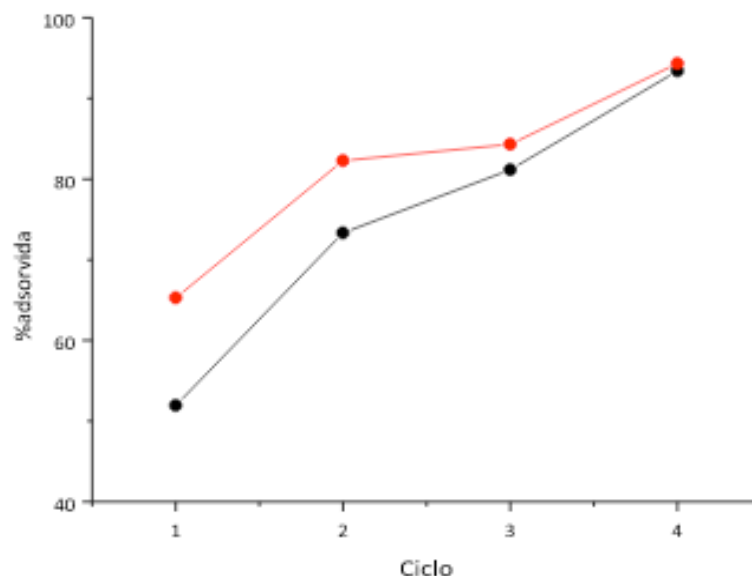


Figura 6: Ciclo do efluente bruto com o palmito pupunha in natura (•) e o modificado com *Lentinula edodes* (•). Utilizou-se no ciclo pH 2,0 tempo de agitação de 400 min. em 25°C.

Pode-se observar que para os dois primeiros ciclos houve maior adsorção para o bioadsorvente modificado, ou seja, após dois ciclos de adsorção o modificado adsorveu mais de 80% do corante, sendo que o *in natura* necessitou de três ciclos para adsorver 81%. Entretanto no final de quatro ciclos ambos bioadsorventes apresentaram adsorção superior a 90%, sendo 93,4% para o *in natura* e 94,3% para o modificado. Isto significa que tanto o bioadsorvente *in natura* quanto o modificado com o fungo *Lentinula edodes*, possuem uma alta porcentagem de adsorção após quatro ciclos em pH 2,0 à 25°C.

Após os ciclos de adsorção, foram realizadas análises de Demanda Química de Oxigênio (DQO), que consiste da quantidade de oxigênio molecular necessária para a estabilização da matéria orgânica via agentes químicos oxidantes.

	Efluente bruto pH 9,3	Efluente bruto pH 2,0	Efluente no quarto ciclo
<i>In natura Lentinula edodes</i>	8715,0 mg/L	8790,6 mg/L	51975,0 mg/L 24412,6 mg/L

Tabela 4: Demanda Química de Oxigênio do efluente bruto e do efluente após a realização do ciclo.

Pode-se observar na Tabela 4 que após adsorção do corante houve um aumento na DQO presente no efluente, entretanto o aumento foi menor para o bioadsorvente *in natura*, isso pode ter ocorrido, pois o fungo *Lentinula edodes* é um fungo lignocelulósico, ou seja, retira lignina e celulose do bioadsorvente, não deixando disponível para o meio. Apesar do aumento na DQO e o ajuste do pH, os resíduos mostraram-se promissor para aplicação em efluente bruto, dando destaque ao modificado, pois além do aumento na adsorção e menor DQO em relação ao *in natura*, ainda possui a vantagem de ter sido usado no cultivo de fungos para alimentação humana.

5 | CONCLUSÃO

Os ensaios realizados confirmaram que os bioissorventes palmito pupunha *in natura* e modificado com *Letinula edodes* possuem propriedades adsorptivas boas para a adsorção do corante reativo vermelho 4B em que ambos bioissorventes apresentaram adsorção superior a 90% após quatro ciclos de adsorção.

REFERÊNCIAS

- Aspland, J. R., **Reactive dyes and their application**, *Text. Chem. Color.*, vol. 24, no. 5, pp. 31–36, 1992.
- Barbosa, J. R.; *et al.*, **Avakualçai da composição e dos parâmetros tecnológicos de farinhas produzidas a partir de subprodutos agroindustriais**, pp. 21–28, 2011.
- Cooper, P., **Removing colour from dyehouse waste Waters**, *Asian Text. J.*, vol. 3, no. 4, pp. 52–56, 1995.
- Crini, G., **Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review**, *Bioresource Technology*, vol. 97, no. 9, pp. 1061–1085, 2006.
- Figueiredo, S. A.; Boaventura, R. A.; Loureiro, J. M., **Color removal with natural adsorbents: Modeling, simulation and experimental**, *Sep. Purif. Technol.*, vol. 20, no. 1, pp. 129–141, 2000.
- Guatarini, C. I.; Zanoni, M. V. B., **Corantes têxteis**, *Quim. Nova*, vol. 23, no. 1, pp. 71–78, 2000.
- Honorato, C.; Machado, J. M. Machado; Celante, G.; Borges, W. G. P.; Dragunski, D. C.; Caetano, J., **Bioissorção de azul de metileno utilizando resíduos agroindustriais**, *Rev. Bras. Eng. Agrícola e Ambient.*, vol. 19, no. 7, pp. 705–710, 2015.
- Letterman, S., **Adsorção**, pp. 43–58, 1999.
- Maciel, W. P., **Cultivo de *Lentinula edodes* em diferentes condições de substrato e temperatura**, vol. 19, pp. 25–27, 2002.
- Maria, F.; Chequer, D., **Comparação da mutagenicidade dos dos azo corantes Disperse Red 1 , Disperse Orange 1 e Disperse Red 13 utilizando o teste de mutagenicidade com Salmonella**, *Usp - Rp*, pp. 1–28, 2008.
- Matouq, M.; Jildeh, N.; Qtaishat, M.; Hindiyeh, M.; Al Syouf, M. Q., **The adsorption kinetics and modeling for heavy metals removal from wastewater by Moringa pods**, *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 3, no. 2, pp. 775–784, 2015.
- McKay, G.; Porter, J. F.; Prasad, G. R., **The Removal of Dye Colours from Aqueous Solutions by Adsorption on Low-cost Materials**, *Water. Air. Soil Pollut.*, vol. 114, no. 3, pp. 423–438, 1999.
- Menon, F. N.; Memon, S., **Calixarenes : A Versatile Source for the Recovery of Reactive Blue-19 Dye from Industrial Wastewater**, vol. 13, no. 2, pp. 148–158, 2012.
- Messner, K.; Srebotnik, E., **Biopulping: {An} overview of developments in an environmentally safe paper-making technology**, *FEMS Microbiol. Rev.*, vol. 13, pp. 351–364, 1994.
- Mozeto, A.; Jardim, W. D. F., **A química ambiental no Brasil**, *Quim. Nova*, vol. 25, no. SUPPL. 1, pp. 7–11, 2002.

Namasivayam; Kavitha, D., **Removal of Congo Red from water by adsorption onto activated carbon prepared from coir pith , an agricultural solid waste Removal of Congo Red from water by adsorption onto activated carbon prepared from coir pith**, vol. 54, no. July 2015, pp. 47–58, 2002.

Nascimento, R. F.; Lima, A. C. A.; Vidal, C. B.; Melo, D. de Q.; Raulino, G. S. C., **Adsorção: Aspectos teóricos e aplicações ambientais**, 2014.

Ohga, S.; Royse, D. J., **Transcriptional regulation of laccase and cellulase genes during growth and fruiting of Lentinula edodes on supplemented sawdust**, *FEMS Microbiol. Lett.*, vol. 201, no. 1, pp. 111–115, 2001.

Oliveira, V. F.; Franca, A. S., **Estudo da cinética e da termodinâmica de adsorção da torta prensada de crambe (Cambre Abyssinica) em sua aplicação como biosorvente em soluções aquosas de corante**, *An. do VIII Congr. Bras. Eng. Química em Iniciação Científica*, vol. 1, pp. 1–6, 2009.

Palin *et al.*, **Evaluation of Pb (II) biosorption utilizing sugarcane bagasse colonized by Basidiomycetes**, *Environ. Monit. Assess.*, vol. 188, no. 5, 2016.

Reid, D.; Paice, M. G., **Biological bleaching of kraft pulps by white-rot fungi and their enzymes**, *FEMS Microbiol. Rev.*, vol. 13, no. 2–3, pp. 369–375, 1994.

Robinson, T.; McMullan, G.; Marchant, R.; Nigam, P., **Remediation of dyes in textile effluent: A critical review on current treatment technologies with a proposed alternative** *Bioresour. Technol.*, vol. 77, no. 3, pp. 247–255, 2001.

Sá Da Rocha, O. R.; Do Nascimento, G. E.; Campos, N. F.; Da Silva, V. L.; Duarte, M. M. M. B., **Avaliação do processo adsorptivo utilizando mesocarpo de coco verde para remoção do corante cinza reativo BF-2R**, *Quim. Nova*, vol. 35, no. 7, pp. 1369–1374, 2012.

Tagliaferro, G. V.; Pereira, P. H. F.; Rodrigues, L. Á.; Pinto da Silva, M. L. C., **Adsorção de chumbo, cádmio e prata em óxido de nióbio (v) hidratado preparado pelo método da precipitação em solução homogênea**, *Quim. Nova*, vol. 34, no. 1, pp. 101–105, 2011.

Valdman, E.; Erijman, L.; Pessoa, F. L. P.; Leite, S. G. F., **Continuous biosorption of Cu and Zn by immobilized waste biomass Sargassum sp.**, *Process Biochem.*, vol. 36, no. 8–9, pp. 869–873, 2001.

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.

Agência Brasileira do ISBN
ISBN 978-85-7247-291-3

