

# ELEMENTOS DE QUÍMICA

CARMEN LÚCIA VOIGT  
(ORGANIZADORA)



Carmen Lúcia Voigt  
(Organizadora)

# Elementos de Química

Atena Editora  
2019

2019 by Atena Editora  
Copyright © Atena Editora  
Copyright do Texto © 2019 Os Autores  
Copyright da Edição © 2019 Atena Editora  
Editora Executiva: Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Antonella Carvalho de Oliveira  
Diagramação: Rafael Sandrini Filho  
Edição de Arte: Lorena Prestes  
Revisão: Os Autores

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

### **Conselho Editorial**

#### **Ciências Humanas e Sociais Aplicadas**

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

#### **Ciências Agrárias e Multidisciplinar**

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

#### **Ciências Biológicas e da Saúde**

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

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

### **Ciências Exatas e da Terra e Engenharias**

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

### **Conselho Técnico Científico**

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

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

Atena Editora  
Ponta Grossa – Paraná - Brasil  
[www.atenaeditora.com.br](http://www.atenaeditora.com.br)  
contato@atenaeditora.com.br

## APRESENTAÇÃO

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

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

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

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

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

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

Boa leitura.

Carmen Lúcia Voigt

## SUMÁRIO

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

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

## ADSORÇÃO DE CORANTES TÊXTEIS UTILIZANDO A ESTRUTURA METAL-ORGÂNICA $[Cu_3(BTC)_2 \cdot (H_2O)_3]_n$

### **Kátia Cristina Silva de Freitas**

Departamento de química, Universidade Federal Rural de Pernambuco  
Recife-Pernambuco

### **Renata Pereira da Silva**

Departamento de química, Universidade Federal Rural de Pernambuco  
Recife-Pernambuco

### **Suzana Pereira Vila Nova**

Departamento de química, Universidade Federal Rural de Pernambuco  
Recife-Pernambuco

### **Sandra Rodrigues de Souza**

Departamento de educação, Universidade Federal Rural de Pernambuco  
Recife-Pernambuco

### **Claudia Cristina Cardoso**

Departamento de química, Universidade Federal Rural de Pernambuco  
Recife-Pernambuco

**RESUMO:** Metal-Organic Framework (MOF) é uma rede de coordenação com ligantes orgânicos e estrutura porosa. O objetivo dessa pesquisa foi sintetizar por via eletroquímica a MOF de  $[Cu_3(BTC)_2 \cdot (H_2O)_3]_n$  e aplicá-la como material adsorvente para a remoção de corantes de tecidos nos efluentes. A síntese dessa MOF se deu eletroquimicamente e por via amperométrica, fixando-se o potencial em

12V durante 17 min., resultando em 73% de rendimento de um sólido azul. O produto final foi usado na sua forma bruta e caracterizado por espectroscopia de infravermelho (FTIR) e voltametria cíclica. Essa MOF, quando em contato com uma mistura que simulou um efluente de indústria têxtil, permitiu sua descoloração, acompanhada da decantação de um sólido colorido. Essa despigmentação também foi observada através da análise do sobrenadante por espectroscopia UV-Vis. O espectro de infravermelho (FTIR) do sólido decantado após a mistura da MOF com o corante, evidenciou a adsorção dos pigmentos da solução pela MOF. Esse resíduo sólido de MOF apresentou-se ambientalmente vantajoso, por ter sido facilmente separado do efluente tratado e por ser regenerável. Isso o diferencia do lodo gerado nos processos de coagulação/floculação tradicionais, que não pode ser regenerado.

**PALAVRAS-CHAVE:** Efluente Têxtil, MOF, Síntese Eletroquímica, Tratamento de Efluentes.

### ADSORPTION OF TEXTILE DYES USING METAL-ORGANIC FRAMEWORK $[Cu_3(BTC)_2 \cdot (H_2O)_3]_n$

**ABSTRACT:** Metal-Organic Framework (MOF) is a coordination network with organic binders

and porous structure. The objective of this research was to synthesize the MOF of  $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_3]_n$  by electrochemical route and to apply it as adsorbent material for the removal of dyes from tissues in effluents. The synthesis of this MOF was given electrochemically via amperometric, setting the potential at 12V for 17 min., resulting in 73% yield of a blue solid. The final product was used in its crude form and characterized by infrared spectroscopy (FTIR) and cyclic voltammetry. This MOF, when in contact with a mixture that simulates an effluent of the textile industry, allowed its discoloration, accompanied by the decanting of a colored solid. This depigmentation was also observed by analysis of the supernatant by UV-Vis spectroscopy. The spectrum of infrared (FTIR) of the solid decanted after mixing the MOF with the dye showed the adsorption of the pigments from the solution by the MOF. This solid MOF residue was environmentally advantageous because it was easily separated from the treated effluent and being regenerated. This differentiates it from the sludge generated in traditional coagulation/flocculation processes, which cannot be regenerated.

**KEYWORDS:** Effluent Treatment, Electrochemical Synthesis, MOF, Textile Sewage.

## 1 | INTRODUÇÃO

Atualmente, de acordo com a Associação Brasileira de Indústria Têxtil e Confecção – ABIT (2017), na economia brasileira existe uma participação forte da indústria **têxtil**, pois o Brasil ocupa a quinta posição no ranking de produção mundial desses insumos. Segundo o Departamento Intersindical de Estatística e Estudos Socioeconômicos – DIEESE (2010), o agreste de Pernambuco é considerado o segundo polo em produção têxtil, só perdendo para São Paulo. Neste setor destacam-se as cidades de Toritama, Santa Cruz do Capibaribe e Caruaru.

A principal fonte dos efluentes gerados da indústria têxtil resulta dos processos de lavagem, acabamento e tingimento. A coloração forte é uma característica desses efluentes que são ricos em corantes de origens e naturezas diferenciadas. Suas presenças causam dificuldades na penetração dos raios solares nos córregos, lagoas e rios, impedindo assim a fotossíntese de algumas espécies, comprometendo a fauna e flora aquática local (GOIS et al., 2016).

A retirada da coloração dos efluentes têxteis é uma das principais dificuldades que as indústrias enfrentam. Existem algumas alternativas para esses tratamentos como a utilização de reações diretas ou indiretas por métodos eletroquímicos, o uso de biomateriais adsorventes (coco e bambu), membranas de nanofiltração e o uso de fungos ou bactérias. Mas a escolha do método para a retirada do corante precisa ser bem criteriosa, pois no caso de via eletroquímica ou por adsorção pode ser gerado um lodo ou resíduo sólido contaminante (BAIRD e CANN, 2011; MÜNCHEN et al., 2015; EYVAZ, 2016; PIZATO et al., 2017).

A União Internacional de Química Pura e Aplicada - IUPAC (2013) apresentou

recomendações para padronizar a nomenclatura da Metal-Organic Framework - MOF, sendo definida como uma rede de coordenação com ligantes orgânicos e estrutura porosa (BATTEN et al., 2013).

A utilização de MOFs como material adsorvente de compostos nocivos ao meio ambiente tem sido explorada. Aquino et al. (2012) observaram que as MOFs- MIL-53 e Cu-BTC apresentaram uma eficiente capacidade de adsorção de pesticidas quando comparadas a fase comercial sílica- $C_{18}$ .

Ke et al. (2011) modificaram a estrutura da MOF de  $[Cu_3(BTC)_2 \cdot (H_2O)_3]_n$  que foi transformada em Cu-BTC-DTG, (DTG=ditioglicol) para remover íons de mercúrio em água. A elevada capacidade de adsorção de tais MOFs tiol-funcionalizadas foi atribuída aos grupos tiol que tornou esse material promissor na adsorção de íons de metais pesados.

Haque et al. (2011) utilizaram uma MOF de  $Fe^{3+}$  para a remoção dos corantes azul de metileno (catiônico) e o alaranjado de metila (aniônico). Ela adsorveu grande quantidade de corantes através de uma interação eletrostática entre a MOF e o corante.

Por ser um material poroso, a MOF pode ser usada como material adsorvente para a remoção de corantes de tecidos em efluentes. O objetivo dessa pesquisa foi sintetizar por via eletroquímica a MOF de  $[Cu_3(BTC)_2 \cdot (H_2O)_3]_n$  e aplicá-la como material adsorvente para a remoção de corantes de tecidos em água.

## 2 | MATERIAL E MÉTODOS

Na síntese da  $[Cu_3(BTC)_2 \cdot (H_2O)_3]_n$ , os reagentes foram usados sem purificação previa: ácido 1,3,5-benzenotricarboxílico (BTC) com pureza de 98%, N,N-dimetilformamida (DMF) 99,8%, o nitrato de sódio 99%, duas placas de cobre 99% e água com alta pureza (MILLIPORE). As placas de cobre foram usadas como eletrodos auxiliar e de trabalho de sacrifício (consumido pela oxidação). Esses eletrodos sofreram pré-tratamento físico (com lixa d'água) e químico, imergindo uma área de 5 cm<sup>2</sup> em ácido nítrico à 20% em volume, durante 2 min.

O sistema foi composto por uma célula eletroquímica de vidro pirex com um compartimento. A rota eletroquímica foi a amperométrica mantendo-se o potencial em 12 V utilizando-se a fonte DC POWER SUPPLY modelo PS-1502 DD. A solução utilizada foi uma mistura de ácido 1,3,5-benzenotricarboxílico (0,048 mol L<sup>-1</sup>) com nitrato de sódio (0,24 mol L<sup>-1</sup>), solubilizados em uma mistura de solventes DMF/H<sub>2</sub>O (1/1). Após 17 min. de reação foi obtido um sólido azul de MOF. Este sólido foi filtrado, lavado com a mesma mistura de solventes e levado à secura em uma estufa a uma temperatura de 120 °C por 30 min (SILVA, 2015).

A caracterização eletroquímica foi realizada por voltametria cíclica no potenciostato da Metrohm, modelo PGSTAT 302N e o software GPES 4.9. A voltametria cíclica foi realizada em uma solução de 0,1 mol L<sup>-1</sup> de tampão fosfato com pH 7,0 e na temperatura ambiente. Para isso utilizou-se uma taxa de varredura de 50,0 mVs<sup>-1</sup> numa janela de

potencial de -0,4 V a +0,4 V. O eletrodo de trabalho foi um fio de platina recoberto com uma mistura de gel de agarose com a MOF de  $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_3]_n$ , o contra-eletrodo foi um fio de platina em espiral e o de referência foi o de Ag/AgCl (KCl(saturado)).

Essa MOF foi caracterizada por espectroscopia na região do infravermelho utilizando o espectrofotômetro com transformada de Fourier (FTIR) marca VARIAN, modelo 640 IR.

Uma simulação do efluente gerado nas fabricas de tecido jeans foi feita a partir de um corante comercial para tecido com fixador na cor azul jeans. Preparou-se uma solução de  $0,004 \text{ g mL}^{-1}$  desse corante em água destilada. Misturou-se  $0,023 \text{ g}$  da MOF em  $10 \text{ mL}$  da solução do corante e manteve-se em repouso. O precipitado formado foi separado por decantação e o filtrado foi analisado no espectrofotômetro UV/visível da BEL-Photonics modelo UV-M51. O resíduo sólido foi seco em estufa a  $120^\circ\text{C}$  por uma hora, em seguida ele foi analisado por espectroscopia de infravermelho (FTIR).

### 3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

A MOF de  $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_3]_n$  foi obtida por síntese eletroquímica e por via amperométrica em apenas 17 min, apresentando rendimento molar de 73%. Essa síntese foi considerada rápida em relação aos métodos convencionais, como o solvotermal e o de refluxo sob pressão ambiente, obtidos por Schlesinger et al. (2010) e Lee et al. (2013).

O espectro de infravermelho (FTIR) da MOF (Figura 1) evidencia a complexação do ligante  $\text{BTC}^{3-}$  com o íon de cobre II, via o grupo carboxilato ( $\text{COO}^-$ ), de acordo com a ausência das bandas  $1.412$  a  $1.404 \text{ cm}^{-1}$  (estiramento do grupo O-C-C),  $1.276 \text{ cm}^{-1}$  (deformação do grupo -C-C-O-H fora do plano do dímero do ácido),  $917$  a  $904 \text{ cm}^{-1}$  (grupo C-O-H no plano do dímero ácido),  $1.695$  a  $1.720 \text{ cm}^{-1}$  (ligação C=O) e da banda intensa com máximo de  $2.867 \text{ cm}^{-1}$  (estiramento da ligação O-H na carboxila). As bandas em  $1375$  e  $1445 \text{ cm}^{-1}$  são características da estrutura  $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_3]_n$  e são atribuídas a presença do iso-anisobidentado dicobre(II) carboxilato, um tipo de cluster monométrico. A banda larga em  $3.497 \text{ cm}^{-1}$  é atribuída ao estiramento O-H da água de hidratação e coordenação indicando que a supramolécula sintetizada apresenta moléculas de água na sua estrutura. Espectros semelhantes foram obtidos por Seo et al. (2009), Serna et al. (2012) e Silva (2015).

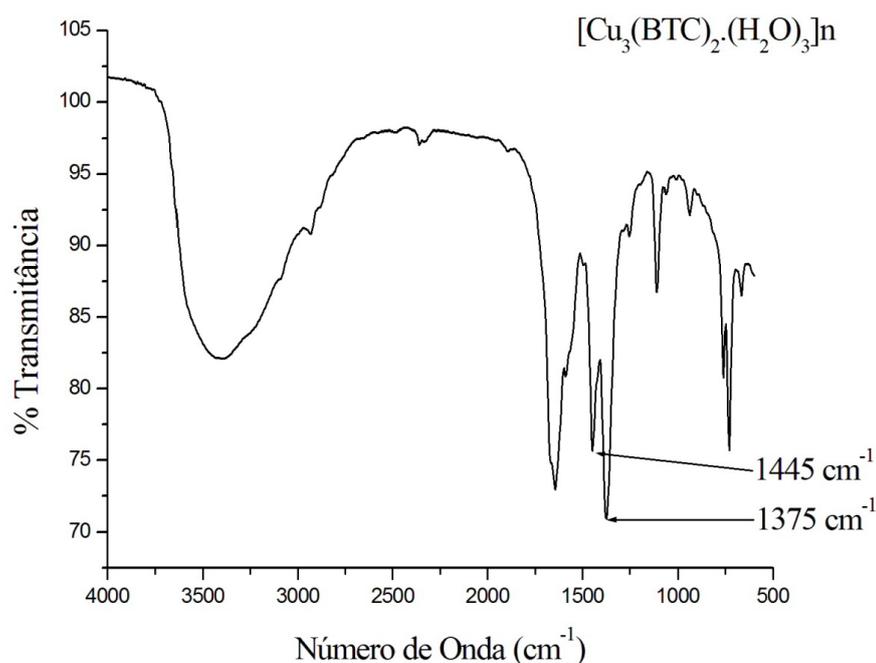


Figura 1. Espectro de infravermelho (FTIR) da MOF de  $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_3]_n$

No voltamograma cíclico apresentado na Figura 2 observa-se um pico de potencial anódico ( $E_{pa} = +0,1 \text{ V}$ ) que corresponde à oxidação do cobre metálico ( $\text{Cu}^0$ ). Após a inversão da polaridade no sentido de potenciais mais negativos, um novo pico de potencial catódico ( $E_{pc}$ ) começou a aparecer em aproximadamente  $-0,12 \text{ V}$  caracterizando a redução do íon cobre (II). Esse voltamograma também foi obtido por Serna et al. (2012) e Silva (2015).

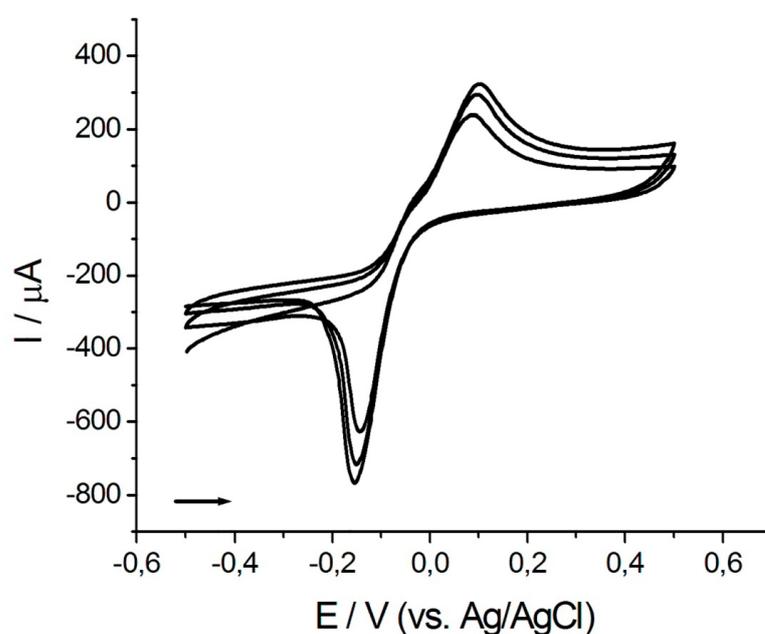


Figura 2. voltamograma cíclico da MOF de  $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_3]_n$

A MOF de  $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_3]_n$ , uma vez caracterizada, foi utilizada para simular o tratamento dos efluentes gerados e despejados nos rios pelas fábricas de jeans. Parte desses efluentes são compostos pelos corantes azuis usados para tingir os tecidos jeans, mas sua embalagem comercial não apresenta a fórmula química desse corante. Por isso, simulamos esse efluente na forma de uma solução aquosa de um corante para tecido com fixador na cor azul jeans. Ao misturar a MOF de  $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_3]_n$  com essa solução, observou-se a sedimentação de um precipitado azul no fundo do recipiente em menos de um minuto da mistura mantida em repouso e verificou-se que o sobrenadante não apresentava mais a coloração inicial.

O sobrenadante e o precipitado foram separados e analisados separadamente. O sobrenadante foi analisado por absorção na região do visível que evidenciou o desaparecimento da banda em 560 nm, presente no espectro da solução do corante antes de sua mistura com a MOF (Figura 3). Essa observação evidencia que o corante foi adsorvido pela MOF.

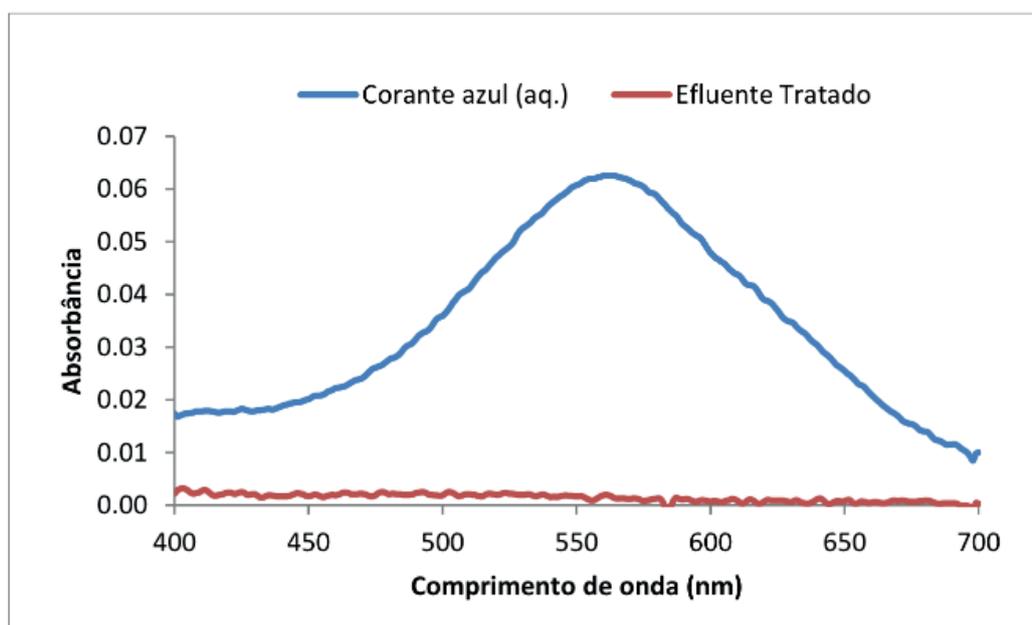


Figura 3. Espectro de absorção na região do visível obtido com a solução do corante azul e com o efluente tratado.

O precipitado, aqui denominado por MOF/corante, foi analisado por espectroscopia de infravermelho (FTIR), e seu espectro foi comparado ao do corante e da MOF antes da mistura. Em relação ao espectro da MOF, o espectro do sólido MOF/corante (Figura 4) apresenta dois novos estiramentos em  $1507 \text{ cm}^{-1}$  e  $1481 \text{ cm}^{-1}$ , assim como um deslocamento da banda em  $1590 \text{ cm}^{-1}$  para  $1580 \text{ cm}^{-1}$ , atribuídos a ligação C=C dos anéis benzeno do BTC. De acordo com Azhar et al. (2017) o deslocamento dessa banda é atribuído às interações  $\pi$ - $\pi$  dos anéis benzeno presentes na MOF e no corante.

Apenas o estiramento em  $1481 \text{ cm}^{-1}$  aparece no espectro do corante, sugerindo

a presença do corante na MOF. Barros et al. (2016), usando a MOF de Fe(BTC) para adsorção do corante índigo carmim, também observou um pico do corante na estrutura da MOF. Entretanto, este pico não apareceu nessa mesma região do espectro, por se tratar de outro corante.

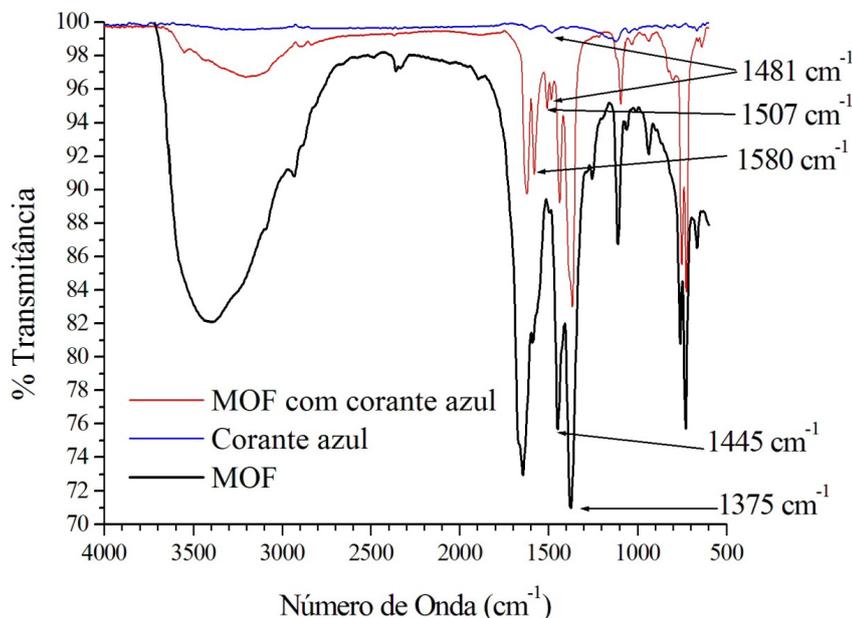


Figura 4. Espectro de infravermelho (FTIR) obtido do corante azul e da MOF antes e após a mistura com o corante.

A combinação do espectro na região do visível evidenciando a ausência do corante no sobrenadante, juntamente com os espectros de infravermelho (FTIR) que mostram os sinais do corante e da MOF  $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_3]_n$  no precipitado, sugerem que a MOF adsorveu o corante e ambos sedimentaram. Esse sedimento MOF/corante apresenta-se então como uma proposta ambientalmente vantajoso no tratamento dos efluentes gerados nas fábricas de tecido jeans, uma vez que sua combinação é instantânea e apresenta-se facilmente separado do efluente tratado. Inclusive ele não foi descartado no meio ambiente por ser regenerável. Isso o diferencia do lodo gerado nos processos de coagulação/floculação tradicionais, que não pode ser regenerado.

#### 4 | CONCLUSÕES

A MOF de  $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_3]_n$  foi obtida por síntese eletroquímica e por via amperométrica em apenas 17 min. Essa síntese foi considerada rápida em relação aos métodos convencionais, como o solvotermal e o de refluxo sob pressão ambiente. As caracterizações por espectroscopia de infravermelho (FTIR) e voltametria cíclica indicaram o sucesso dessa síntese, uma vez que foram semelhantes aos apresentados na literatura.

A MOF de  $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_3]_n$  preparada apresentou-se muito promissora no tratamento dos efluentes gerados pelas fábricas de jeans. Nossos experimentos mostraram que a MOF permite uma imediata adsorção do corante azul do jeans, em condições brandas ainda mesmo em repouso, e esse produto apresenta-se na forma sedimentar. Essa observação foi constatada mediante análises espectroscópicas nas regiões do visível e do infravermelho que indicaram que o corante é adsorvido na MOF formando um precipitado facilmente removível da fase aquosa. Inclusive ele não foi descartado no meio ambiente por ser regenerável. Isso o diferencia do lodo gerado nos processos de coagulação/floculação tradicionais, que não pode ser regenerado.

## REFERÊNCIAS

ABIT - Associação Brasileira da Indústria Têxtil e de Confecções. **Perfil do setor, 2017**. Disponível em: <<http://www.abit.org.br/cont/perfil-do-setor>>. Acesso em: 11 de abr. 2019.

AQUINO, A. et al. Investigating the Potential of Metal-Organic Framework Material as an Adsorbent for Matrix Solid-Phase Dispersion Extraction of Pesticides During Analysis of Dehydrated Hyptis pectinata Medicinal Plant by GC/MS. **Journal of AOAC International**, v. 95, n. 5, p. 1338-1342, 2012.

AZHAR, M. R. A. et al. One-pot synthesis of binary metal organic frameworks (HKUST-1 and UiO-66) for enhanced adsorptive removal of water contaminants. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 490, p. 685–694, 2017.

BAIRD, C.; CANN, M. **Química ambiental**. 4. ed. Porto Alegre: Bookman, 2011. 844p.

BARROS, A. L.; MALO, D. L.; ALVES Jr., S. Uso da Rede de Coordenação Fe(BTC) na Sorção do Corante Índigo Carmim. In: Severino Alves Júnior. (Org.). **Metal Organic Frameworks (MOF's): da síntese à aplicações em meio ambiente, saúde e segurança pública**. Curitiba: CRV, 2016. p. 89-108.

BATTEN, S. R. et al. Terminology of metal–organic frameworks and coordination polymers (IUPAC Recommendations 2013). **Pure and Applied Chemistry**, v. 85, n. 8, p. 1715–1724, jul. 2013.

DIEESE. **DIAGNÓSTICO DO SETOR TÊXTIL E DE CONFECÇÕES DE CARUARU E REGIÃO. SEJE/DIEESE**. Recife, 2010. Disponível em: <<http://www.dieese.org.br/relatoriotecnico/2010/diagnosticoFinalCaruaru.pdf>>. Acesso em: 11 de abr. 2019.

EYVAZ, M. Treatment of Brewery Wastewater with Electrocoagulation: Improving the Process Performance by Using Alternating Pulse Current. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 11, p. 4988-5008, maio 2016.

GOIS, F. A. et al. Análise da qualidade da água quanto ao despejo industrial têxtil no Rio dos Índios. **Caderno Meio Ambiente e Sustentabilidade**, v. 9, n. 5, p. 15-27, 2016. Disponível em: <<https://www.uninter.com/cadernosuninter/index.php/meioAmbiente/article/view/354>>. Acesso em: 11 de abr. 2019.

HAQUE, E.; JUN, J. W.; JHUNG, S. H. Adsorptive removal of methyl orange and methylene blue from aqueous solution with a metal-organic framework material, iron terephthalate (MOF-235). **Journal of Hazardous Materials**, v. 185, n. 1, p. 507-11, jan. 2011.

KE, F. et al. Thiol-functionalization of metal-organic framework by a facile coordination-based postsynthetic strategy and enhanced removal of  $\text{Hg}^{2+}$  from water. **Journal of Hazardous Materials**, v. 196, p. 36-43, nov. 2011.

LEE, Y. R.; KIM, J.; AHN, W. S. Synthesis of metal-organic frameworks: A mini review. **Korean Journal of Chemical Engineering**, v. 30, n. 9, p. 1667-1680, set. 2013.

MÜNCHEN, S. et al. Jeans: a relação entre aspectos científicos, tecnológicos e sociais para o ensino de química. **Química Nova na Escola**, v. 37, n. 3, p. 172-179, agosto 2015.

PIZATO, E. et al. Caracterização de efluente têxtil e avaliação da capacidade de remoção de cor utilizando o fungo *Lasiodiplodia theobromae* MMPI. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, Rio de Janeiro, v. 22, n. 5, p. 1027-1035, oct. 2017.

SCHLESINGER, M. et al. Evaluation of synthetic methods for microporous metal-organic frameworks exemplified by the competitive formation of  $[\text{Cu}_2(\text{btc})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$  and  $[\text{Cu}_2(\text{btc})(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]$ . **Microporous Mesoporous Materials**, v. 132, p. 121-127, jul. 2010.

SEO, Y. K. et al. Microwave synthesis of hybrid inorganic-organic materials including porous  $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$  from Cu(II)-trimesate mixture. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 119, p. 331-337, mar. 2009.

SERNA, S. L. et al. Electrochemical behavior of  $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2]$  metal-organic framework: The effect of the method of synthesis. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 540, p. 113-120, nov. 2012.

SILVA, G. G. 2015. Métodos de síntese de estruturas metal-orgânicos, derivados de  $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_3]_n$  e derivados e aplicações para sensores eletroquímicos. Tese de Doutorado, Departamento de Química Fundamental/Universidade Federal de Pernambuco, Recife, Pernambuco, 185p. Disponível em: <<http://repositorio.ufpe.br/handle/123456789/15775>>. Acesso em: 11 de abr. 2019.

## ATIVIDADE ELETROCATALÍTICA DO GRAFENO DOPADO COM NITROGÊNIO NA REAÇÃO DE REDUÇÃO DO OXIGÊNIO PARA APLICAÇÃO EM CÉLULAS A COMBUSTÍVEL

### **Raquel Alves Corrêa Lima**

Universidade Federal do Amazonas,  
Departamento de Química  
Manaus – Amazonas

### **Raimundo Ribeiro Passos**

Universidade Federal do Amazonas,  
Departamento de Química  
Manaus – Amazonas

### **Leandro Aparecido Pocrifka**

Universidade Federal do Amazonas,  
Departamento de Química  
Manaus – Amazonas

### **Luiz Kleber Carvalho de Souza**

Universidade Federal do Amazonas,  
Departamento de Química  
Manaus – Amazonas

### **Alúcio José Cordeiro Pinto Júnior**

Universidade Federal do Amazonas,  
Departamento de Química  
Manaus – Amazonas

### **Vera Lúcia da Silva Marinho**

Instituto Federal de Educação, Ciência e  
Tecnologia do Amazonas  
Parintins – Amazonas

### **Consuelo Alves da Frota**

Universidade Federal do Amazonas,  
Departamento de Engenharia Civil  
Manaus – Amazonas

**RESUMO:** Células a combustível são dispositivos promissores para geração de energia elétrica de baixo impacto ambiental, todavia sua comercialização em larga escala é dificultada pelo preço proibitivo dos eletrocatalisadores utilizados na reação de redução do oxigênio (RRO). Portanto faz-se necessário o desenvolvimento de eletrocatalisadores de baixo custo eficientes para a RRO. O grafeno dopado com nitrogênio vem destacando-se como uma alternativa interessante por conta da elevada condutividade elétrica do grafeno e da criação de sítios ativos devido à dopagem. Objetivando contribuir para a construção de um entendimento sólido acerca da influência da dopagem com nitrogênio sobre a atividade eletrocatalítica do grafeno na RRO, foi realizada a dopagem do grafeno com nitrogênio por tratamento térmico, sua caracterização através de difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura e voltametria cíclica, e sua aplicação na eletrocatalise da RRO com um sistema de eletrodo de disco rotatório. A dopagem com nitrogênio melhorou a atividade do grafeno na RRO (com potencial de início maior que o da reação eletrocatalisada pelo grafeno puro, 0,905 e 0,815 V vs. ERH, respectivamente), e promoveu sua seletividade pela via de redução total direta do oxigênio. Portanto a dopagem com nitrogênio é uma alternativa viável para

o desenvolvimento de eletrocatalisadores livres de metal para a RRO em células a combustível e se espera estudos adicionais nesse tópico no futuro.

**PALAVRAS-CHAVE:** Grafeno dopado com nitrogênio, reação de redução do oxigênio, eletrocatálise.

## ELECTROCATALYTIC ACTIVITY OF NITROGEN-DOPED GRAPHENE IN THE OXYGEN REDUCTION REACTION FOR APPLICATION IN FUEL CELLS

**ABSTRACT:** Fuel cells are promising devices for low environmental impact electric energy generation, however its large-scale commercialization is greatly hindered by the prohibitive cost of the electrocatalysts used in the oxygen reduction reaction (ORR). Therefore the development of low cost efficient ORR electrocatalysts is of paramount importance. Nitrogen-doped graphene stands out as an interesting alternative because of the high electrical conductivity of graphene and the creation of active sites due to doping. Aiming to contribute to the construction of a solid understanding of the nitrogen doping influence on graphene ORR electrocatalytic activity, nitrogen doping of graphene by thermal treatment, its characterization by X-ray diffraction, scanning electronic microscopy and cyclic voltammetry, and its ORR electrocatalysis application with a rotating disk electrode system were carried out in this work. Nitrogen doping improved graphene activity in the RRO (with a higher onset potential than that of the electrocatalysed reaction with pure graphene, 0,905 and 0,815 V vs. ERH, respectively), and promoted its selectivity towards the direct complete reduction of oxygen. Thus nitrogen doping is a viable alternative for the development of metal-free electrocatalysts for ORR in fuel cells and further studies on this topic are expected in the future.

**KEYWORDS:** Nitrogen-doped graphene, oxygen reduction reaction, electrocatalysis.

## 1 | INTRODUÇÃO

O setor energético, devido à queima de combustíveis fósseis, é responsável por cerca de 2/3 das emissões globais de gases de efeito estufa (INTERNATIONAL ENERGY AGENCY, 2017), desta forma, sendo desejável a implementação de soluções energéticas mais sustentáveis. As células a combustível supridas com hidrogênio e oxigênio puros são promissoras nesse sentido, pois geram energia elétrica a partir de reações de oxirredução sem emissão de poluentes (CHANDRAN; GHOSH; RAMAPRABHU, 2018).

A reação de redução do oxigênio (RRO) tem cinética lenta e pode ocorrer através da redução total direta (Equação 1, meio alcalino) ou indireta (Equações 2 e 3, meio alcalino) da molécula de oxigênio (ZANG, 2008). A via direta é mais desejável para aplicação em células a combustível, pois além da maior eficiência energética, não há formação do intermediário reativo íon hidroperóxido (HIGGINS et al., 2016).



Eletrocatalisadores baseados em platina favorecem a via direta (LEHMANN et al., 2018) e são amplamente utilizados em células comerciais (STACY et al., 2017), contudo são responsáveis por cerca de 45% do seu custo de produção (CHANDRAN; GHOSH; RAMAPRABHU, 2018). Em decorrência disso um ramo atual das pesquisas relacionadas à eletrocatalise da RRO está voltado para o desenvolvimento de eletrocatalisadores não metálicos (STACY et al., 2017), especialmente derivados do grafeno (HIGGINS et al., 2016).

O grafeno é um material atraente por conta de sua estrutura conjugada de átomos de carbono hibridizados em  $sp^2$ , a qual lhe confere elevada área superficial, condutividade elétrica e estabilidade química (CASTRO NETO et al., 2009; WANG; SHI, 2015). No entanto tem sido reportado que a dopagem do grafeno com nitrogênio, elemento mais eletronegativo que o carbono, altera a distribuição de cargas no material e induz a formação de sítios ativos de alta eficiência na RRO, favorecendo a via de redução total direta (WEI et al., 2015; WU et al., 2018).

Como o desenvolvimento de eletrocatalisadores livres de metal pode ser considerado a “fronteira” das pesquisas em RRO (STACY et al., 2017), a compreensão acerca da atividade desses materiais está diretamente relacionada ao progresso em soluções energéticas mais sustentáveis, como as células a combustível.

Almejando contribuir para o entendimento da atividade do grafeno dopado com nitrogênio (N-grafeno) na RRO, uma amostra de grafeno foi dopada com nitrogênio por tratamento térmico, caracterizada por microscopia eletrônica de varredura, difração de raios X e voltametria cíclica, e teve sua atividade na RRO comparada à do grafeno puro com a técnica do eletrodo de disco rotatório. Esse trabalho discute a influência da dopagem com nitrogênio sobre a atividade do grafeno na eletrocatalise da RRO.

## 2 | MATERIAIS E MÉTODOS

A investigação experimental consistiu na dopagem do grafeno com nitrogênio, na sua caracterização morfológica, estrutural e eletroquímica, e na comparação de sua atividade eletrocatalítica na RRO à do grafeno puro (grafeno) e à do grafeno tratado termicamente (t-grafeno).

### 2.1 Síntese do Grafeno

O grafeno foi sintetizado por exfoliação do grafite em um moinho de bolas, um método eficiente e de alto rendimento (BERNHARDT et al., 2010; JEON et al., 2012;

ZHAO et al., 2010). Foi utilizado o moinho de bolas de alta energia *Spex 8000*, no qual foram misturados 3 g de flocos de grafite 99% puros com 3 bolas de aço inox de 3 cm de diâmetro durante 12 h a 1024 rpm. A amostra foi acondicionada em temperatura ambiente em um recipiente inerte seco.

## 2.2 Dopagem

O método de dopagem por tratamento térmico foi escolhido por ser simples e facilmente escalável (SOO et al., 2016). A ureia foi escolhida como precursor do dopante por ter elevado teor de nitrogênio, ser abundante e de baixo custo (ZIYIN et al., 2012). Conforme metodologia adaptada de Ziyin et al. (2012), 100 mg de grafeno foram dispersos em 200 ml de água ultrapura em um banho ultrassônico por 30 min. Então 500 mg de ureia foram adicionados à dispersão, que foi mantida em banho ultrassônico por mais 90 min. Após secagem em estufa a 55 °C, a mistura em pó obtida foi submetida a tratamento térmico em um forno tubular a 800 °C por 30 min, a 2 °C min<sup>-1</sup> e sob atmosfera de N<sub>2</sub>. Nessas mesmas condições, exceto a presença de ureia, foi preparado um branco do processo de dopagem, o t-grafeno.

## 2.3 Caracterização Morfológica e Estrutural

Análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e difração de raios X (DRX) foram realizadas para amostras do grafeno puro, do t-grafeno e do N-grafeno. As imagens de MEV foram registradas em um microscópio eletrônico de varredura modelo *VEGA3* da *Tescan*, com distância de trabalho média de 4 mm, intensidade do feixe de 25 kV, em escala de 5 µm. As análises de DRX foram realizadas em um difratômetro de raios X modelo *Empyrean* da *PANanalytical*, com o equipamento operando a 40 mV e 40 mA sob radiação Cu K $\alpha$  ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ), com padrão de silício como referência interna e na faixa de ângulo 2 $\theta$  de 5 a 50° a 0,02 ° s<sup>-1</sup>.

## 2.4 Caracterização Eletroquímica

Os eletrocatalisadores tiveram suas propriedades eletroquímicas avaliadas por voltametria cíclica com o auxílio de um potenciostato/galvanostato modelo *WaveDriver 10* da *PINE*. Foi utilizada uma célula eletroquímica de três eletrodos contendo 60 ml da solução eletrolítica de KOH 0,1 mol L<sup>-1</sup>. Uma folha de platina foi utilizada como contra-eletródo e, como eletródo de referência, um eletródo reversível de hidrogênio (ERH) preparado na solução eletrolítica de KOH 0,1 mol L<sup>-1</sup>. Seu potencial padrão de eletródo é -0,822 V e surge do equilíbrio entre as espécies H<sub>2</sub> e OH<sup>-</sup> (BAGOSTKY, 2006).

O eletródo de disco rotatório (EDR) de carbono vítreo foi polido com suspensões de alumina de diferentes granulometrias até a obtenção de um acabamento espelhado. Acoplado ao rotacionador modelo *MSR* da *PINE* invertido, 30 µL de uma dispersão aquosa na concentração de 1 mg mL<sup>-1</sup> do eletrocatalisador foram aplicados na

superfície do EDR, que foi rotacionado a 500 rpm até completa evaporação da água. O método de secagem rotacional (GARSANY; SINGER; SWIDER-LYONS, 2014) foi utilizado para garantir um recobrimento homogêneo do disco.

A solução eletrolítica foi purgada por 30 min com N<sub>2</sub> antes de cada medida e os voltamogramas cíclicos foram obtidos dentro da faixa de potencial de 0 a 1,2 V vs. ERH a 100 mV s<sup>-1</sup>. Os valores registrados de corrente foram normalizados pela área geométrica do disco (0,1964 cm<sup>2</sup>).

## 2.5 Testes de Rro

A atividade dos eletrocatalisadores na RRO foi avaliada por voltametria linear hidrodinâmica com EDR. Antes de cada medida a solução eletrolítica foi saturada com O<sub>2</sub> por 30 min. Os voltamogramas foram registrados na faixa de potencial de 1,2 V a 0 V vs. ERH (sentido catódico) a 10 mV s<sup>-1</sup>, em diferentes velocidades de rotação do EDR (2500, 1600, 900, 625 e 400 rpm).

As mesmas medidas foram conduzidas em eletrólito saturado com N<sub>2</sub> para correção da corrente de fundo nas curvas de RRO (GARSANY et al., 2014). A contribuição da queda ôhmica nas curvas foi corrigida (GARSANY et al., 2014) a partir dos valores de resistência elétrica registrados no ponto inicial da região de altas frequências do espectro de impedância eletroquímica de cada eletrocatalisador.

Esses espectros foram obtidos com o auxílio de um potenciostato/galvanostato AUTOLAB modelo PGSTAT302N da Metrohm em potencial de circuito aberto, na faixa de frequência de 10 mHz a 100 kHz e com perturbação potencial de 25 mV. Os valores de resistência elétrica foram de 36,33, 34,17 e 36,38 Ω, para o grafeno, o t-grafeno e o N-grafeno, respectivamente.

O número de transferência eletrônica (*n*) dos eletrocatalisadores na RRO foi determinado a partir da equação de Koutecký-Levich (Equação 4), que descreve os componentes cinético (*I<sub>k</sub>*) e difusional (*I<sub>d</sub>*) da corrente registrada no EDR (*I*). Nesta, *F* é a constante de Faraday (96.485 C mol<sup>-1</sup>), *A* é a área do EDR (0,1964 cm<sup>2</sup>), *D<sub>O</sub>* é o coeficiente de difusão do O<sub>2</sub> no eletrólito (1,9x10<sup>-5</sup> cm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>), *ν* é a viscosidade cinemática do eletrólito (0,01 cm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup> em KOH 0,1 mol L<sup>-1</sup>), *C<sub>O</sub>* é a concentração de O<sub>2</sub> no seio da solução (1,2x10<sup>-6</sup> mol cm<sup>-3</sup>) e 0,2 é uma constante de conversão usada quando a velocidade de rotação (*ω*) é expressa em rpm (ZIYIN et al., 2012).

$$\frac{1}{I} = \frac{1}{I_k} + \frac{1}{I_d} = \frac{1}{I_k} + \frac{1}{B \times \omega^{1/2}} \quad (4)$$

$$B = 0,2 \times n \times F \times A \times D_o^{2/3} \times \nu^{-1/6} \times C_o \quad (5)$$

## 3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

A morfologia dos eletrocatalisadores foi investigada através de microscopia

eletrônica de varredura (MEV). O aspecto morfológico predominante da amostra de grafeno foi de agregados micrométricos de formato globular (Figura 1A). Conforme explicado por Geim e Novoselov (2007), cristais bidimensionais extraídos são estabilizados através de suaves deformações tridimensionais.

O tratamento térmico promoveu a reorganização morfológica do grafeno em agregados globulares irregulares maiores que os observados para o grafeno (Figura 1B e C). A dopagem com nitrogênio, em especial, promoveu a exfoliação desses microagregados em estruturas folhosas defeituosas (Figura 1C). A formação de defeitos morfológicos pode ser atribuída à evolução de gases devido à decomposição térmica da ureia e ao consequente processo de inserção de átomos de nitrogênio na estrutura do grafeno, conforme explicado por Li et al. (2018).

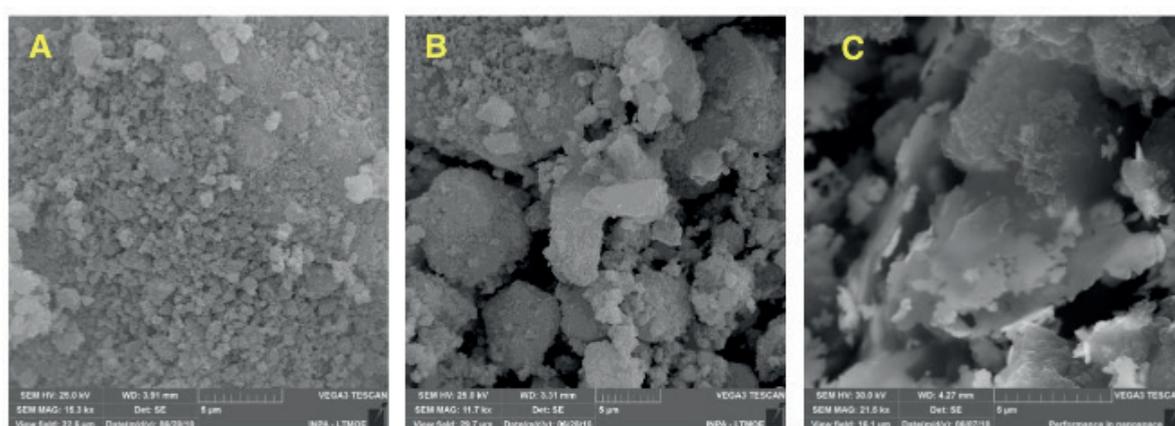


Figura 1 – Imagens de MEV com escala de 5 µm dos eletrocatalisadores (A) grafeno, (B) t-grafeno e (C) N-grafeno

A estrutura cristalina dos eletrocatalisadores foi estudada através da técnica de difração de raios X (DRX). O valor da distância interplanar (Tabela 1) nesses materiais foi estimado a partir do ângulo de difração relacionado ao plano (002) através da equação de Bragg (Equação 6), onde  $\lambda$  é o comprimento de onda do raio X,  $d$  é a distância interplanar das camadas atômicas e  $\theta$  é o ângulo de difração (DINNEBIER; BILLINGE, 2008).

$$\lambda = 2 \times d \times \sin \theta \quad (6)$$

A estrutura cristalina dos eletrocatalisadores é semelhante à do grafite hexagonal, uma vez que os picos de difração característicos dos planos cristalográficos (002) e (101) do grafite foram observados em seus padrões de DRX (Figura 2). O tratamento térmico exerceu um efeito de restauração parcial da estrutura gráfitica do grafeno, pois os picos de difração referentes ao plano (002) das amostras t-grafeno e N-grafeno foram deslocados para valores maiores de ângulo  $2\theta$  (Tabela 1).

O processo de dopagem substitucional introduz defeitos na estrutura do grafeno (LI et al., 2018), os quais podem resultar no maior distanciamento dos planos

cristalográficos do material, conforme observado para o N-grafeno em relação ao t-grafeno (Tabela 1). As modificações na estrutura cristalina do grafeno induzidas pelos processos de tratamento térmico e de dopagem relacionam-se às mudanças morfológicas reveladas na Figura 1A-C.

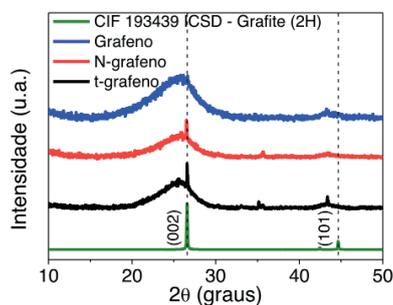


Figura 2 – Padrão de difração de raios X dos eletrocatalisadores

Eletrocatalisador	2θ (°)	d (nm)	$E_{\text{início}}$ (V vs. ERH)	$j_{\text{difusional}}$ (mA cm <sup>-2</sup> )	$n$ (0,05 V vs. ERH) (0,6 V vs. ERH)
Grafeno	25,54	0,38	0,815	-4,302	3,37 <sup>a</sup> 1,78 <sup>b</sup>
t-grafeno	25,64	0,31	0,854	-3,288	3,36 <sup>a</sup> 2,07 <sup>b</sup>
N-grafeno	25,59	0,38	0,905	-4,252	3,91 <sup>a</sup> 2,82 <sup>b</sup>

<sup>a</sup>Em  $E = 0,05$  V vs. ERH, <sup>b</sup>em  $E = 0,6$  V vs. ERH

Tabela 1 – Valores de ângulo 2θ da difração mais intensa, distância interplanar, potencial de início da RRO, densidade de corrente difusional e número de transferência eletrônica na RRO dos eletrocatalisadores

A avaliação eletroquímica dos eletrocatalisadores foi feita por meio de voltametria cíclica. O perfil voltamétrico semi-retangular dos materiais indica propriedades capacitivas relacionadas à formação da dupla camada elétrica (Figura 3A-C). O desvio do formato retangular entre 0 e 0,9 V vs. ERH (Figura 3A-C), em especial para o t-grafeno e o N-grafeno, pode estar relacionado à adsorção reversível de íons hidroxila à superfície do eletrocatalisador, conforme explicado por Wan et al. (2015).

No entanto a resposta de corrente do N-grafeno é aproximadamente o dobro da observada para os materiais não dopados (Figura 3A-C). Seu caráter pseudocapacitivo pode estar relacionado aos pares redox reversíveis dos grupos funcionais formados em sua superfície devido ao processo de dopagem (WAN et al., 2015).

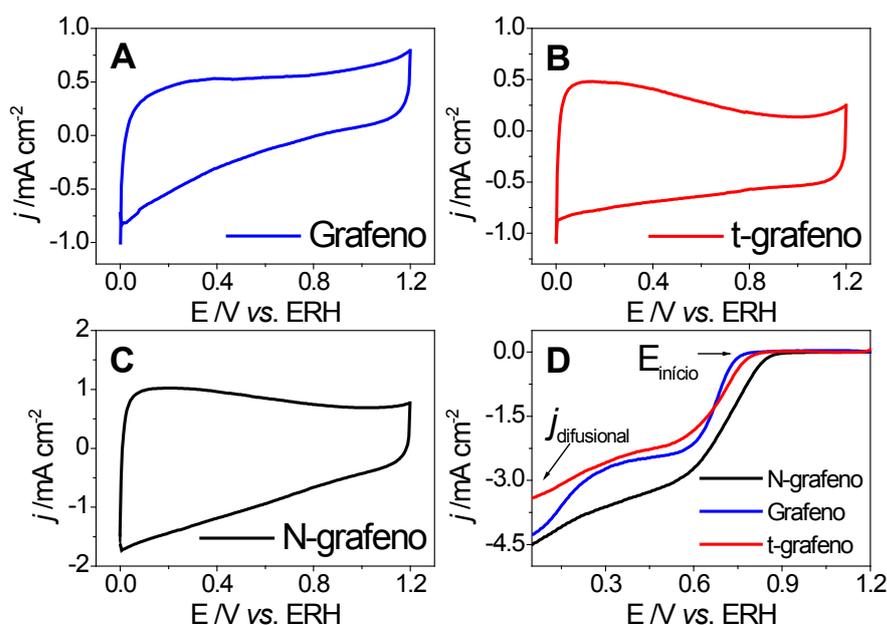


Figura 3 – Voltamogramas cíclicos registrados em solução aquosa de KOH 0,1 mol L<sup>-1</sup> saturada com N<sub>2</sub> a 100 mV s<sup>-1</sup> para os eletrocatalisadores (A) grafeno, (B) t-grafeno e (C) N-grafeno; (D) curvas de RRO dos eletrocatalisadores registradas no sentido catódico em solução aquosa de KOH 0,1 mol L<sup>-1</sup> saturada com O<sub>2</sub> a 10 mV s<sup>-1</sup> e a 1600 rpm

A atividade dos eletrocatalisadores na RRO foi avaliada com um sistema de EDR. A dopagem com nitrogênio favoreceu a atividade eletrocatalítica do grafeno na RRO, conforme observado pelo maior potencial de início ( $E_{\text{início}}$ ) da reação em relação aos materiais não dopados (Tabela 1 e Figura 3D). Esse favorecimento decorre da criação de sítios ativos eficientes na RRO pela dopagem (WANG; SHI, 2015), uma vez que o  $E_{\text{início}}$  é maior para o N-grafeno que para o t-grafeno (Tabela 1). Vale ressaltar que o tratamento em temperatura elevada também tem influência sobre o N-grafeno, entretanto, o efeito da dopagem é bem evidente.

Além da dopagem, o tratamento térmico exerceu em efeito positivo sobre a atividade eletrocatalítica do grafeno na RRO, que teve  $E_{\text{início}}$  mais positivo do que quando o grafeno não tratado foi utilizado (Tabela 1 e Figura 3D). A reorganização morfológica induzida pelo tratamento térmico (Figura 1A-C) pode ter gerado defeitos na estrutura do grafeno, os quais são reportados com sítios ativos para a RRO (LEHMANN et al., 2018; WANG; SHI, 2015).

A seletividade dos eletrocatalisadores na RRO foi avaliada através do número de transferência eletrônica ( $n$ ) estimado a partir da equação de Koutecký-Levich (Equação 4). Curvas de RRO em diferentes velocidades de rotação do EDR foram registradas para os eletrocatalisadores (Figura 4A-C), sendo observado o aumento da densidade de corrente difusional ( $j_{\text{difusional}}$ ) com o aumento da velocidade de rotação. A partir dos dados dessas curvas, gráficos de Koutecký-Levich (Figura 4D) foram construídos nos valores de potencial que delimitam a região de controle difusional, 0,05 e 0,6 V vs. ERH.

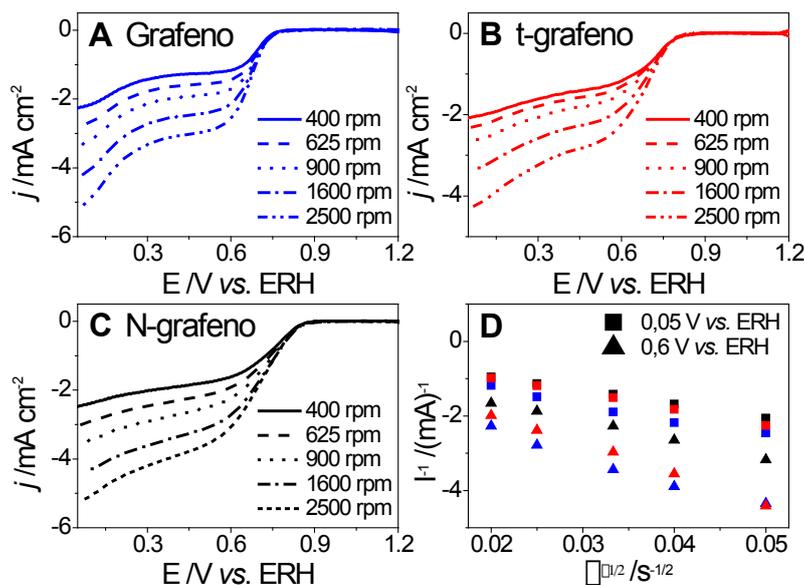


Figura 4 – Curvas de RRO registradas no sentido catódico em solução aquosa de KOH 0,1 mol L<sup>-1</sup> saturada com O<sub>2</sub> a 10 mV s<sup>-1</sup> em diferentes velocidades de rotação para o (A) grafeno, (B) t-grafeno e (C) N-grafeno; (D) gráfico de Koutecký-Levich dos eletrocatalisadores

A dopagem com nitrogênio favoreceu a seletividade do grafeno predominantemente pela via de redução total direta da RRO (Tabela 1), com  $n$  de aproximadamente 4 em 0,05 V vs. ERH. Já o grafeno e o t-grafeno apresentaram seletividade pela via de redução total indireta da RRO (Tabela 1), a qual procede através de duas etapas que envolvem dois elétrons cada uma (Equações 2 e 3).

Portanto o favorecimento da atividade do grafeno na RRO decorre da criação de sítios ativos através da dopagem com nitrogênio e não simplesmente do processo de tratamento térmico, uma vez que os valores de  $E_{\text{início}}$  e de  $n$  foram diferentes para o N-grafeno e o t-grafeno. Valores parecidos de  $j_{\text{difusional}}$  foram registrados para os três materiais (Tabela 1), já que a  $j_{\text{difusional}}$  depende de  $n$  (DAEMS et al., 2014) e todos os eletrocatalisadores promoveram a via de redução total da RRO, direta ou indiretamente.

#### 4 | CONCLUSÕES

A dopagem com nitrogênio melhora a atividade eletrocatalítica do grafeno na RRO, favorece sua seletividade pela via de redução total direta e promove sua reorganização morfológica e estrutural. Portanto um eletrocatalisador ativo na RRO pode ser preparado por uma técnica simples e facilmente escalável como o tratamento térmico e a partir de elementos abundantes na natureza, como o carbono e o nitrogênio. Para avançar na pesquisa de eletrocatalisadores livres de metal para aplicação em células a combustível, o estudo sistemático da influência das condições

de dopagem sobre a atividade do N-grafeno na RRO pode levar à otimização deste eletrocatalisador, sendo este um tema para trabalhos futuros.

## 5 | AGRADECIMENTOS

Ao CNPq, à CAPES e à FAPEAM, pelo aporte financeiro. À Universidade Federal do Amazonas (UFAM) e ao Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia (INPA). Ao Laboratório de Eletroquímica e Energia (LEEN – UFAM), ao Laboratório de Pesquisa e Ensaio em Combustíveis (LAPEC – UFAM), ao Laboratório de Solos do Grupo de Geotecnia (GEOTEC – UFAM), ao Laboratório Temático de Microscopia Óptica e Eletrônica (LTMOE – INPA) e ao Laboratório de Materiais (LABMAT – UFAM).

## REFERÊNCIAS

BAGOTSKY, V. S. **Fundamentals of electrochemistry**. Hoboken: John Wiley & Sons, 2006.

BERNHARDT, F. et al. **Solvent-free and time-efficient Suzuki–Miyaura reaction in a ball mill: the solid reagent system  $KF-Al_2O_3$  under inspection**. *Beilstein Journal Of Organic Chemistry*, [S.l.], v. 6, n. 7, p.1-9, 2010.

CASTRO NETO, A. H. et al. **The electronic properties of graphene**. *Reviews of Modern Physics*, [S.l.], v. 81, n. 1, p. 109-162, 2009.

CHANDRAN, P.; GHOSH, A.; RAMAPRABHU, S. **High-performance Platinum-free oxygen reduction reaction and hydrogen oxidation reaction catalyst in polymer electrolyte membrane fuel cell**. *Scientific Reports*, [S.l.], v. 8, n. 1, p. 1-11, 2018.

DAEMS, N. et al. **Metal-free doped carbon materials as electrocatalysts for the oxygen reduction reaction**. *Journal of Materials Chemistry A*, [S.l.], v. 2, n. 12, p. 4085-4110, 2014.

DINNEBIER, R. E.; BILLINGE, S. J. L. **Powder diffraction: theory and practice**. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2008.

GARSANY, Y. et al. **Analytical procedure for accurate comparison of rotating disk electrode results for the oxygen reduction activity of Pt/C**. *Journal of The Electrochemical Society*, [S.l.], v. 161, n. 5, p. 628-640, 2014.

GEIM, A. K.; NOVOSELOV, K. S. **The rise of graphene**. *Nature Materials*, [S.l.], v. 6, p. 183, 2007.

HIGGINS, D. et al. **The application of graphene and its composites in oxygen reduction electrocatalysis: a perspective and review of recent progress**. *Energy & Environmental Science*, [S.l.], v. 9, n. 2, p. 357-390, 2016.

INTERNATIONAL ENERGY AGENCY. **CO<sub>2</sub> emissions from fuel combustion: Highlights**. Paris: International Energy Agency, 2017. Disponível em: <<https://www.iea.org/publications/freepublications/publication/CO2EmissionsfromFuelCombustionHighlights2017.pdf>>. Acesso em: 14 abr. 2019. Todos os direitos reservados.

JEON, I. et al. **Large-scale production of edge-selectively functionalized graphene nanoplatelets via ball-milling and their use as metal-free electrocatalysts for oxygen reduction reaction**. *J. Am. Chem. Soc.*, [S.l.], v. 135, n. 4, p. 1386–1393, 2012.

LEHMANN, K. et al. **High electrocatalytic activity of metal-free and non-doped hierarchical carbon nanowalls towards oxygen reduction reaction.** *Electrochimica Acta*, [S.l.], v. 269, p.657-667, 2018.

LI, S. et al. **An all-in-one material with excellent electrical double-layer capacitance and pseudocapacitance performances for supercapacitor.** *Applied Surface Science*, [S.l.], v. 453, p.63-72, 2018.

SOO, L. et al. **Effect of nitrogen precursors on the electrochemical performance of nitrogen-doped reduced graphene oxide towards oxygen reduction reaction.** *Journal Of Alloys And Compounds*, [S.l.], v. 677, p.112-120, 2016.

STACY, J. et al. **The recent progress and future of oxygen reduction reaction catalysis: A review.** *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, [S.l.], v. 69, p. 401-414, 2017.

WAN, K. et al. **pH effect on electrochemistry of nitrogen-doped carbon catalyst for oxygen reduction reaction.** *Acs Catalysis*, [S.l.], v. 5, n. 7, p.4325-4332, 2015.

WANG, X.; SHI, G. **An introduction to the chemistry of graphene.** *Physical Chemistry Chemical Physics*, [S.l.], v. 17, n. 43, p. 28484-28504, 2015.

WEI, Q. et al. **Nitrogen-doped carbon nanotube and graphene materials for oxygen reduction reactions.** *Catalysts*, [S.l.], v. 5, n. 3, p. 1574-1602, 2015.

WU, Z. et al. **Recent progress in nitrogen-doped metal-free electrocatalysts for oxygen reduction reaction.** *Catalysts*, [S.l.], v. 8, n. 5, p. 1-17, 2018.

ZANG, J. **PEM fuel cells electrocatalysts and catalysts layers: Fundamentals and applications.** Vancouver: Springer, 2008.

ZHAO, W. et al. **Preparation of graphene by exfoliation of graphite using wet ball milling.** *Journal Of Materials Chemistry*, [S.l.], v. 20, n. 28, p. 5817-5819, 2010.

ZIYIN, L. et al. **Facile synthesis of nitrogen-doped graphene via pyrolysis of graphene oxide and urea, and its electrocatalytic activity toward the oxygen-reduction Reaction.** *Advanced Energy Materials*, [S.l.], v. 2, n. 7, p. 884-888, 2012.

## AVALIAÇÃO DA TOXICIDADE *IN VIVO* DO ALCALOIDE APORFÍNICO GUATTERIOPSISCINA DE *Guatteria friesiana*

### **Valéria Lima Silva Veras**

Universidade Federal do Piauí, Programa de Pós-Graduação em Biotecnologia pela Rede Nordeste de Biotecnologia – RENORBIO, Teresina – PI.

### **Chistiane Mendes Feitosa**

Universidade Federal do Piauí, Programa de pós-graduação em Química, Teresina – PI.

### **Ronaldo dos Santos Sousa Junior**

Universidade Federal do Piauí, Programa de pós-graduação em Química, Teresina – PI.

### **Emmanuel Vilaça Costa**

Universidade Federal do Amazonas, Programa de pós-graduação em Química, Manaus – AM

### **Hercilia Maria Lins Rolim**

Universidade Federal do Piauí, Programa de pós-graduação em Ciências Farmacêuticas, Teresina – PI.

### **Felipe Cardoso de Brito**

Instituto Federal do Piauí, Campus Uruçui-PI

**RESUMO:** O objetivo deste estudo foi avaliar os efeitos toxicológicos do alcaloide guatteriopsiscina em camundongos, direcionado para o tratamento da doença de Alzheimer. Para isso, camundongos machos *Swiss* foram tratados com guatteriopsiscina em três doses diferentes (0,1; 1,0 e 5,0 mg.Kg<sup>-1</sup>) e realizados ensaios *ex vivo* para atividade inibitória da enzima acetilcolinesterase no cerebelo, córtex frontal e hipocampo, além

da avaliação toxicológica em parâmetros histológicos do fígado e hematológicos. Os resultados apontaram que a guatteriopsiscina na dose de 5,0 mg.Kg<sup>-1</sup> foi capaz de inibir a atividade da acetilcolinesterase no córtex frontal e no hipocampo e não apresentou efeitos tóxicos agudos. Com isso, a guatteriopsiscina mostrou-se como substância promissora para sua aplicação na terapêutica da doença de Alzheimer.

**PALAVRAS-CHAVE:** Acetilcolinesterase, toxicidade, doença de Alzheimer.

### EVALUATION OF *IN VIVO* TOXICITY OF THE APORFINAL ALCALOID GUATTERIOPSISCINE OF GUATTERIA FRIESIANA

**ABSTRACT:** The objective of this study was to evaluate the toxicological effects of the alkaloid guatteriopsiscine in mice, directed towards the treatment of Alzheimer's disease. For this, *Swiss* male mice were treated with guatteriopsiscine in three different doses (0.1, 1.0 and 5.0 mg.Kg<sup>-1</sup>) and performed *ex vivo* assays for acetylcholinesterase enzyme inhibitory activity in the cerebellum, frontal cortex and hippocampus, besides the toxicological evaluation in histological parameters of the liver and haematological. The results showed that

guatterioptionscine at the dose of 5.0 mg.kg<sup>-1</sup> was able to inhibit acetylcholinesterase activity in the frontal cortex and hippocampus and did not present acute toxic effects. Thus, guatterioptionscine proved to be a promising substance for its application in the treatment of Alzheimer's disease.

**KEYWORDS:** Acetylcholinesterase, toxicity, Alzheimer's disease.

## 1 | INTRODUÇÃO

A doença de Alzheimer (DA) é uma desordem neurodegenerativa na qual ocorre perda de memória e aprendizado, seguida por déficits cognitivos e distúrbios comportamentais que, progressivamente, tornam-se mais severos (DASTMALCHI, 2007). É o tipo mais frequente de demência, correspondendo a aproximadamente 70% dos casos e afeta, principalmente, a população geriátrica (SPIRES-JONES E HYMAN, 2014). Os processos neuropatológicos envolvidos na DA incluem acumulação de peptídeo  $\beta$ -amiloide ( $\beta$ A) na forma de placas extracelulares, depósitos intracelulares de proteína tau, perda neuronal (SELKOE, 1991) e perda sináptica (MASLIAH et al., 2001).

A perda neuronal que ocorre na DA resulta em déficit na neurotransmissão colinérgica, serotoninérgica, dopaminérgica e noradrenérgica (KARRAN; MERCKEN; STROOPER, 2011). Isso ocorre devido à atrofia nos núcleos densos de neurônios colinérgicos, os quais são produtores da colina acetiltransferase (CAT), enzima que catalisa a reação de síntese da acetilcolina (ACh) a partir da colina e da acetil-coenzima A. Assim, com esses núcleos reduzidos, ocorre redução da produção de CAT e, conseqüentemente, ocorre também redução de ACh nas sinapses nervosas (CRAIG; HONG; MCDONALD, 2011). Esse parece ser o principal mecanismo que desencadeia os sintomas da DA uma vez que os neurônios colinérgicos possuem papel fundamental nas funções cognitivas (GUILLEM et al., 2011). Além disso, uma parte da ACh produzida é hidrolisada pela enzima acetilcolinesterase (AChE), por isso a farmacoterapia de primeira linha no tratamento da DA é o uso de substâncias inibidoras da enzima AChE (BALLONE, 2001).

Em um *screening* fitoquímico realizado com substâncias para verificação da atividade anticolinesterásica *in vitro*, a guatterioptionscina foi a que apresentou o melhor resultado, sendo este superior ao da substância padrão, a rivastigmina, um dos medicamentos mais utilizados no tratamento da DA (FEITOSA et al., 2015a). A guatterioptionscina é um alcaloide dehidroaporfínico (LÚCIO et al., 2014) que pode ser isolado das folhas ou do caule da espécie vegetal *Guatteria friesiana* (W.A. Rodrigues) Erkens & Maas (COSTA, 2009), uma árvore conhecida popularmente como “envireira” e “envira” e encontrada na Região Amazônica (MAAS; LOBÃO E RAINER, 2015).

Entretanto, a guatterioptionscina é uma substância que ainda não possui aplicação clínica visto que fora descrita pela primeira vez por Costa (2009) e apenas dois estudos relatam atividades biológicas para esta substância. Um dos estudos é o de Costa et

al. (2013), que mostraram que este alcaloide não possui atividade citotóxica e o outro é o de Feitosa et al. (2015a), que mostraram a potente atividade anticolinesterásica da guatterriopsiscina. Portanto, é de fundamental importância estudar os efeitos de novos inibidores da AChE de origem vegetal, em sistemas biológicos, uma vez que o composto mais eficaz no tratamento da DA e que apresenta menos efeitos colaterais é a galantamina, um alcaloide inibidor da AChE isolado a partir de plantas da família Amaryllidaceae. Nesse contexto, o objetivo deste estudo foi avaliar os efeitos toxicológicos da guatterriopsiscina em camundongos.

## 2 | MATERIAIS E MÉTODOS

### 2.1 Material vegetal

As folhas de *G. friesiana* foram coletadas em Janeiro de 2005, na Fazenda Experimental da Universidade Federal do Amazonas (UFAM), localizada no Km 38 da BR-174, na cidade de Manaus, Amazonas, Brasil. A identificação do material botânico foi feita pelo taxonomista Dr. Antônio Carlos Weber, do Instituto de Ciências Biológicas da UFAM, e a exsicata foi depositada no herbário da UFAM sob o número de registro 7341.

### 2.2 Extração e isolamento do alcaloide guatterriopsiscina

A guatterriopsiscina utilizada neste estudo foi obtida a partir das folhas de *Guatteria friesiana*. O isolamento e a identificação foram descritos por Costa et al. (2013).

### 2.3 Químicos

Iodeto de acetilcolina e ácido 5,5'-ditiobis-2-nitrobenzoico foram adquiridos da Sigma–Aldrich Chemical Co. (St. Louis, MO, USA). Os sais para preparo dos tampões foram adquiridos da Merck (Darmstadt, Germany). Todos os outros químicos e solventes orgânicos utilizados foram de grau analítico.

### 2.4 Animais

Foram utilizados camundongos heterogênicos machos albinos (*Mus musculus*) variedade *Swiss*, com 3 meses de idade, com peso variando entre 25 e 40g, provenientes do Biotério Central do Centro de Ciências Agrárias da Universidade Federal do Piauí. Durante todos os experimentos, os animais foram aclimatados a  $25 \pm 2$  °C, com ciclo claro/escuro alternado de 12 horas (7:00 a.m./7:00 p.m.), com livre acesso a água e comida. Todos os experimentos foram realizados de modo a minimizar os sofrimentos e a reduzir o número de animais utilizados. O projeto desta pesquisa foi aprovado pelo Comitê de Ética em Experimentação Animal da Universidade Federal do Piauí, sob o número 005/15.

## 2.5 Procedimentos experimentais

Camundongos (n=30) foram distribuídos, randomicamente, em seis grupos de cinco animais cada, assim distribuídos: solução salina 0,9% (controle negativo); DMSO 20% (veículo); guatterioipsiscina 0,1 mg.Kg<sup>-1</sup>; guatterioipsiscina 1,0 mg.Kg<sup>-1</sup>; guatterioipsiscina 5,0 mg.Kg<sup>-1</sup> e rivastigmina 2,0 mg.Kg<sup>-1</sup>. A guatterioipsiscina foi dissolvida em dimetilsulfóxido (DMSO) e solução salina 0,9% até se obter uma concentração final de 20% para o DMSO para poder ser administrada nos animais, o grupo rivastigmina constituiu o controle positivo para verificação da atividade anticolinesterásica. Os animais foram tratados com solução salina, DMSO e guatterioipsiscina por via intraperitoneal (i.p.) e com rivastigmina por via oral (v.o), 60 minutos antes da realização da eutanásia.

## 2.6 Análise da atividade inibitória da AChE

Os animais foram tratados conforme o procedimento experimental e, 60 minutos depois, foram eutanasiados com injeção de pentobarbital sódico (i.p. na dose de 150 mg.kg<sup>-1</sup>) após anestesia prévia com cloridrato de cetamina (i.m na dose de 50 mg.kg<sup>-1</sup>). Foi, então, realizado procedimento cirúrgico para remoção do cérebro e dissecação das seguintes áreas cerebrais dos camundongos: hipocampo, córtex frontal e cerebelo. Essas áreas cerebrais foram homogeneizadas em tampão fosfato de sódio (pH 7,4; 50 mmol/L) para se obter homogenatos na concentração de 20 mg de tecido cerebral por mL de tampão.

Para verificação da atividade da enzima AChE, foi utilizado o método proposto por Ellman et al. (1961) com mínimas modificações. Uma alíquota dos homogenatos foi adicionada a uma cubeta contendo água destilada, tampão fosfato de sódio (pH 8,0; 0,1 mol/L) e o reagente ácido 5,5'-ditiobis-2-nitrobenzoico (DTNB); a absorbância foi zerada. Após isso, foi adicionado à cubeta o substrato iodeto de acetilcolina (ATCI) e a variação da absorbância foi registrada durante 3 minutos, com intervalos de 1 minuto, a 412 nm (Espectrofotômetro Biospectro SP-220). A atividade da AChE foi calculada de acordo com a razão de acetilcolina hidrolizada, segundo a equação (ELLMAN et al., 1961):

$$R = 5,74 (10^{-4}) \Delta A / C_0$$

Onde: R = razão, em mols, de acetilcolina hidrolizada por minuto por grama de tecido;  $\Delta A$  = variação da absorbância por minuto;  $C_0$  = concentração do tecido em mg/mL.

## 2.7 Avaliação dos efeitos da guatterioipsiscina em parâmetros hematológicos

O tratamento no qual foi submetido os animais, foi conforme o procedimento experimental e, 60 minutos após os tratamentos, foi feita a coleta de sangue por rompimento do plexo retro-orbital com auxílio de capilar de vidro (WAYNFORTH, 1980).

Os seguintes parâmetros hematológicos: hemácias, hemoglobina, hematócrito, volume globular médio (VGM), concentração de hemoglobina globular média (CHGM), plaquetas e leucócitos foram determinados por meio do analisador de células hematológicas SDH 3 VET com sistemas comerciais da Labtest®. A contagem diferencial de leucócitos foi realizada em extensões coradas utilizando o Kit Pantótico Rápido da Laborclin®. Em cada ensaio, 100 células foram analisadas e contadas (MALONE, 1977; AL-HABORI et al., 2002).

## 2.8 Análises histopatológicas dos fígados dos camundongos

Os animais foram tratados conforme o procedimento experimental e, 60 minutos depois, foram eutanasiados com injeção de pentobarbital sódico (i.p. na dose de 150 mg.kg<sup>-1</sup>) após anestesia prévia com cloridrato de cetamina (i.m na dose de 50 mg.kg<sup>-1</sup>).

A partir disso, foi realizado procedimento cirúrgico para remoção dos fígados. Estes foram mantidos em recipientes com formol tamponado 10% (pH 7,4) durante 24h e, logo em seguida, o formol utilizado foi removido e os fígados dos animais foram acondicionados em recipientes com álcool 70% durante 72h. Foram, então, preparadas lâminas histológicas com os tecidos hepáticos e coradas com hematoxilina e eosina, para observação em microscópio óptico.

## 2.9 Análises estatísticas

Os resultados foram apresentados como média ± desvio padrão (D.P). A análise estatística necessária para os testes, foi realizada utilizando *one way* ANOVA, seguida pelo teste *Student-Newman-Keuls* como *post hoc* teste. Os resultados foram considerados estatisticamente significativos quando  $p < 0,05$ . As análises foram realizadas utilizando o programa *GraphPad Prism* 5.01 (San Diego, CA, USA).

# 3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

## 3.1 Análise da atividade anticolinesterásica ex vivo da guatterioipsiscina

O tratamento para a DA é sintomático e consiste na tentativa de restauração da função colinérgica. Inibidores da acetilcolinesterase (AChE) são amplamente usados baseados na hipótese colinérgica. Os inibidores da AChE comercializados como medicamentos como fisostigmina (Synapton®), rivastigmina (Exelon®), donepezil (Eranz®) e galantamina (Reminyl®), alteram a função colinérgica central ao inibir a

enzima AChE, aumentando, assim, a quantidade de acetilcolina nas sinapses. Desde a introdução desses medicamentos na prática clínica, os inibidores da AChE constituem o tratamento sintomático de escolha para a doença de Alzheimer (SERENIKI E VITAL, 2008).

Entretanto, esses inibidores comercializados geralmente apresentam alguns efeitos indesejáveis. A rivastigmina, por exemplo, apresenta muitos efeitos colaterais relacionados ao trato gastrointestinal; a fisostigmina é moderadamente eficaz e o medicamento que causa menos efeitos prejudiciais e é considerado o mais eficaz é a galantamina, um alcaloide isolado primeiramente da espécie vegetal *Galanthus woronowi* (Amaryllidaceae) que é um inibidor competitivo da AChE de longa duração e é bastante seletivo (FEITOSA et al., 2015b).

Outros alcaloides vegetais que foram estudados e apresentam resultados promissores como inibidores da AChE são a huperzina A e huperzina B, que podem ser isolados de espécies do gênero *Lycopodium* e de outras espécies também (HALL-DORSDOTTIR; JAROSZEWSKI; OLAFSDOTTIR, 2010).

Diante disso, este estudo relata pela primeira vez a atividade anticolinesterásica *ex vivo* da guatterriopsiscina, além da toxicidade aguda em parâmetros hematológicos e hepáticos, que foram verificadas a partir das técnicas utilizadas, direcionadas para aplicação desse alcaloide na terapêutica da doença de Alzheimer.

A Figura 1 mostra os resultados de inibição da AChE nos córtices frontais (Figura 1A), hipocampos (Figura 1B) e cerebelos (Figura 1C) de camundongos tratados com guatterriopsiscina, rivastigmina, solução salina e DMSO 20%. As médias apresentadas foram: 30,03; 17,58; 22,68; 27,04; 27,0 e 28,34 para o cerebelo; 20,10; 19,56; 40,60; 22,18; 2,62 e 27,56 para o córtex frontal e 27,36; 31,02; 9,48; 35,60; 12,18 e 16,42 para o hipocampo. Essas médias são para os grupos controle negativo; veículo; GUA 0,1; GUA 1,0; GUA 5,0 e rivastigmina, respectivamente.

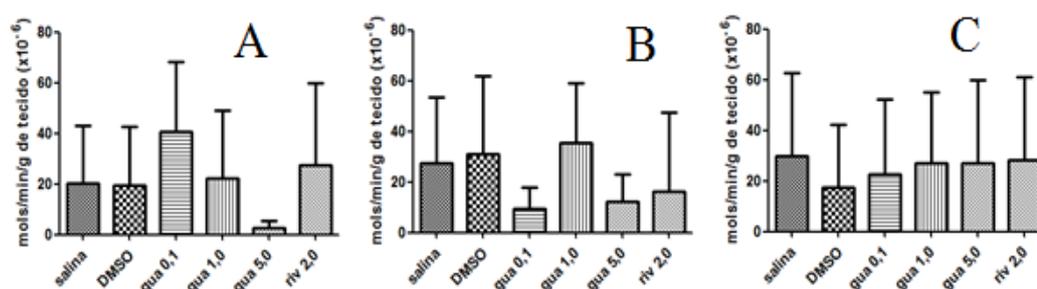


Figura 1 – Inibição da enzima acetilcolinesterase no córtex frontal (A), hipocampo (B) e cerebelo (C), em camundongos Swiss.

Os valores representam a média  $\pm$  D.P das velocidades de formação de tiocolina em mols/min/g de tecido, n=5 camundongos por grupo, (ANOVA seguida de *Student-Newman-Keuls* como *post hoc* teste;  $p < 0,05$ ). Gua: guatterriopsiscina; Riv: rivastigmina.

Não houve diferença estatística ( $p < 0,05$ ) entre os grupos para as três áreas cerebrais investigadas: cerebelo, córtex frontal e hipocampo. Mas, observou-se que,

no córtex frontal, o grupo tratado com guatterriopsiscina na dose de 5,0 mg.Kg<sup>-1</sup>, apresentou velocidade de produção de tiocolina bastante inferior a do grupo controle positivo. Já no hipocampo, os grupos tratados com guatterriopsiscina nas doses de 0,1 e 5,0 mg.Kg<sup>-1</sup>, apresentaram velocidades de produção de tiocolina inferiores aos grupos controle negativo e veículo e semelhantes ao grupo controle positivo.

Dessa forma pode-se inferir que a guatterriopsiscina inibiu a enzima AChE, pois foi possível observar que promoveu redução na velocidade de produção de tiocolina, o que significa, também, redução da atividade da AChE, já que essa enzima é responsável pela hidrólise do substrato acetiltiocolina em tiocolina e acetato.

### 3.2 Avaliação dos efeitos da guatterriopsiscina em parâmetros hematológicos e histopatológicos

Dados obtidos a partir de ensaios pré-clínicos de toxicidade devem ser avaliados antes da liberação de novos medicamentos, aditivos, pesticidas e outros produtos químicos. Alterações de parâmetros em modelos experimentais podem estar relacionadas aos efeitos terapêuticos e/ou toxicológicos. Entre esses parâmetros, os hematológicos são de grande importância na determinação dos efeitos induzidos pelo tratamento (PETTERINO E ARGENTINO-STORINO, 2006).

Estudos hematológicos foram realizados nos grupos de animais submetidos ao tratamento com guatterriopsiscina nas doses de 0,1; 1,0 e 5,0 mg.Kg<sup>-1</sup> e também nos grupos controle negativo e veículo para fins de comparação com os resultados obtidos nos grupos tratados com o alcaloide. A tabela 1 apresenta os valores obtidos em parâmetros hematológicos de camundongos *Swiss* submetidos ao tratamento com guatterriopsiscina, via intraperitoneal (i.p).

Parâmetros	Controle negativo (salina 0,9%)	Veículo (DMSO 20%)	GUA (0,1 mg/Kg)	GUA (1,0 mg/Kg)	GUA (5,0 mg/Kg)
Hemácias (x10 <sup>6</sup> /μL)	12,4	8,3	7,7	9,1	10,5
Hemoglobina (g/dL)	17,0	13,7	13,2	14,7	15,1
Hematócrito (%)	51,0	38,1	36,2	38,7	37,0
VGM (fL)	42,4	45,6	47,0	42,5	35,2
CHGM (g/dL)	33,5	36,1	<b>37,0</b>	<b>38,2</b>	<b>40,8</b>
Plaquetas (x10 <sup>3</sup> /μL)	1588	1021	1252	1093	1477
Leucócitos totais (Cel/μL)	2617	2640	2600	3775	<b>1150</b>
Mielócitos (Cel/μL)	0	0	0	0	0
Metamielócitos (Cel/μL)	0	0	0	0	0
Bastonetes (Cel/μL)	0	0	0	0	0

Segmentados (Cel/ $\mu$ L)	497,7	795,2	512,0	<b>379,5</b>	<b>391,0</b>
Linfócitos (Cel/ $\mu$ L)	1970	1727	1915	3159	<b>690,0</b>
Eosinófilos (Cel/ $\mu$ L)	119,0	84,8	142,5	161,5	23,0
Monócitos (Cel/ $\mu$ L)	14,6	8,8	24,5	34,5	23,0
Basófilos (Cel/ $\mu$ L)	15,0	24,4	6,2	<b>41,0</b>	23,0

Tabela 1 – Parâmetros hematológicos de camundongos Swiss submetidos ao tratamento com guatterioipsiscina, por via (i.p).

Os resultados representam as médias dos parâmetros apresentadas para cada grupo, n=5 animais por grupo. Gua=guatterioipsiscina.

De acordo com Bihun (1997) e Hrapkiewicz, Medina e Holmes (1998) os valores de referência determinados para constituintes do hemograma podem não representar precisamente aqueles de certa população ou espécie animal e, por esta razão, devem ser interpretados cuidadosamente, uma vez que existe uma ampla faixa de variação fisiológica para tais avaliações. Além disso, destaca-se que essas determinações estão sujeitas às seguintes influências: condições ambientais, sexo, procedência, sistema de criação, dieta, linhagem (SPINELLI et al., 2012), idade e local de coleta (FERNÁNDEZ et al., 2010).

Dessa forma os resultados mostraram que os camundongos tratados com guatterioipsiscina nas doses de 0,1; 1,0 e 5,0 mg.kg<sup>-1</sup> (i.p) apresentaram todos os parâmetros hematológicos dentro da faixa de referência, observando-se apenas pequenas alterações nos valores de CHGM, leucócitos totais e segmentados, mas sem importância estatística. Apenas o grupo GUA 5,0 apresentou taxa de linfócitos baixa, sugerindo anemia e o grupo GUA 1,0 apresentou taxa elevada de basófilos, sugerindo anemia ou alergia, sendo que não é possível afirmar se essas alterações possuem relação com o tratamento submetido.

Entretanto, pode-se afirmar que a taxa de linfócitos do grupo GUA 5,0 está baixa, não se podendo atribuir esse achado às influências de algumas das condições que foram citadas, já que é sabido que camundongos possuem valores normais de referência para linfócitos muito elevados, quando comparados a outras espécies animais, por exemplo, a espécie humana (HEINECKE, 1961).

O fígado tem a capacidade de remover solutos presentes no sangue, medicamentos ingeridos e substâncias que podem ter efeito tóxico sobre o organismo tais como, elementos químicos, compostos orgânicos, substâncias tóxicas de plantas, entre outros (BOYER, 1996). Por isso é de grande importância realizar um estudo morfológico desse órgão quando se testa alguma substância nova em ensaios pré-clínicos, pois algumas substâncias causam efeitos nocivos ao fígado trazendo prejuízos à saúde. Exemplo disso é a Tacrina (Cognex®), um dos medicamentos utilizados no tratamento da doença de Alzheimer, que foi retirada do mercado por apresentar ação

hepatotóxica (KIM et al., 2004).

Na figura 2 podemos observar as micrografias dos fígados dos animais tratados com guatterriopsiscina, com salina e com veículo e observou-se que não houve presença de lesão nos hepatócitos dos animais tratados com guatterriopsiscina.

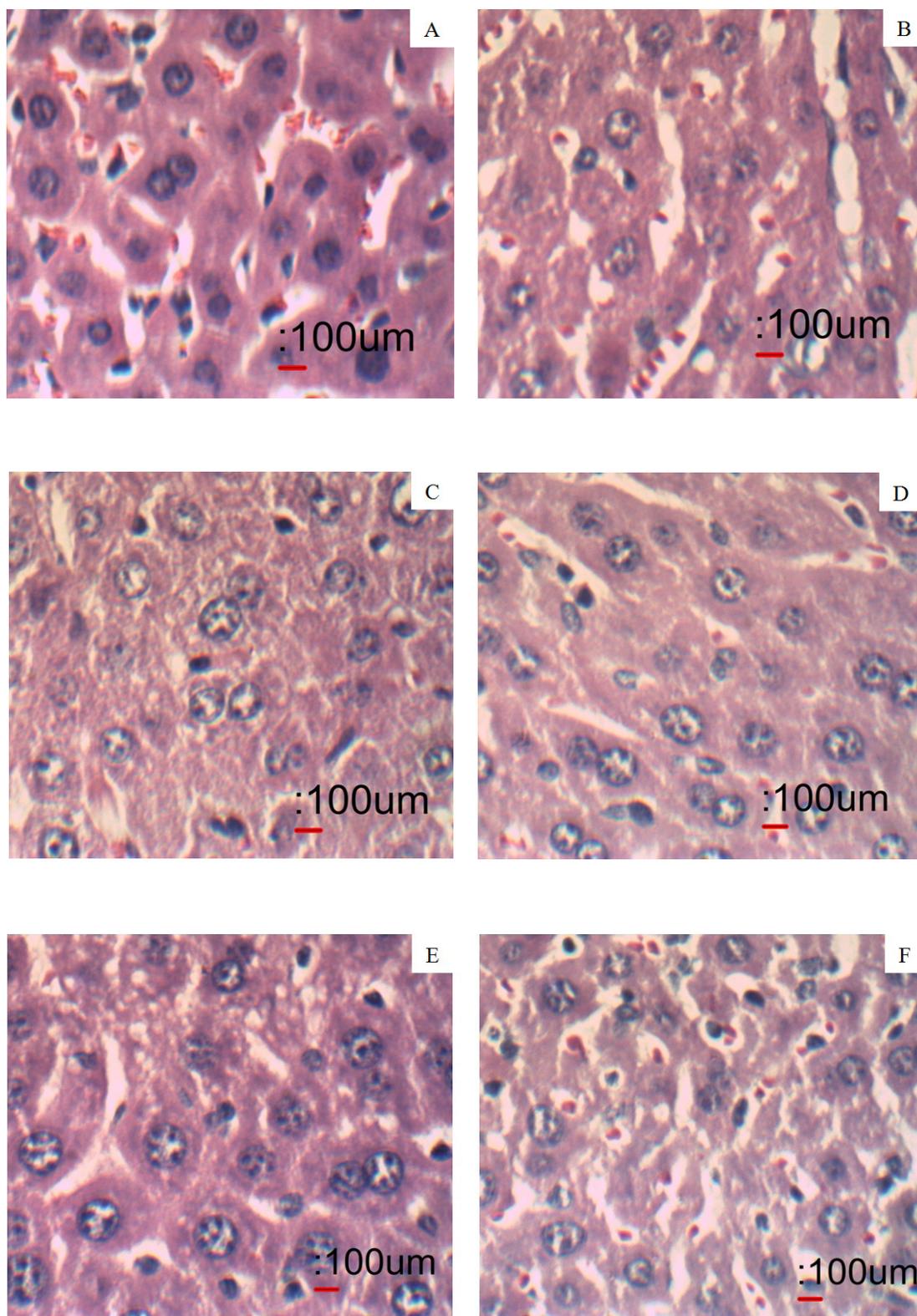


Figura 2 – Micrografias de fígados de camundongos Swiss tratados com salina (A); DMSO (B); guatterriopsiscina 0,1 mg/Kg (C); guatterriopsiscina 1,0 mg/Kg (D); guatterriopsiscina 5,0 mg/Kg (E) e rivastigmina 2,0 mg/Kg (F).

Lâminas histológicas coradas com hematoxilina-eosina. Aumento: objetiva 40x.

De acordo com Klaassen e Watkins (2012) a magnitude do dano causado por substâncias químicas sobre o fígado depende da intensidade da ação, do tipo de células afetadas e se a exposição foi aguda ou crônica. Os hepatócitos e ductos biliares podem ser acometidos pelos seguintes tipos de danos: esteatose hepática, morte dos hepatócitos, resposta imune-mediada, colestase canalicular, dano no ducto biliar, dano sinusoidal, fibrose e cirrose e tumores.

Todavia, na tentativa de reverter esses danos, os hepatócitos elevam a atividade das enzimas de fase I as quais convertem agentes tóxicos em metabólitos eletrofílicos, além de produzir, também, grande quantidade de enzimas de fase II, as quais adicionam um grupo polar a uma molécula e, em consequência, favorecem sua remoção do organismo e é esse balanço entre reações de fase I e de fase II que determina se o metabólito ativo iniciará a lesão celular ou será detoxificado.

Portanto, o conhecimento da hepatotoxicidade induzida por fármacos e outras substâncias químicas deve ser estudada incluindo modelos *in vitro* e *in vivo*, inclusive usando hepatócitos de tecido humano, além da combinação com abordagens genômicas e proteômicas.

## 4 | CONCLUSÕES

A guatterioipsiscina é uma substância capaz de inibir a ação da enzima acetilcolinesterase. Além disso, o tratamento com esse alcaloide não apresentou alterações significativas no hemograma e nem alterações morfológicas no fígado em camundongos, porém um estudo toxicológico mais amplo deve ser feito, uma vez que este estudo verificou os efeitos agudos da administração de guatterioipsiscina. Dessa forma, a continuação de estudos com esse alcaloide mostra-se promissora para sua aplicação na terapêutica da doença de Alzheimer.

## REFERÊNCIAS

AL-HABORI, M.; AL-AGHBARI, A.; AL-MAMARY, M.; BAKER, M. **Toxicological evaluation of *Catha edulis* leaves: a long term feeding experiment in animals.** Journal of Ethnopharmacology, v. 83, p. 209-217, 2002.

BALLONE, G.J. **Doença de Alzheimer.** Disponível em <http://www.psiqweb.med.br/geriat/alzh.html>, acesso em 15 de agosto de 2001.

BIHUN, C. **Basic anatomy, physiology, husbandry, and clinical techniques.** In: Hillyer EV, Quesenberry KE. Ferrets, rabbits, and rodents: clinical medicine and surgery. Philadelphia: W.B. Saunders Company, p. 295-306, 1997.

COSTA, E.V. **Estudo fitoquímico e atividades biológicas de *Guatterioipsis blepharophylla*, *Guatterioipsisfriesiana* e *Guatterioipsis hispida* (Annonaceae).** 2009. 380f. Tese (Doutorado – Área Química). Universidade Federal do Paraná. Curitiba. Paraná.

COSTA, E.V.; CRUZ, P.E.O.; PINHEIRO, M.L.B.; MARQUES, F.A.; RUIZ, A.L.T.G.; MARCHETTI,

G.M.; CARVALHO, J.E.; BARISON, A.; MAIA, B.H.L.N.S. **Aporphine and tetrahydroprotoberberine alkaloids from the leaves of *Gutteria friesiana* (Annonaceae) and their cytotoxic activities.** Journal Brazilian Chemical Society, v. 24, p. 788-796, 2013.

CRAIG, L.A.; HONG, N.S.; MCDONALD, R.J. **Revisiting the cholinergic hypothesis in the development of Alzheimer's disease.** Neuroscience & Biobehavioral Reviews, v. 35, p. 1397-1409, 2011.

DASTMALCHI, K.; DAMIEN, D.H.J.; VUORELA, H.; HILTUNEN, R. **Plants as potential sources for drug development against Alzheimer's disease.** International Journal of Biomedical and Pharmaceutical Sciences, v. 1, p. 83-104, 2007.

ELLMAN, G. L., Courtney, D. K., Andres, V. Jr., Featherstone, R. M. **A new and rapid colorimetric determination of acetylcholinesterase activity.** Biochemical Pharmacology v.7, p. 88-95, 1961.

FEITOSA, C.M.; COSTA-JR, J.S.; COSTA, E.V.; CAVALCANTE, A.N.; SILVA, V.L. **Compostos antioxidantes em frutas e a doença de Alzheimer.** In: FEITOSA, C.M. (Org). Plantas medicinais e a doença de Alzheimer. 1ª ed. Campinas, SP: Editora Átomo, 2015a.

FEITOSA, C.M.; FEITOSA, D.M.; MELO, C.H.S.; CHAVES, S.K.M. **Considerações sobre a doença de Alzheimer.** In: FEITOSA, C.M. (Org). Plantas medicinais e a doença de Alzheimer. 1ª ed. Campinas, SP: Editora Átomo, 2015b.

FERNÁNDEZ, I.; PEÑA, A.; DEL TESO, N.; PÉREZ, V.; RODRÍGUEZ, J.C. **Clinical biochemistry parameters in C57BL/6J mice after blood collection from the submandibular vein and retroorbital plexus.** Journal of the American Association for Laboratory Animal Science, v. 49, p. 202-206, 2010.

GUILLEM, K.; BLOEM, B.; POORTHUIS, R.B.; LOOS, M.; SMIT, A.B.; MASKOS, U.; SPIJKER, S.; MANSVELDER, H.D. **Nicotinic acetylcholine receptor  $\beta 2$  subunits in the medial prefrontal cortex control attention.** Science, v. 333, p. 888-891, 2011.

HEINECKE H. **Das blutbild der maus (eine übersicht) in das normale qualitative blutbild.** Zeits Versuchstierk, v. 1, p. 16-37, 1961.

HRAPKIEWICZ, K.; MEDINA, L.; HOLMES, D. D. **Clinical laboratory animal medicine an introduction.** 2ª ed.: Iowa State University Press, p. 277, 1998.

KARRAN, E.; MERCKEN, M.; STOOPER, B.D. **The amyloid cascade hypothesis for Alzheimer's disease: an appraisal for the development of therapeutics.** Nature Reviews Drug Discovery, v. 10, p. 698-712, 2011.

KIM, Y.C et al. **Hepatoprotective and free radical scavenging activities of phenolic petrosins and flavonoids isolated from *Equisetum arvense*.** Journal of Ethnopharmacology, v. 95, p. 421-424, 2004.

KLAASSEN, C.D.; WATKINS III, J.B. **Fundamentos em toxicologia de Casarett e Doull (Lange).** 2ª ed. Porto Alegre-RS : AMGH Editora, 2012.

LÚCIO, A.S.S.C.; ALMEIDA, J.R.G.S.; DA-CUNHA, E.V.L.; TAVARES, J.F.; BARBOSA FILHO, J.M. **Alkaloids of the Annonaceae: occurrence and a compilation of their biological activities.** The Alkaloids, v. 74, p. 1-177, 2014.

MAAS, P.; LOBÃO, A.; RAINER, H. **Annonaceae in Lista de Espécies da Flora do Brasil. Jardim Botânico do Rio de Janeiro.** Disponível em: <<http://floradobrasil.jbrj.gov.br/jabot/floradobrasil/FB110399>>. Acesso em: 03 Mar. 2015. Última edição por Lobão, A. acesso em 13/09/2014.

MALONE, M.H. **Pharmacological approaches to natural products screening and evaluation.** In: WAGNER, H.; WOLF, P. *New Natural Products and Plant Drugs with Pharmacological, Biological or Therapeutical Activity.* Berlin: Springer Verlag, 23p, 1977.

MASLIAH, E.; MALLORY, M.; ALFORD, M.; DE TERESA, R.; HANSEN, L.A.; MCKEEL JR, D.W.; MORRIS, J.C. **Altered expression of synaptic proteins occurs early during progression of Alzheimer's disease.** *Neurology*, v. 56, p. 127-129, 2001.

PETTERINO, C.; ARGENTINO-STORINO, A. **Clinical chemistry and haematology historical data in control Sprague-Dawley rats from pre-clinical toxicity studies.** *Experimental and Toxicologic Pathology*, v. 57, p. 213-219, 2006.

SELKOE, D.J. **The Molecular Pathology of Alzheimer's Disease.** *Neuron*, v. 6, p. 487-498, 1991.

SERENIKI, A.; VITAL, M. A. B. F. **A doença de Alzheimer: aspectos fisiopatológicos e farmacológicos.** *Revista de psiquiatria do Rio Grande do Sul*, v. 30 (suplemento), n.1, 2008.

SPINELLI, M.O; CRUZ, R.J.; GODOY, C.M.S.; MOTTA, M.C. **Comparação dos parâmetros bioquímicos de camundongos criados em diferentes condições sanitárias.** *Scientia Plena*, v. 8, p. 322-328, 2012.

SPIRES-JONES, T.L.; HYMAN, B.T. **The intersection of amyloid beta and tau at synapses in Alzheimer's disease.** *Neuron*, v. 82, p. 756-771, 2014.

WAYNFORTH, B.H. **Injection techniques.** In: *Experimental and Surgical Techniques in the Rat.* London: Academic Press, 1980.

## DETERMINAÇÃO ESPECTROFOTOMÉTRICA DE CICLAMATO EM ÁGUAS SUPERFICIAIS MEDIANTE EXTRAÇÃO ASSISTIDA POR ULTRASSOM E POSTERIOR DERIVATIZAÇÃO QUÍMICA

### **Camila Santos Dourado**

Universidade de Brasília, Instituto de Química,  
Brasília – DF.

### **Fabiana Casarin**

Universidade de Brasília, Instituto de Química,  
Brasília – DF.

### **Maria Vitória dos Santos Villa Bande**

Universidade de Brasília, Instituto de Química,  
Brasília – DF.

### **Ana Cristi Basile Dias**

Universidade de Brasília, Instituto de Química,  
Brasília – DF.

**RESUMO:** O ciclamato (CIC) é um edulcorante sintético vastamente consumido pela população em diversos produtos. Diante de sua presença expressiva em águas naturais e de sua toxicidade, o CIC foi classificado como um contaminante emergente de águas naturais. A determinação do CIC em águas se torna complexa diante do intenso efeito matriz e da baixa absorvidade molar da espécie, quando do uso de instrumentos mais simples, como a espectrometria de absorção no UV-VIS são utilizados para sua determinação. Como consequência, utilizam-se detectores de alto desempenho de alto custo e métodos complexos e onerosos. Assim, esse presente trabalho teve como objetivo estudar a viabilidade da determinação espectrofotométrica do CIC. O

procedimento baseou-se na formação do ácido ciclâmico em meio ácido, e em seguida, uma micro extração por emulsão dessa espécie para a fase orgânica, clorofórmio (CLF) com Rodamina B (RhB). Esse complexo par-iônico de intensa coloração foi detectado na região visível (560 nm). O método apresentou resposta analítica para as concentrações de CIC variando de 5 - 20 mg L<sup>-1</sup>, com incrementos de 2,5 mg L<sup>-1</sup> e resposta linear satisfatória ( $y = 0,1641 + 0,0064 x$ ) com  $R^2 = 0,9933$ , ( $n=3$ ). Ensaio de interferência reacional foram realizados com uma solução aquosa ternária contendo CIC, cafeína e sacarina em concentrações de 15 mg L<sup>-1</sup>. Tais estudos apresentaram seletividade adequada para o CIC, com erro relativo em torno de 3 %, tornando-se um método adequado para a quantificação de CIC em matrizes aquosas.

**PALAVRAS-CHAVE:** ciclamato, contaminantes emergentes, derivatização química, extração assistida por ultrassom.

### SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATION OF CYCLAMATE IN SURFACE WATERS BY ULTRASSOM-ASSISTED EXTRACTION AND POSTERIOR CHEMICAL DERIVATIZATION

**ABSTRACT:** Cyclamate (CYC) is a synthetic sweetener widely consumed by the population in several products. Given its expressive presence

in natural waters and its toxicity, CYC was classified as an emerging contaminant of natural waters. The determination of CYC in water becomes complex due to the intense matrix effect and low molar absorptivity of this specie when simpler instruments, such as UV-VIS absorption spectrophotometry, are used for its determination. As a consequence, high-performance detectors and complex and onerous methods are commonly used. Thus, this present study aimed to study the feasibility of the spectrophotometric determination of CYC. The procedure was based on the formation of the cyclamic acid in acidic medium, and then a micro-emulsion extraction of this species for the organic phase, chloroform (CLF) with Rhodamine B (RhB). The ion-pair complex of highly colored formed was detected in the visible region (560 nm). The method presented analytical response for CYC concentrations ranging from 5-20 mg L<sup>-1</sup>, with increments of 2.5 mg L<sup>-1</sup> and satisfactory linear response ( $y = 0.1641 + 0.0064 x$ ) with  $R^2 = 0.9933$ , ( $n = 3$ ). Reaction interference assays were performed with a ternary aqueous solution containing CYC, caffeine, and saccharin at concentrations of 15 mg L<sup>-1</sup>. These studies showed adequate selectivity for the CYC, with a relative error around 3%, becoming an adequate method for the quantification of CYC in aqueous matrices.

**KEYWORDS:** cyclamate, emerging contaminants, chemical derivatization, ultrasonic assisted extraction.

## 1 | INTRODUÇÃO

Os adoçantes artificiais são vastamente utilizados em diversos alimentos, bebidas, formulações farmacêuticas em substituição ao açúcar. Os edulcorantes não nutritivos de alta intensidade de dulçor são utilizados principalmente em dietas de restrição calórica, para o controle dos níveis de açúcar no sangue de diabéticos e prevenção e/ou redução da cárie dentária (ARBELÁEZ et al., 2015a). Nesta classe estão inclusos a sacarina, aspartame, sucralose, alitame, neotame e o CIC (PRAVEENA; CHEEMA; GUO, 2019). Apesar da segurança consolidada desses compostos como aditivos alimentares, estudos evidenciaram níveis de concentrações preocupantes desses compostos em diversos compartimentos de águas naturais, principalmente em águas superficiais (PRAVEENA; CHEEMA; GUO, 2019).

Diante da estabilidade química desses compostos, eles são considerados persistentes em sistemas aquáticos, capazes de interferir na fotossíntese e ainda causar alterações no sistema endócrino humano, através da desregulação do processo de quebra do açúcar. Além disso, com relação ao CIC, estudos sobre os riscos toxicológicos dessa espécie indicaram efeitos carcinogênicos aos seres humanos provenientes do seu subproduto de metabolização: a cicloexilamina (TRAN et al., 2014). Diante dessa problemática, esses compostos foram recentemente incluídos na lista de novos contaminantes emergentes de águas naturais (RICHARDSON; KIMURA, 2016).

Para quantificação desses compostos em matrizes ambientais são comumente empregadas técnicas de separação de modo a proporcionar maior disponibilidade do analito para a detecção com menor interferência da matriz (ARBELÁEZ et al., 2015b).

Neste sentido, os métodos analíticos empregados normalmente possuem um preparo de amostra laborioso exigindo a *posteriori* uma separação cromatográfica aliada detectores de alto desempenho, visto a baixa absorvidade molar do CIC na região UV-Vis (HASHEMI; ZOHRABI; ABDOLHOSSEINI, 2015). Assim, procedimentos com detecções mais acessíveis apresentam alta relevância analítica.

Com a ausência de separação cromatográfica, Hashemi et al desenvolveram um método analítico para quantificação de CIC em alimentos e adoçantes de mesa através da microextração por emulsão assistida por ultrassom (ME-US) (HASHEMI; ZOHRABI; ABDOLHOSSEINI, 2015). O método apresentou recuperações acima de 99,7 % do CIC com limite de detecção de 10 ng mL<sup>-1</sup>.

Assim, o objetivo desse presente trabalho foi avaliar a adequação da ME-US para detecção do CIC visando sua determinação em águas superficiais naturais.

## 2 | MATERIAIS E MÉTODOS

### 2.1 Reagentes

Sacarina, pureza  $\geq 99$  % (Sigma Aldrich); ciclamato de sódio, 98,9 %, (Sigma Aldrich); ácido sulfúrico,  $\geq 98$  % (Vetec); clorofórmio, grau HPLC, pureza: 99,99 % (Tedia) e Rodamina B, 98 % (Merck).

### 2.2 Equipamentos

Agitador vortex – AP 56 (Phoenix); banho ultrassom sem aquecimento -40 Hz (Eco-sonics); tubos de ensaio de 10 mL, funil de separação 125 mL; espectrofotômetro UV-Vis, modelo: Cary 8454, Agilent.

### 2.3 Condições Analíticas do Método

O método desenvolvido foi baseado nos estudos de Hashemi et al. com algumas alterações (HASHEMI; ZOHRABI; ABDOLHOSSEINI, 2015). Em 10 mL de uma solução contendo ciclamato de sódio adicionou-se 0,3 mol L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e, em seguida em um tubo de ensaio com tampa (20 mL), misturou-se 3 mL de uma solução de 4,5  $\mu$ mol L<sup>-1</sup> RhB B em CLF. A mistura foi homogeneizada vigorosamente em um agitador vortex por 30 s e após isso, a solução foi sonicada por 20 s. Após um min de equilíbrio da emulsão, a solução foi levada para centrifugação por 5 min a 3500 rpm. Logo após a centrifugação, na fase orgânica depositada houve a formação de um produto de coloração rosa intensa detectável em 560 nm. Assim, foi realizada uma curva de calibração para o método, na faixa de 5 a 20 mg L<sup>-1</sup> de ciclamato de sódio (n = 3).

### 2.4 Estudo da Seletividade do Método

Foram preparadas soluções aquosas contendo CIC, sacarina e cafeína em concentrações de 15 mg L<sup>-1</sup> e o procedimento de determinação do CIC foi conduzido

conforme o método descrito no item 2.3

## 2.5 Aplicação Preliminar em Amostras de Águas Superficiais

As amostras de água superficial foram coletadas em dois pontos do Lago Paranoá, Brasília - DF, Brasil, com o auxílio de um frasco de polietileno, previamente ambientado com a amostra. As amostras foram fortificadas com ciclamato de sódio de modo a obter a concentração final de 10 mg L<sup>-1</sup> de CIC. O procedimento de determinação do CIC foi conduzido conforme o descrito no item 2.3.

## 3 I RESULTADOS E DISCUSSÃO

A separação do CIC foi conduzida através da extração líquido-líquido do ácido ciclâmico, a forma neutra do CIC (Figura 1), que permitiu a migração da espécie para a fase orgânica (CLF). Com o deslocamento do equilíbrio de partição do ácido para a fase orgânica, o mesmo reage com a RhB formando um composto de cor rosa solúvel na fase orgânica e detectável em 560 nm.

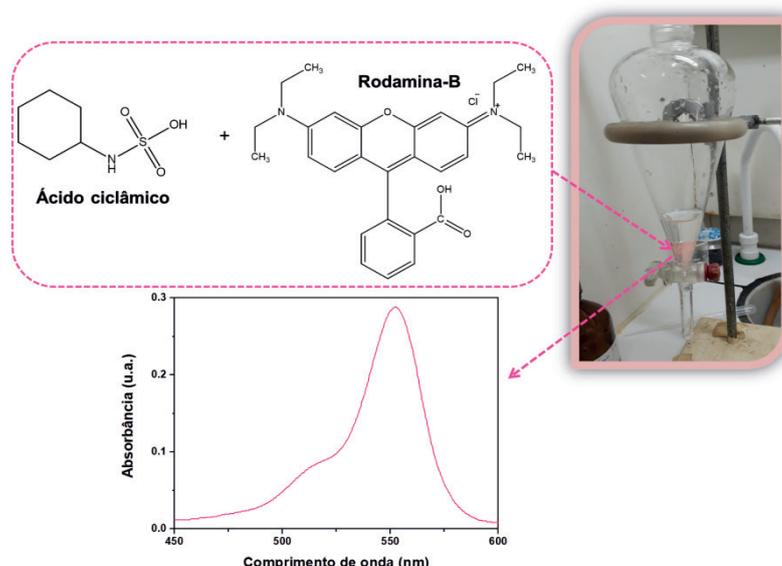


Figura 1. Esquema da reação entre ácido ciclâmico e RhB para a formação do produto detectável por UV-Vis e espectro de absorção do par iônico formado (ciclamato de sódio 15 mg L<sup>-1</sup>).

### 3.1 Otimização dos Parâmetros do Método

Primeiramente variou-se a concentração da RhB, reagente colorimétrico responsável pela formação do par-iônico. Foram preparadas soluções de RhB em CLF nas seguintes concentrações: 1,0, 1,5, 2,0, 4,5, 5 e 20  $\mu\text{mol l}^{-1}$ . Para acidificar a solução de CIC 15 mg L<sup>-1</sup> adicionou-se 0,3 mol L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e essa concentração permaneceu fixa em todos os ensaios. O efeito obtido pode ser visualizado na Figura 3 a qual ilustra um sinal analítico de maior magnitude para a concentração de 4.5  $\mu\text{mol l}^{-1}$  de RhB. Assim, essa concentração foi mantida para os testes posteriores.

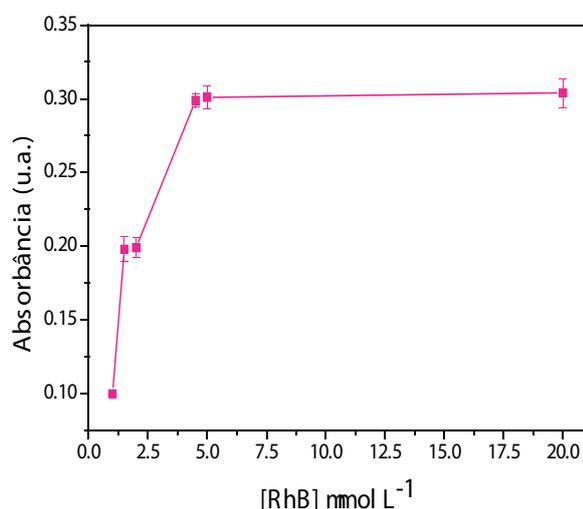


Figura 2. Efeito da concentração de RhB sobre a absorbância do par iônico formado.

Com relação ao tempo reacional de emulsificação no US foram estudados os tempos de 5, 10 e 20 s, sendo que em 20 s foi possível obter maior magnitude de sinal analítico (0,32 u.a.) com maior estabilidade da emulsão formada. Modos de agitação também foram testados: agitação magnética e agitação por vortex por 30 s. A agitação por vortex demonstrou maior intensidade (0.33 u.a.) na formação do produto com menor perda de solução em comparação à agitação magnética, a qual utiliza uma barra magnética de agitação.

### 3.2 Parâmetros Analíticos e Seletividade do Método

Os parâmetros analíticos do método foram estimados para as condições estudadas. Conforme observado na Figura 3, foi possível obter uma faixa linear de 5 a 20 mg L<sup>-1</sup> de CIC para  $n = 3$  com  $R^2 = 0.9933$  e limite de detecção = 750  $\mu\text{g L}^{-1}$  que foi calculado conforme a equação 1, em que  $s$  é o desvio padrão dos resíduos da regressão e  $b1$  é a inclinação da curva analítica obtida para o método:

$$LOD = \frac{3,3 s}{b1} \text{ (Equação 1)}$$

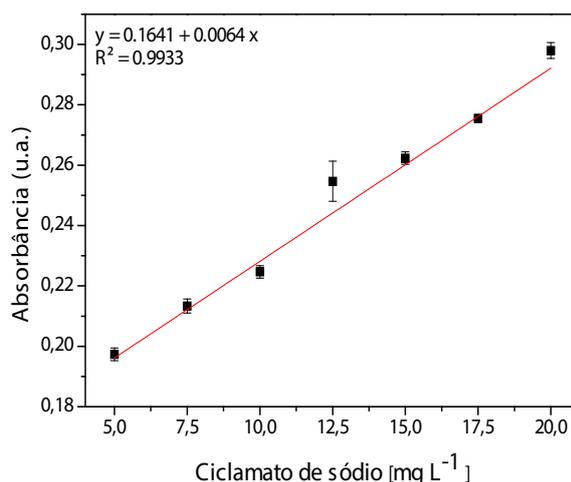


Figura 3. Curva analítica para determinação do CIC por derivatização química.

A seletividade do método foi investigada através da análise de uma solução ternária contendo CIC, sacarina e cafeína em concentração de 15 mg L<sup>-1</sup>. Observou-se um erro relativo de 3 % da concentração de CIC inicial corroborando a seletividade do método a espécie conforme pode ser observado na Tabela 1.

Ensaio	Absorbância (550 nm)	CIC [mg L <sup>-1</sup> ]
1	0,264	15,60
2	0,266	15,91
3	0,260	14,97

Tabela 1. Concentração de ciclato encontrada nos ensaios de seletividade.

### 3.3 Aplicação em Amostras de Águas Superficiais

A aplicabilidade do método em amostras de águas superficiais naturais foi investigada através de estudos de recuperação do CIC (10 mg L<sup>-1</sup>), em que foi possível observar recuperação em torno de 60 % (n=3). Esses resultados demonstraram a mínima interferência da matriz na determinação e corrobora a potencialidade do procedimento para aplicação em amostras de águas superficiais a partir de um método simples e de baixo custo.

## 4 | CONCLUSÕES

O método apresentou boa seletividade ao CIC com erro de quantificação satisfatório em torno de 3 %. As figuras de mérito do método foram adequadas com limite de detecção satisfatório e possibilidade de ampliação da faixa linear com maiores aprimoramentos dos parâmetros experimentais. A estratégia demonstrou-se como um procedimento simples, de baixo custo e sem a necessidade de separação por cromatografia, possibilitando a determinação do CIC por espectrofotometria UV-Vis.

Esse estudo demonstrou a potencialidade do método ME-US para a determinação do CIC em águas superficiais e aponta direções como algumas propostas para trabalhos futuros.

## REFERÊNCIAS

ARBELÁEZ, P. et al. **Determination of high-intensity sweeteners in river water and wastewater by solid-phase extraction and liquid chromatography-tandem mass spectrometry.** *Journal of Chromatography A*, [s.l.], v. 1393, p. 106–114, 2015a. ISBN: 0021-9673, ISSN: 18733778, DOI: 10.1016/j.chroma.2015.03.035.

**Determination of high-intensity sweeteners in river water and wastewater by solid-phase extraction and liquid chromatography-tandem mass spectrometry.** *Journal of Chromatography A*, [s.l.], v. 1393, p. 106–114, 2015b. ISSN: 18733778, DOI: 10.1016/j.chroma.2015.03.035.

HASHEMI, M.; ZOHRABI, P.; ABDOLHOSSEINI, S. **Spectrophotometric determination of cyclamate in artificial sweeteners and beverages after ultrasound-assisted emulsification microextraction.** *Analytical Methods*, [s.l.], v. 7, n° 6, p. 2594–2602, 2015. ISSN: 17599679, DOI: 10.1039/c4ay02903h.

PRAVEENA, S. M.; CHEEMA, M. S.; GUO, H. R. **Non-nutritive artificial sweeteners as an emerging contaminant in environment: A global review and risks perspectives.** *Ecotoxicology and Environmental Safety*, [s.l.], v. 170, n° August 2018, p. 699–707, 2019. ISBN: 0002015943, ISSN: 10902414, DOI: 10.1016/j.ecoenv.2018.12.048.

RICHARDSON, S. D.; KIMURA, S. Y. **Water Analysis: Emerging Contaminants and Current Issues.** *Analytical Chemistry*, [s.l.], v. 88, n° 1, p. 546–582, 2016. ISBN: 0003-2700, ISSN: 15206882, DOI: 10.1021/acs.analchem.5b04493.

TRAN, N. H. et al. **Suitability of artificial sweeteners as indicators of raw wastewater contamination in surface water and groundwater.** *Water Research*, [s.l.], v. 48, n° 1, p. 443–456, 2014. ISBN: 1879-2448 (Electronic)r0043-1354 (Linking), ISSN: 00431354, DOI: 10.1016/j.watres.2013.09.053.

## ESTUDO DO TRATAMENTO DE ÁGUA DE UM IGARAPÉ DE MANAUS UTILIZANDO UM REATOR FOTOCATALÍTICO HETEROGÊNEO SOLAR

**Quelren Benacon Lima Marinho**

Universidade Federal do Amazonas, Faculdade de  
Tecnologia  
Manaus - Amazonas

**Andrey Marcos Pinho da Silva**

Universidade Federal do Amazonas, Faculdade de  
Tecnologia  
Manaus - Amazonas

**RESUMO:** A degradação fotoativada dos compostos carbonílicos ( $R_2CO$ ) e nitrocompostos ( $RNO_2$ ) presentes nas águas do Igarapé do Quarenta foi estudado utilizando  $TiO_2$  (Aldrich) como catalisador. Quatro parâmetros foram avaliados para análises de pré e pós tratamento: condutividade elétrica, nitrogênio total, alcalinidade total e espectroscopia UV-Vis. Antes do tratamento, foram encontradas taxas superiores ao limite permitido de nitrogênio total e taxas não excedentes de alcalinidade total em todos os pontos de coleta e ambos períodos de seca e cheia do rio. A partir da análise UV-Vis foi possível notar, antes do tratamento, a absorção dos compostos carbonílicos os quais absorvem em torno de 280nm - 290nm ( $n-\pi^*$ ) e compostos de nitratos e nitritos que absorvem por volta de 220nm - 300nm ( $n-\pi^*$ ). E após o tratamento, notou-se através da mesma análise que os mesmos compostos encontrados foram degradados apresentando apenas uma nova

absorção referente a presença do catalisador  $TiO_2$  nas amostras. A eficiência da degradação dos contaminantes presentes na água do Igarapé do Quarenta apontou valor de um pouco mais que 90% para o período de seca e um pouco mais que 80% para o período de cheia.

**PALAVRAS-CHAVE:** Fotorreatores;  
Degradação Fotocatalítica; POA;  $TiO_2$ .

### STUDY OF WATER TREATMENT OF A RIVER FROM MANAUS USING A SOLAR HETEROGENEOUS PHOTOCATALYTIC REACTOR

**ABSTRACT:** The photoactivated degradation of the carbonyl compounds ( $R_2CO$ ) and nitro compounds ( $RNO_2$ ) present in the water of Quarenta River was studied using  $TiO_2$  (Aldrich) as catalyst. Four parameters were evaluated for pre and post treatment analyzes: electrical conductivity, total nitrogen, total alkalinity and UV-VIS spectroscopy. Rates above the allowed limit of total nitrogen and non - surplus rates of total alkalinity were found at all points of collection and in both drought and flood periods of the river. From the UV-VIS analysis, it was possible to observe, before the treatment, the absorption of the carbonyl compounds, which absorb about 280nm - 290nm ( $n-\pi^*$ ) and

nitrate and nitrite compounds absorbing around 220nm - 300nm ( $n-\pi^*$ ). And after the treatment, it was observed through the same analysis that the same compounds found were degraded, presenting only a new absorption regarding the presence of the  $\text{TiO}_2$  catalyst in the samples. The efficiency of the degradation of the contaminants present in the water of the Quarenta River indicated a value of a little over 90% for the drought period and a little more than 80% for the flood period.

**KEYWORDS:** Photoreactors; Photocatalytic Degradation; AOP;  $\text{TiO}_2$ .

## 1 | INTRODUÇÃO

A água é um recurso fundamental para a sobrevivência dos seres vivos e a base para inúmeras atividades humanas que vão desde o consumo público, agrícola, industrial até a produção de energia. O surgimento de compostos orgânicos sintéticos e a intensificação das atividades industriais conduziram a um aumento no número de substâncias químicas disponíveis, que conseqüentemente, trouxeram problemas mais complexos relacionados à poluição das águas (Mierzwa e Hespanhol, 2014). Durante a implantação da Zona Franca de Manaus, um rápido crescimento da cidade ocorreu a qual não foi acompanhada de políticas públicas de controle ambiental, áreas anteriormente florestadas foram transformadas em bairros para acomodar a população e sem um sistema de tratamento e coleta de esgoto adequado, assim os igarapés resultaram em efluentes domésticos e industriais (Velloso, 2002). No igarapé do Quarenta foram observados vários indicadores de poluição das águas como o aumento do pH, alta condutividade, baixos teores de oxigênio dissolvido, altas concentrações de cátions e ânions e altas concentrações de metais (Cu, Cr, Zn e Ni) (Melo et al., 2005). A aplicação de programas, normas ou legislações são formas imprescindíveis para limitar o despejo de efluentes. No entanto, não se torna suficiente para a redução total destes contaminantes. Assim, faz-se necessário a busca por diversas maneiras de tratamento da água. Nos últimos anos, vários estudos têm utilizado os Processos Oxidativos Avançados (POA) como um método de degradar poluentes através da fotocatalise heterogênea (Soares et al, 2007; Padovan e Azevedo, 2015; Santos et al, 2006). A fotocatalise heterogênea é o processo que envolve reações redox induzidas pela radiação na superfície de semicondutores como, por exemplo, o  $\text{TiO}_2$  que é um material grandemente empregado na degradação de poluentes devido ao seu baixo custo, alta estabilidade contra fotocorrosão e baixa reatividade (Nogueira e Jardim, 1996). A radiação solar tornou-se uma alternativa eficiente tecnológica de baixo custo para descontaminação de água, diferentes tipos de reatores fotocatalíticos solares foram desenvolvidos para esse fim (Malato et al, 2009). Desse modo, este trabalho buscou desenvolver um reator fotocatalítico heterogêneo solar baseado em um sistema de heterojunção para tratamento de água de um Igarapé de Manaus.

## 2 | METODOLOGIA

### 2.1 Coleta Das Amostras

Foram coletadas amostras nos meses de outubro e abril (período de seca e cheia do rio, respectivamente) em quatro pontos do Igarapé do Quarenta. Estes foram definidos após uma visita em loco, obedecendo algumas condições para definição dos pontos de coleta, como aparência da água, odor da água, latas e plásticos na água. Posteriormente, estas amostras foram armazenadas em recipientes de polietileno de alta densidade o qual foi previamente tratado a fim de evitar contaminantes na amostra, as mesmas foram utilizadas para análise de parâmetros de qualidade da água para efetuar uma análise comparativa do pré e pós tratamentos e, em seguida, serem empregadas no reator fotocatalítico solar.

### 2.2 Obtenção do Filme de $TiO_2$

Utilizou-se uma placa de óxido de índio dopado com estanho (ITO) com o tamanho de 14cm x 10cm para a deposição do filme de  $TiO_2$ . O catalisador utilizado para o processo foi o  $TiO_2$  obtido da Sigma-Aldrich. A produção do filme deu-se a partir da solução de  $TiO_2$  em suspensão utilizando 0,1g de  $TiO_2$ , 10mL de água deionizada e 3 gotas do surfactante triton X-100. A imobilização de  $TiO_2$  sobre a superfície da placa ocorreu a partir do método *Doctor Blade* o qual permitiu delimitar a região a ser depositada e o controle da espessura do filme. Utilizou-se fita isolante nas bordas das placas para o controle da área do filme e gotejou-se algumas alíquotas sobre a superfície. Obteve-se um filme uniforme com o auxílio de um bastão de vidro e, em seguida, as placas com o filme foram calcinadas em mufla a uma temperatura de 450°C durante 30 minutos. Realizou-se 2 camadas do filme utilizando a mesma temperatura e tempo.

### 2.3 Reator Fotocatalítico

A montagem do reator foi realizada conforme a literatura (Nogueira, 1995; Vilela, 2009) seguindo o modelo TFFBR (Thin-Film Fixed-Bed Reactor) cuja conformação apresenta melhor desempenho. O reator consistiu numa caixa de vidro com a placa de ITO recoberta com o filme de  $TiO_2$  em um suporte de madeira com uma inclinação de aproximadamente 32,4° o qual após alguns testes demonstrou ser o melhor para a conformação do protótipo. O reator de vidro possuía dimensão de 23cm x 10,5cm em seu total com uma calha ao final e orifícios, ao início, nos quais escoava-se a água. O funcionamento do reator foi operado no modo contínuo com reciclo, isto é, utilizou-se um recipiente com o efluente armazenado onde este foi impulsionado por uma bomba centrífuga e escoado pela placa até ser recolhida pelo mesmo recipiente promovendo um ciclo. O tratamento das amostras ocorreu durante 4 horas num horário em que apresentava maior incidência solar. Para análise de degradação foi

utilizado à espectroscopia de UV-VIS bem como a análise de alguns parâmetros físico-químicos a fim de observar a eficiência da reação fotocatalítica e verificar a qualidade do tratamento da água. É importante ressaltar que todo o sistema montado fez parte de um projeto piloto realizado em laboratório. A Figura 1 a seguir esquematiza o sistema montado para o tratamento.

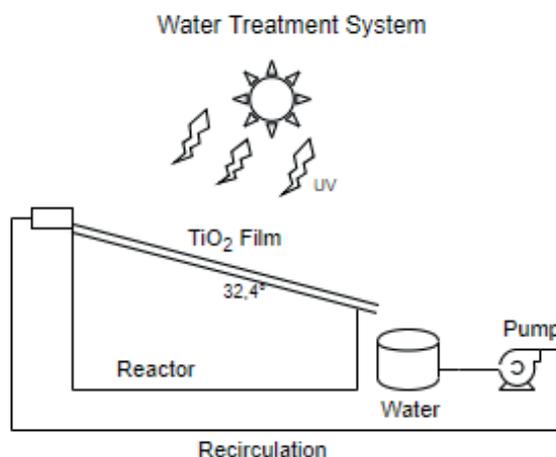


Figura 1: Sistema de tratamento de água modelo thin-film fixed-bed reactor.

## 2.4 Caracterização das Amostras a Partir de Parâmetros Físico-Químicos e Espectroscopia Uv-Vis

As descrições e análises críticas dos parâmetros seguiram com base nas recomendações do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). Desta forma, alguns parâmetros físico-químicos foram analisados como: Alcalinidade Total, Condutividade Elétrica e Nitrogênio Total a fim de realizar um estudo de possíveis contaminantes presentes nas águas do Igarapé do Quarenta. Todos estes parâmetros foram realizados pelo Laboratório de Análise de Água e Qualidade Ambiental – LACQUA e a análise UV-Vis foi realizada pelo Laboratório de Métodos Espectroscópicos – LAMESP, ambos oriundos do Centro de Apoio Multidisciplinar Central Analítica da Universidade Federal do Amazonas – UFAM.

## 2.5 Cálculo de Eficiência da Degradação dos Contaminantes

A avaliação da degradação dos contaminantes se deu por meio do cálculo de eficiência expressa pela Equação 1 a seguir:

$$Eficiência (\%) = \frac{(Abs_0 - Abs)}{Abs_0} \times 100 \quad (1)$$

Onde  $Abs_0$  corresponde a absorvância inicial obtida antes do tratamento e  $Abs$  corresponde a absorvância final obtida após o tratamento. Esta equação foi aplicada para cada ponto de coleta em ambos os períodos.

### 3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1 Análise Pré-Tratamento Dos Parâmetros De Alcalinidade Total E Nitrogênio Total

Os resultados pré tratamento dos parâmetros de alcalinidade total e nitrogênio total nos períodos de seca e cheia do rio são demonstrados na Tabela 1. Inicialmente, notou-se que a alcalinidade total nos quatro pontos de coleta em ambos períodos não excedeu o limite máximo de 500 mg/L  $\text{CaCO}_3$  para águas superficiais de acordo com o CONAMA demonstrando normalidade nos processos de decomposição da matéria orgânica. Além disso, o experimento apresentou ausência de hidróxidos (OH) e carbonatos ( $\text{CO}_3$ ) os quais estão mais relacionados à contaminantes prejudiciais ao ser humano e indicou apenas presença de Bicarbonatos ( $\text{HCO}_3$ ) o qual não apresentou excedente. Em contrapartida, para o parâmetro de nitrogênio total observou-se que todos os pontos de coleta apresentaram grandes taxas de nitrogênio total ao se fazer uma comparação com o valor permitido pela resolução 357/2005 CONAMA o qual admite que para as águas doces quando o nitrogênio for fator para determinar o processo de poluição de corpos d'água, o valor de nitrogênio total não poderá ultrapassar 2,18 mg/L em ambientes lóticos.

Pontos de Coleta	Alcalinidade Total (mg/L $\text{CaCO}_3$ )		Nitrogênio Total (mg/L)	
	Período de Seca	Período de Cheia	Período de Seca	Período de Cheia
01	140,63 ± 5,94	89,70 ± 2,24	5,73 ± 0,18	1,00 ± 0,0
02	143,37 ± 1,19	121,97 ± 1,94	10,90 ± 0,04	5,00 ± 0,0
03	150,92 ± 3,14	138,50 ± 1,12	13,18 ± 0,01	9,00 ± 0,0
04	117,31 ± 2,06	49,69 ± 2,24	8,62 ± 0,05	2,00 ± 0,1

Tabela 1: Alcalinidade Total e Nitrogênio Total pré-tratamento do Igarapé do Quarenta.

A partir dos dados na Tabela 1 foi possível relacionar um gráfico que ilustrasse o comportamento de tais, por meio desse gráfico, presente na Figura 2, verificou-se que para ambos parâmetros os pontos de coleta 01 e 04 apresentam taxas menores que os pontos de coleta 02 e 03. Isto é justificado devido à localização de tais pontos, uma vez que, os pontos 01 e 04 estão relacionados a montante e jusante do Igarapé do Quarenta, respectivamente, e os pontos 02 e 03 correspondem a locais mais urbanizados onde se há descarte não controlado de efluentes industriais e domésticos. Percebe-se ainda que tanto para a alcalinidade total quanto para o nitrogênio total, os dados de período de cheia mostraram-se estar abaixo do período de seca, visto que, o volume de água no período de cheia aumentou tornando a concentração das espécies químicas presentes no meio mais diluídas.

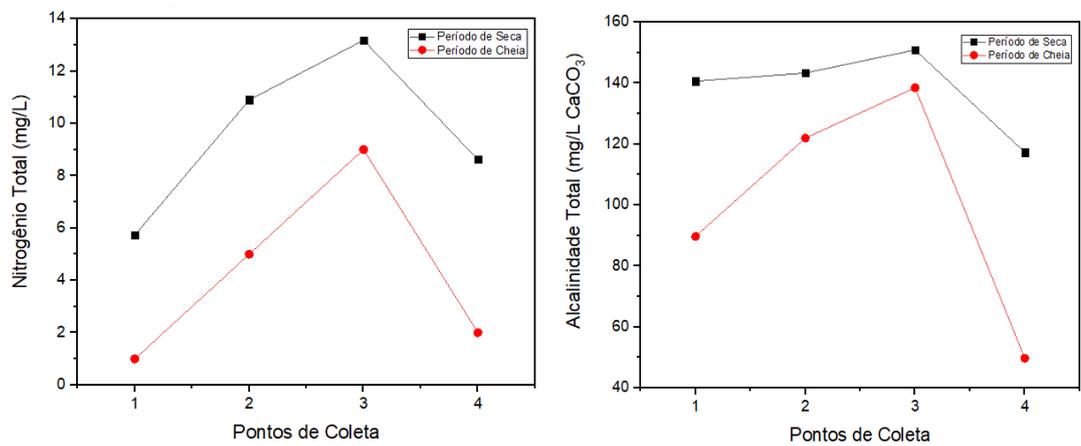


Figura 2: Comportamento dos parâmetros de Alcalinidade Total e Nitrogênio Total do Igarapé do Quarenta antes do tratamento.

### 3.2 Análise Pré e Pós-Tratamento do Parâmetro de Condutividade Elétrica

A condutividade elétrica da água indica a sua capacidade de transmitir a corrente elétrica em função da presença de substâncias dissolvidas que se dissociam em ânions e cátions. Quanto maior a concentração desses íons na água, maior é a capacidade de conduzir corrente elétrica (Bem e Dombroski, 2010). Fundamentado nisso, a Tabela 2 demonstra os resultados obtidos do Igarapé do Quarenta com as amostras filtradas e realizado triplicata tanto no período da seca como da cheia do pré e pós-tratamento. Com base nesta, observou-se que as amostras do período da cheia indicaram estar inferior ao da seca, pois tais íons estão mais diluídos num maior volume de água. Nota-se ainda que para as amostras da seca, o valor mais elevado foi o ponto de coleta 02 o qual é caracterizado por uma área que mais apresenta a influência da poluição oriunda de, dejetos de esgotos industriais da Zona Franca de Manaus enquanto que o ponto de coleta 03 apresenta apenas poluição por esgoto doméstico, dado que, este se encontra próximo à uma das habitações do PROSAMIM (Programa Social e Ambiental dos Igarapés de Manaus). Após o tratamento, verificou-se que os dados de condutividade elétrica aumentaram cerca de 13.18%, 2.28%, 2.68% e 8.92% para o período de seca e 4.83%, 3.58%, 6.02% e 8.095% para o período de cheia em todos os pontos de coleta, respectivamente. Esse aumento é explicado pois durante o tratamento de água ocorreu o desprendimento das nanopartículas de TiO<sub>2</sub> fazendo com que as mesmas tornassem dispersas em solução aumentando a capacidade de corrente elétrica da água

Pontos de Coleta	Pré-Tratamento		Pós-Tratamento	
	Período de Seca ( $\mu\text{S/cm}$ )	Período de Cheia ( $\mu\text{S/cm}$ )	Período de Seca ( $\mu\text{S/cm}$ )	Período de Cheia ( $\mu\text{S/cm}$ )
01	334,5	188,3	378,6	197,4
02	354,7	222,9	362,8	230,9
03	384,1	280,5	394,4	297,4
04	282,6	67,2	307,8	72,64

Tabela 2: Dados de condutividade elétrica pré e pós-tratamento

Não obstante, todos os pontos de coleta apresentaram valores de condutividade elétrica acima de  $100 \mu\text{S/cm}$  que é o limite superior esperado para águas naturais não poluídas conforme a literatura (Brigante et al, 2003) com exceção apenas do ponto de coleta 04 da cheia pré e pós-tratamento que apresentou a menor quantidade de íons demonstrando estar dentro desse limite permitido, já que, tal ponto reflete ao local onde o Igarapé do Quarenta deságua indicando que os íons estão mais dispersos.

### 3.3 Análise Pré e Pós-Tratamento de Espectroscopia Uv-Vis

A espectroscopia no ultravioleta é uma técnica baseada na transição de elétrons presentes em moléculas ou átomos que ao serem radiados são capazes de absorver luz em um certo comprimento de onda. Este tipo de análise se torna uma boa alternativa quando se deseja investigar moléculas orgânicas ou grupos funcionais, uma vez que, a maioria destes se apresentam transparente nas regiões do espectro eletromagnético (Pavia et al, 2012). Para estudo dos resultados obtidos nos quatro pontos de coleta, 01, 02, 03 e 04, dos períodos de seca e cheia pré-tratamento, utilizou-se a espectroscopia UV-Vis a fim de observar quais possíveis espécies de contaminantes são encontrados ao longo do Igarapé do Quarenta. Realizou-se uma varredura completa das amostras partindo de  $200\text{nm}$  –  $1000\text{nm}$  e analisou-se faixas de comprimento de onda apenas onde se mostrava absorção, a Figura 3 a seguir apresenta um espectro de absorção o qual parte de  $200\text{nm}$  –  $400\text{nm}$  (região ultravioleta).

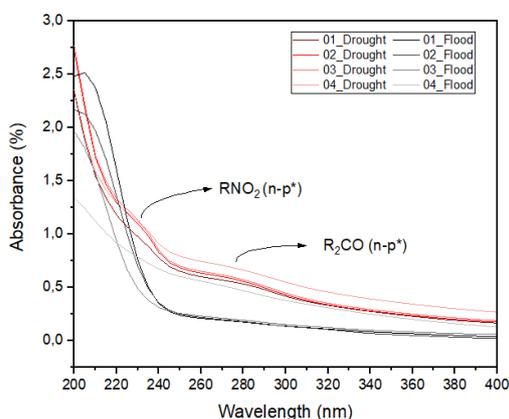


Figura 3: Espectro de absorção de todos os pontos de coleta nos períodos de seca e cheia do rio.

Para este gráfico é notado que para as amostras do período de seca (Drought) do Igarapé há absorção de espécies numa faixa de 260nm – 290nm e que tal absorção vai aumentando gradativamente com o aumento da distância dos pontos de coleta, sendo 01 o ponto inicial e 04 o ponto final. De acordo com os autores Brigante et al (2003) e Soares et al (1971), essa faixa absorvida pode ser justificada pela presença de espécies químicas caracterizadas por compostos carbonílicos os quais absorvem em torno de 280nm - 290nm ( $n-\pi^*$ ) ou compostos de nitratos e nitritos que absorvem por volta de 220nm - 300nm ( $n-\pi^*$ ). Para as amostras do período da cheia (Flood), verifica-se que essa região absorvida é bem suave e menor quando comparada com as amostras do período da seca isso é justificado devido ao volume de água estar maior e a quantidade de espécies estarem mais dissolvidas. Ainda assim, para o ponto de coleta 04 no período de cheia é possível observar uma leve absorção numa faixa de 250nm – 290nm a qual se adequa a faixa absorvida por compostos carbonílicos ou nitratos e nitritos discutidos anteriormente. Os pontos 01, 02 e 03 mostraram-se estar bem distantes do ponto 04, visto que, este último ponto de coleta é próximo ao porto de Manaus (Jusante do Igarapé) onde no período da cheia há vários barcos os quais funcionam com óleo diesel e gasolina ricos em compostos de nitrogênio e carbonílicos. Ao relacionar a presença destas espécies químicas, no Igarapé do Quarenta, com poluentes característicos provenientes da Zona Franca de Manaus, pode-se atribuir que para compostos carbonílicos, os coliformes podem ser classificados como um parâmetro microbiológico capazes de desenvolver estes compostos e indicar a qualidade de água em termos de poluição por efluentes domésticos, assim quanto maior a presença destas bactérias nos corpos receptores, maior será a quantidade dos compostos carbonílicos produzidos tornando-se prejudicial para a biota aquática (Pereira, 2004). Já para compostos de nitrito e nitrato, estes apresentam características importantes quando se há um nível de concentração adequada na água. Pois, os mesmos numa concentração ideal são indispensáveis para o crescimento de vegetais e organismos em geral, portanto, pode afetar a vida aquática. Altas concentrações de nitrito podem significar uma grande atividade bacteriana e carência de oxigênio podendo provocar a eutrofização o qual consiste num processo de poluição dos corpos d'água causando a morte de diversas espécies de animais e vegetais. Já quantidades excessivas de nitrato em águas de abastecimento podem causar o mal chamado metaemoglobinemia, o qual acomete crianças de até três meses de idade (Silva, 1990). Estes compostos de nitrogênio estão presentes, em sua maioria, em esgotos sanitários e indústrias que utilizam fertilizantes e inseticidas. Ao identificar tais espécies presentes no Igarapé do Quarenta, realizou-se o tratamento através do reator fotocatalítico heterogêneo solar com o intuito de degradar esses possíveis contaminantes a fim de verificar a eficiência do dispositivo. Efetuou-se o tratamento das 8 amostras (Período de Seca + Período de Cheia), numa duração de 4 horas para cada amostra e utilizando uma vazão de 14,40 m<sup>3</sup>/s. Vale ressaltar que a vazão utilizada está um pouco acima das vazões adotadas pelos autores, uma vez que, tratou-se de um projeto piloto com dimensões menores

aquelas utilizadas na literatura. O tratamento se deu no mês de julho e agosto os quais são caracterizados por meses que apresentam maior insolação e pouca precipitação na cidade de Manaus conforme o INMET (Instituto Nacional de Meteorologia). A partir do tratamento, foi possível observar notáveis diferenças das amostras do período de seca e cheia do rio com relação ao comparativo pré e pós-tratamento, como observado na Figura 4 a seguir.

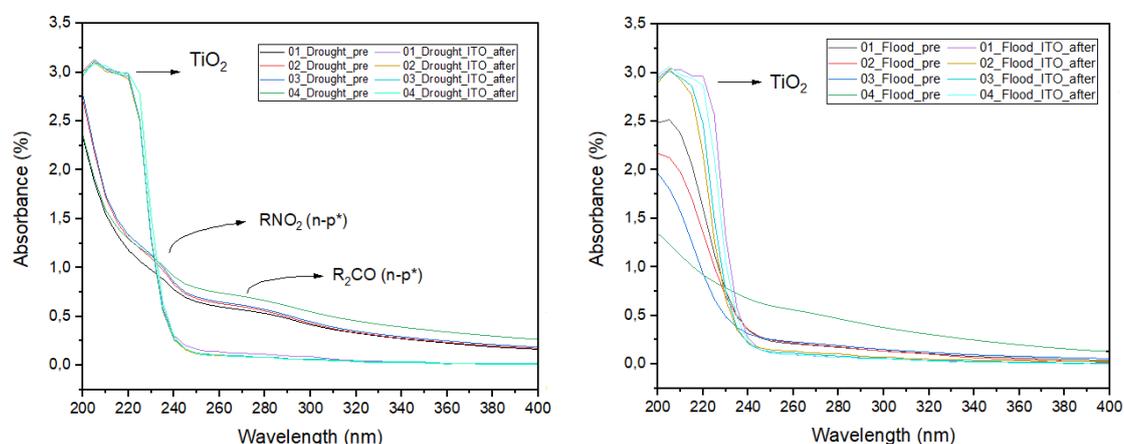


Figura 4: Espectro de absorção comparativo dos períodos de seca e cheia pré e pós-tratamento do Igarapé do Quarenta.

É possível verificar, para o gráfico no período de seca (drought), que após o tratamento não houve a absorção das espécies químicas anteriormente identificadas, considerando então estas degradadas por meio da fotocatalise heterogênea. Em contrapartida, nota-se uma nova absorção numa faixa de 200nm – 230nm podendo ser apontada como a possível influência do catalisador. Isto é explicado devido ao desprendimento de algumas nanopartículas que ocorreu durante o tratamento, influenciando assim nos dados analisados. Para o gráfico no período de cheia (Flood), observa-se apenas uma redução na intensidade da absorbância. Antes do tratamento, a absorbância das amostras apresentava em torno de 0.25% para os pontos de coleta 01, 02 e 03 e 0.65% para o ponto de coleta 4. Após o tratamento, observa-se a diminuição dessa intensidade apresentando para todos os pontos de coleta uma absorbância equivalente a 0.15%. E assim como no período de seca, há a influência do catalisador no espectro do período de cheia apontando absorção numa faixa de 200nm – 230nm. Destaca-se ainda que para ambos os períodos, após o tratamento, a presença do catalisador mostrou intensidade de absorbância correspondente a 3.0%.

### 3.4 Análise de Eficiência da Degradação dos Contaminantes

O estudo da avaliação da eficiência da degradação dos contaminantes presentes na água do Igarapé do Quarenta se deu a partir da Equação 1 citada na metodologia.

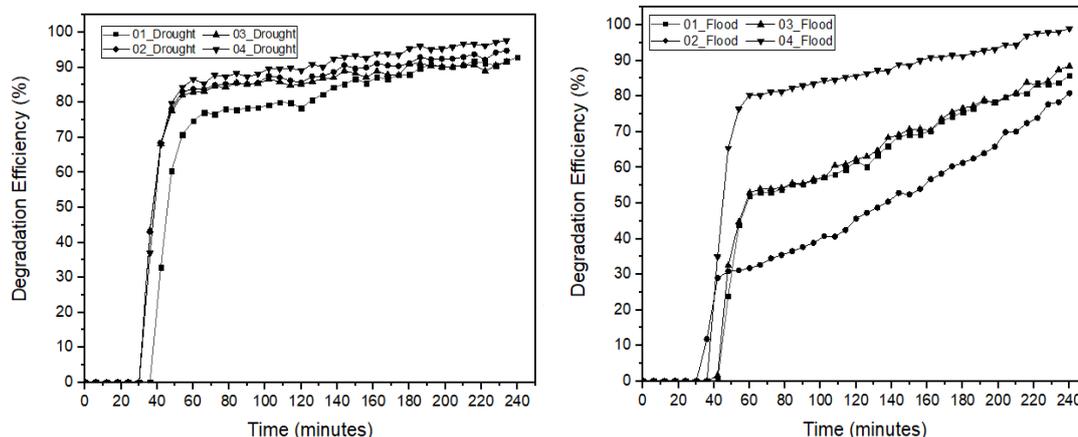


Figura 5: Desempenho da eficiência de degradação de todos os pontos de coleta dos períodos de seca e cheia do Igarapé do Quarenta

Na Figura 5 observa-se o desempenho da eficiência de degradação dos períodos de seca e de cheia. Para o período de seca, identifica-se que todos os pontos de coleta alcançam uma eficiência de um pouco mais que 90% no tempo de 240 min o qual se caracteriza como o tempo final do processo de tratamento. É observado ainda que o ponto de coleta 01 apresenta a menor eficiência atingindo um valor de mais ou menos 92% e o ponto de coleta 04 mostra a maior eficiência atingindo um valor de mais ou menos 97%, isto é evidenciado pela concentração de contaminantes presentes nas amostras, ou seja, quanto menor a concentração destas espécies melhor é a eficiência de degradação. Para o período de cheia, nota-se uma distância entre as eficiências dos pontos de coleta diferentemente do período de seca em que há proximidade de suas eficiências. Os pontos de coleta 01 e 03 apresentam eficiências aproximadas alcançando uma faixa de 85% – 88% no tempo final de 240 minutos, enquanto os pontos de coleta 02 e 04 apresentam eficiências diferentes, sendo 80% para o ponto 01 e 99% para o ponto 04, no fim do processo. Além disso, o ponto 04 atinge eficiência de 80% no tempo de 50 minutos, ao mesmo tempo em que os pontos 01 e 03 atingem 50% e o ponto 02, 29%. Esperava-se que as eficiências de todos os pontos de coleta do período de cheia apresentassem um desempenho aproximado entre estes como observado no período de seca e valores superiores ou equivalentes aos períodos de seca. Contudo, dois fatores podem ser atribuídos a essas divergências, como a concentração de nanopartículas presentes na placa, visto que, a placa com o  $\text{TiO}_2$  imobilizado foi utilizada para as amostras do período de seca num tempo de contato total de 16 horas antes de ser utilizada para as amostras no período de cheia, influenciando assim em sua eficiência. Outro fator é a taxa de radiação solar que influencia na eficiência de degradação, dias com maior taxa de radiação apresentam melhor eficiência e dias com menor taxa de radiação indicam uma eficiência inferior. Ademais, nota-se que o tratamento se tornou eficiente para ambos os períodos a partir de 25 minutos de tratamento, isto é, a degradação dos contaminantes presentes no Igarapé do Quarenta começou a partir deste tempo após

o início do processo.

## 4 | CONCLUSÃO

Levando em consideração os objetivos propostos, o projeto em questão conseguiu suprir tais levantamentos de forma conclusiva. O método de deposição doctor blade se tornou executável e eficiente na formação da camada  $\text{TiO}_2/\text{ITO}$ , o qual foi responsável em proporcionar possíveis reações de degradação dos contaminantes presentes na água do Igarapé do Quarenta. Para o sistema de tratamento, notou-se que o mesmo mostrou eficaz em promover o transporte de massa da amostra em contato com o catalisador. Além disso, foi possível obter as amostras tratadas do Igarapé do Quarenta apresentando eficiência maior que 90% para o período de seca e maior que 80% para o período de cheia. Observou-se ainda aspectos visuais resultantes de uma água límpida diferente daquelas encontradas nos pontos de coleta. Os resultados apresentados neste trabalho foram importantes e promissores, visto que, através do mesmo foi possível degradar contaminantes por meio da fotocatalise heterogênea.

## REFERÊNCIAS

- Bem, C. C. and Dombroski, L. F., **Manual de procedimentos laboratoriais integra-clima sul aplicado ao monitoramento de parâmetros associados à qualidade de água em corpos aquáticos**. Curitiba, Paraná (2010).
- Brigante, J., Silva, M. R. C., Queiroz, L. A. and Coppi, E., **Quantificação de metais na água e no sedimento do rio Mogi-Guaçu**. Cap 6. São Carlos, São Paulo (2003).
- Malato S., Fernández-Ibáñez, P., Maldonado M. I., Blanco J. and Gernjak W., **Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: recent overview and trends**, 147(1):1-59, Catal (2009).
- Melo, E. G. F., Silva, M. S. R. and Miranda, S. A. F., **Influência Antrópica sobre as Águas de Igarapés na cidade de Manaus-Amazonas, Caminhos de geografia**, 5: 40-47 (2005).
- Mierzwa, J. C. and Hespanhol, I., **Água na Indústria: Uso Racional e Reuso**. Ed Oficina de Textos. São Paulo (2014).
- Nogueira, R. F. P., **Fotodestruição de compostos potencialmente tóxicos utilizando  $\text{TiO}_2$  e Luz Solar**. Thesis – Universidade de Campinas, Campinas (1995).
- Nogueira, R. F. P. and Jardim, W. F.,  **$\text{TiO}_2$  -Fixed-Bed Reactor for Water Decontamination Using Solar Light**. Solar Energy, 56, No. 5, 471-77 (1996).
- Padovan, R. N. and Azevedo, E. B., **Combining a Sequencing Batch Reactor with Heterogeneous Photocatalysis ( $\text{TiO}_2/\text{UV}$ ) for Treating a Pencil Manufacturer's Wastewater**, Brazilian Journal of Chemical Engineering, 32, No.1, 99 – 106 (2015).
- Pavia, D. L., Lampam, G. M., Kriz, G. S. and Vyvyan, J. R. **Introdução à Espectroscopia**. 4ª Edição. Cengage LearningTM. Bellingham, Washington (2012).

Pereira, R. S. **Poluição Hídrica: Causas e Consequências**. Instituto Federal Sul-Rio-Grandense (IFSUL) – Campos Pelotas. (2004).

Resolução No. 357, de 17 de março de 2005. Publicada no DOU No. 053, de 18/03/2005, p. 58-63. **Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA** (2005).

Santos, F. V., Azevedo, E. B., Sant'Anna Jr, G. L. and Dezotti, M., **Photocatalysis as a Tertiary Treatment for Petroleum Refinery Wastewaters**, Brazilian Journal of Chemical Engineering, 23, No. 4, 451 – 460 (2006).

Silva, M. O. S. **Análises físicos químicas para controle de estações tratamento de esgotos** (1990).

Soares, E.T., Lansarin, M. A. and Moro, C. C., **A Study of Process Variables for the Photocatalytic Degradation of Rhodamine B**, Brazilian Journal of Chemical Engineering, 24, No. 1, 29 – 36 (2007).

Soares, M. I. V., Pereira, P. G. S. and Aantunes, A. M. **Determinação de Nitratos e Nitritos – Ultravioleta**. Instituto Nacional de Investigação Industrial. Lisboa, Portugal. (1971).

Velloso, R., **Projeto Geo cidades: Relatório Ambiental Urbano Integrado Informe GEO: Manaus / Supervisão: Ana Lúcia Nadalutti La Rovere, Samyra Crespo. Consórcio Parceria 21, Rio de Janeiro, p. 188** (2002).

Vilela, W. F. D. **Estudo da Degradação da [D-Leu]-Microcistina-LR por Fotocatálise Heterogênea Solar**. Dissertação (Mestrado em Química Analítica) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos (2009).

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

### Igor Medeiros de Assis

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

### Walter Ricardo Brito

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

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

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

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

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

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

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

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

## 1 | INTRODUÇÃO

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

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

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

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

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

## 2 | EXPERIMENTAL

### 2.1 Materiais

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

### 2.2 Síntese do MIP

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

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

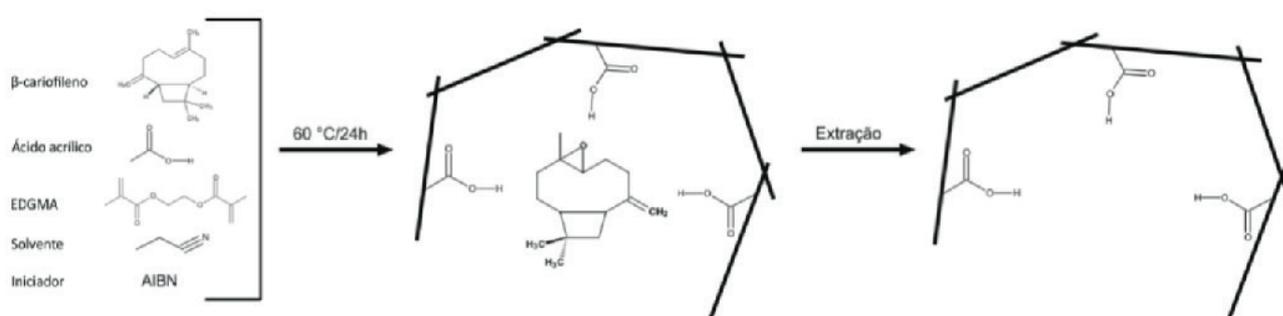


Figura 1: Esquema de síntese e interação do óxido de cariofileno com MIP.

## 2.3 Métodos de caracterização

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

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

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

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

## 2.4 Preparação dos eletrodos

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

## 2.5 Caracterização eletroquímica

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

### 3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1 Caracterização funcional, morfológica e estrutural dos MIP's

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

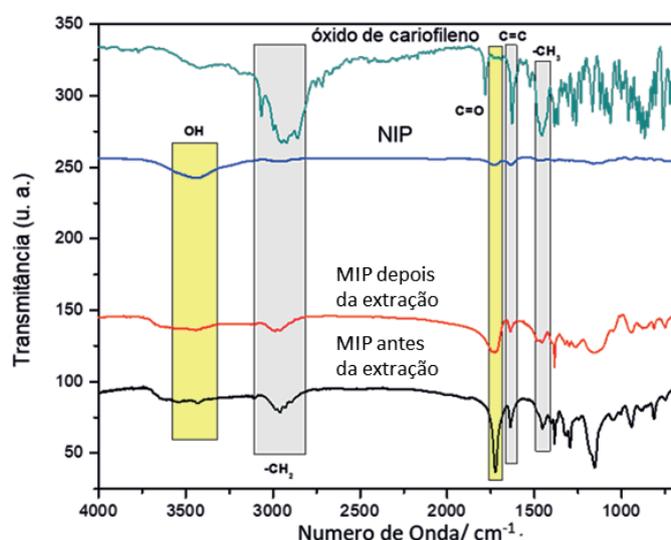


Figura 2: Espectros de IV-TF de óxido de cariofileno, NIP, e MIP antes e depois da extração da molécula molde.

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

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

$\text{cm}^{-1}$ ) e simétricas ( $2918 \text{ cm}^{-1}$ ) características de  $\text{CH}_2$  e um pequeno estiramento em  $1633 \text{ cm}^{-1}$  referente à dupla ligação ( $\text{C}=\text{C}$ ). Em  $1724 \text{ cm}^{-1}$  é observada a banda vibracional referente ao grupo carboxila ( $\text{C}=\text{O}$ ) do ácido carboxílico, que originariamente era uma banda de estiramento a  $1670 \text{ cm}^{-1}$  e esta variação de energia do grupo funcional indica o envolvimento do grupo carboxílico na formação do polímero (UMEMURA & HAYASHI, 1974; RAVICHANDRAN et. al., 2004).

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

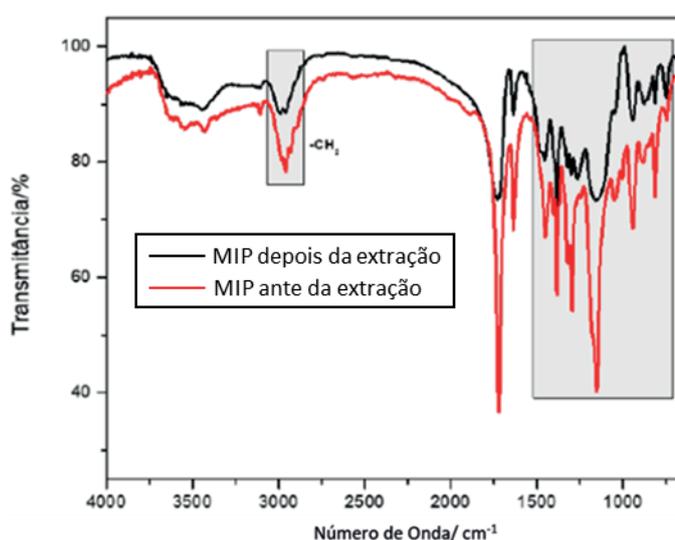


Figura 3: Espectros IV-TF do MIP antes e depois da extração do óxido de cariofileno.

No espectro do MIP depois da extração do óxido de cariofileno, Figura 3, ocorre uma redução nas intensidades das bandas atribuídas à vibração de deformação axial de grupos  $\text{C}=\text{C}$ , e nas regiões das vibrações assimétricas ( $2936 \text{ cm}^{-1}$ ) e simétricas ( $2958 \text{ cm}^{-1}$ ) típicas de  $\text{CH}_2$  quando comparado ao espectro do MIP antes da extração. A diminuição nas intensidades foi corroborada através de estudo termogravimétrico comparativo que mostrou 57% de perda de massa atribuída à perda de óxido de cariofileno, Figura 4.

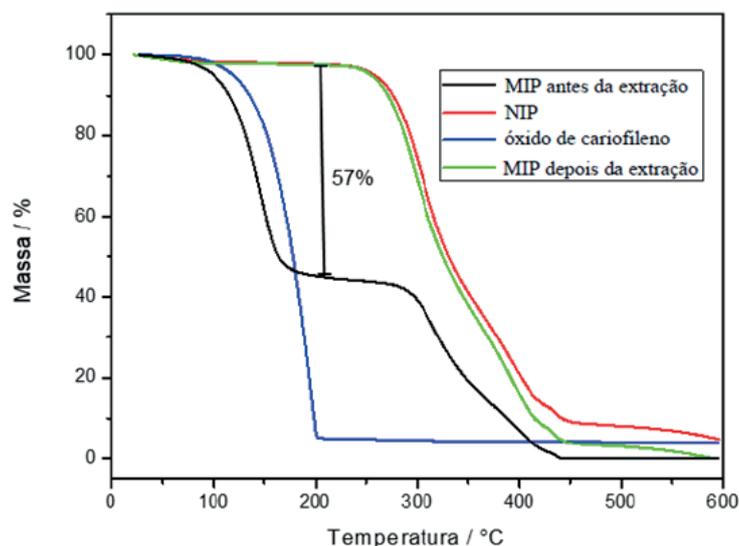


Figura 4. Termogramas do óxido de cariofileno, NIP e MIP antes de depois da extração do óxido de cariofileno.

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

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

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

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

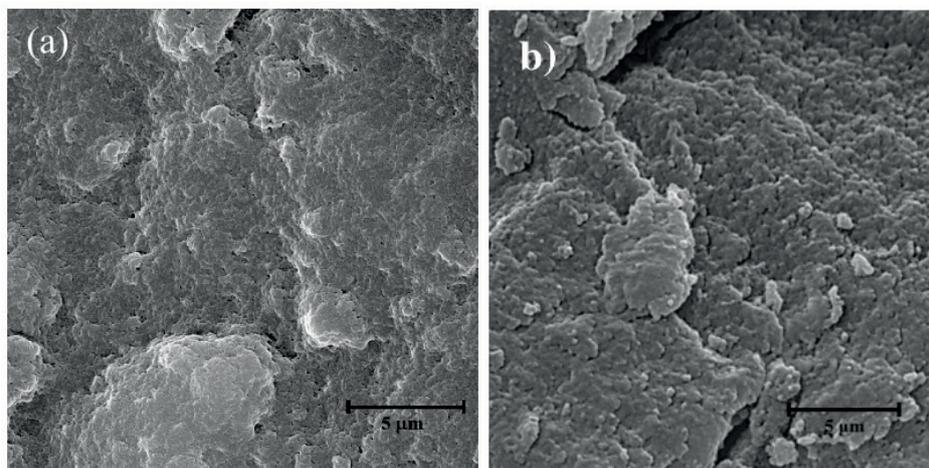


Figura 5: Imagens de microscopia eletrônica de varredura do NIP a) e do MIP depois da extração óxido de cariofileno b).

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

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

### 3.2 Caracterização eletroquímica do sensor para óxido de cariofileno

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

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

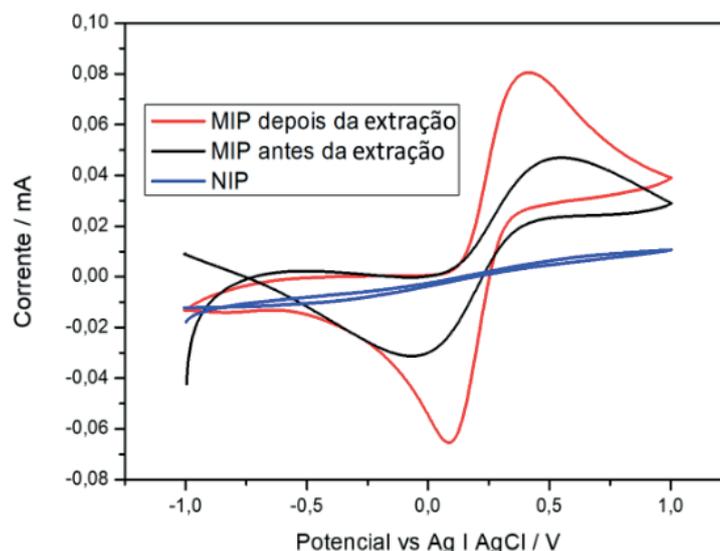


Figura 6: Voltamogramas dos EPC modificados com NIP e MIP antes e depois da extração.

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

### 3.2.2 Detecção do óxido de cariofileno

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

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

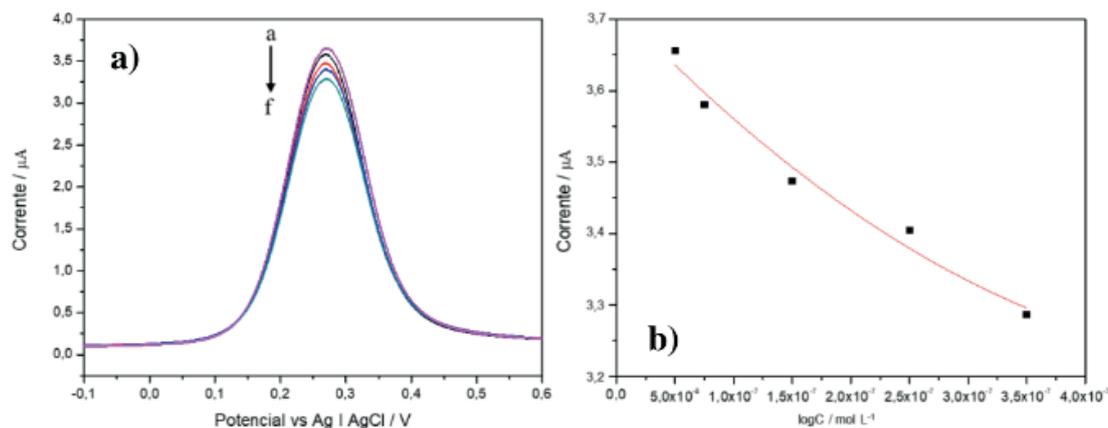


Figura 7: a) VOQ do sensor para óxido de cariofileno baseado em MIP em diferentes concentrações de óxido de cariofileno. Faixa de concentrações de óxido de cariofileno utilizadas, a – f:  $3,5 \times 10^{-8}$ ,  $5 \times 10^{-8}$ ,  $7,5 \times 10^{-8}$ ,  $1,5 \times 10^{-7}$ ,  $2,5 \times 10^{-7}$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

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

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

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

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

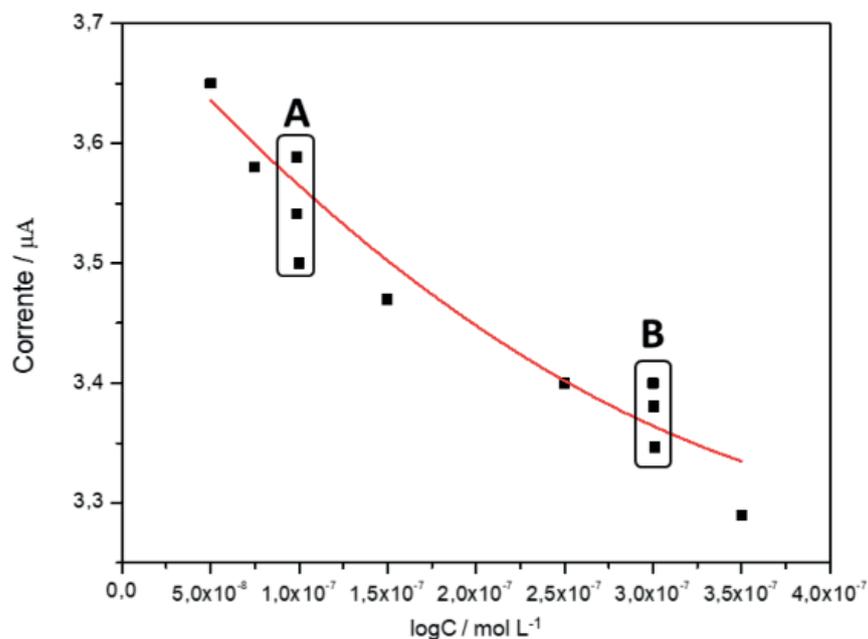


Figura 8: Aplicação real: testes de detecção do óxido de cariofileno em amostra de óleo de copaíba *in natura*. A - Triplicata da concentração de  $1,0 \times 10^{-7}$  mol/L; B – Triplicata da concentração de  $3,5 \times 10^{-7}$  mol/L.

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

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

## CONCLUSÃO

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

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

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

## REFERÊNCIAS

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

## **SOBRE A ORGANIZADORA**

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

## ÍNDICE REMISSIVO

### A

Acetilcolinesterase 21

### C

Células a combustível 10

### E

Eletrocatalisadores 12

Eletrodo de pasta de carbono 59

### F

Fotorreatores 40

### G

Grafeno dopado com nitrogênio 11

### O

Óxido de cariofileno 54

### Q

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

### T

Tecnologia 10, 40, 66

### V

Voltametria 55

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

