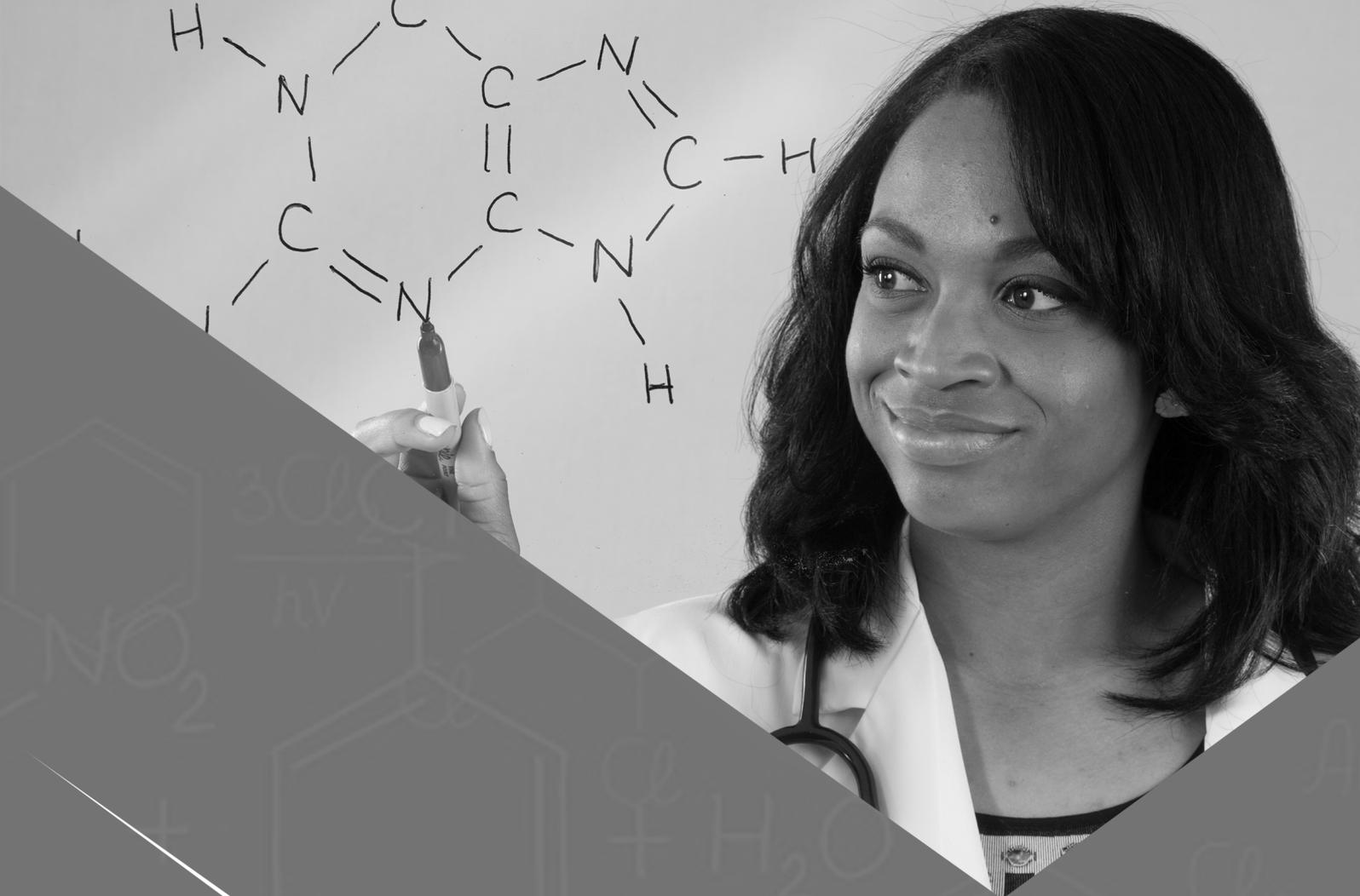


Atena
Editora
Ano 2020

Carmen Lúcia Voigt
(Organizadora)

Atividades de Ensino e de Pesquisa em Química 2



Atena
Editora
Ano 2020

Carmen Lúcia Voigt
(Organizadora)

Atividades de Ensino e de Pesquisa em Química 2

2020 by Atena Editora

Copyright © Atena Editora

Copyright do Texto © 2020 Os autores

Copyright da Edição © 2020 Atena Editora

Editora Chefe: Profª Drª Antonella Carvalho de Oliveira

Diagramação: Geraldo Alves

Edição de Arte: Lorena Prestes

Revisão: Os Autores



Todo o conteúdo deste livro está licenciado sob uma Licença de Atribuição *Creative Commons*. Atribuição 4.0 Internacional (CC BY 4.0).

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

Profª Drª Adriana Demite Stephani – Universidade Federal do Tocantins

Prof. Dr. Álvaro Augusto de Borba Barreto – Universidade Federal de Pelotas

Prof. Dr. Alexandre Jose Schumacher – Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Mato Grosso

Prof. Dr. Antonio Carlos Frasson – Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Prof. Dr. Antonio Gasparetto Júnior – Instituto Federal do Sudeste de Minas Gerais

Prof. Dr. Antonio Isidro-Filho – Universidade de Brasília

Prof. Dr. Carlos Antonio de Souza Moraes – Universidade Federal Fluminense

Prof. Dr. Constantino Ribeiro de Oliveira Junior – Universidade Estadual de Ponta Grossa

Profª Drª Cristina Gaio – Universidade de Lisboa

Profª Drª Denise Rocha – Universidade Federal do Ceará

Prof. Dr. Deyvison de Lima Oliveira – Universidade Federal de Rondônia

Prof. Dr. Edvaldo Antunes de Farias – Universidade Estácio de Sá

Prof. Dr. Eloi Martins Senhora – Universidade Federal de Roraima

Prof. Dr. Fabiano Tadeu Grazioli – Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões

Prof. Dr. Gilmei Fleck – Universidade Estadual do Oeste do Paraná

Profª Drª Ivone Goulart Lopes – Istituto Internazionale delle Figlie di Maria Ausiliatrice

Prof. Dr. Julio Candido de Meirelles Junior – Universidade Federal Fluminense

Profª Drª Keyla Christina Almeida Portela – Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Mato Grosso

Profª Drª Lina Maria Gonçalves – Universidade Federal do Tocantins

Profª Drª Natiéli Piovesan – Instituto Federal do Rio Grande do Norte

Prof. Dr. Marcelo Pereira da Silva – Universidade Federal do Maranhão

Profª Drª Miranilde Oliveira Neves – Instituto de Educação, Ciência e Tecnologia do Pará

Profª Drª Paola Andressa Scortegagna – Universidade Estadual de Ponta Grossa

Profª Drª Rita de Cássia da Silva Oliveira – Universidade Estadual de Ponta Grossa

Profª Drª Sandra Regina Gardacho Pietrobon – Universidade Estadual do Centro-Oeste

Profª Drª Sheila Marta Carregosa Rocha – Universidade do Estado da Bahia

Prof. Dr. Rui Maia Diamantino – Universidade Salvador

Prof. Dr. Urandi João Rodrigues Junior – Universidade Federal do Oeste do Pará

Profª Drª Vanessa Bordin Viera – Universidade Federal de Campina Grande

Prof. Dr. William Cleber Domingues Silva – Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro

Prof. Dr. Willian Douglas Guilherme – Universidade Federal do Tocantins

Ciências Agrárias e Multidisciplinar

Prof. Dr. Alexandre Igor Azevedo Pereira – Instituto Federal Goiano

Prof. Dr. Antonio Pasqualetto – Pontifícia Universidade Católica de Goiás

Profª Drª Daiane Garabeli Trojan – Universidade Norte do Paraná

Profª Drª Diocléa Almeida Seabra Silva – Universidade Federal Rural da Amazônia
Prof. Dr. Écio Souza Diniz – Universidade Federal de Viçosa
Prof. Dr. Fábio Steiner – Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul
Prof. Dr. Fágner Cavalcante Patrocínio dos Santos – Universidade Federal do Ceará
Profª Drª Girlene Santos de Souza – Universidade Federal do Recôncavo da Bahia
Prof. Dr. Júlio César Ribeiro – Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro
Profª Drª Lina Raquel Santos Araújo – Universidade Estadual do Ceará
Prof. Dr. Pedro Manuel Villa – Universidade Federal de Viçosa
Profª Drª Raissa Rachel Salustriano da Silva Matos – Universidade Federal do Maranhão
Prof. Dr. Ronilson Freitas de Souza – Universidade do Estado do Pará
Profª Drª Talita de Santos Matos – Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro
Prof. Dr. Tiago da Silva Teófilo – Universidade Federal Rural do Semi-Árido
Prof. Dr. Valdemar Antonio Paffaro Junior – Universidade Federal de Alfenas

Ciências Biológicas e da Saúde

Prof. Dr. André Ribeiro da Silva – Universidade de Brasília
Profª Drª Anelise Levay Murari – Universidade Federal de Pelotas
Prof. Dr. Benedito Rodrigues da Silva Neto – Universidade Federal de Goiás
Prof. Dr. Edson da Silva – Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri
Profª Drª Eleuza Rodrigues Machado – Faculdade Anhanguera de Brasília
Profª Drª Elane Schwinden Prudêncio – Universidade Federal de Santa Catarina
Prof. Dr. Ferlando Lima Santos – Universidade Federal do Recôncavo da Bahia
Prof. Dr. Gianfábio Pimentel Franco – Universidade Federal de Santa Maria
Prof. Dr. Igor Luiz Vieira de Lima Santos – Universidade Federal de Campina Grande
Prof. Dr. José Max Barbosa de Oliveira Junior – Universidade Federal do Oeste do Pará
Profª Drª Magnólia de Araújo Campos – Universidade Federal de Campina Grande
Profª Drª Mylena Andréa Oliveira Torres – Universidade Ceuma
Profª Drª Natiéli Piovesan – Instituto Federaci do Rio Grande do Norte
Prof. Dr. Paulo Inada – Universidade Estadual de Maringá
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. Alexandre Leite dos Santos Silva – Universidade Federal do Piauí
Prof. Dr. Carlos Eduardo Sanches de Andrade – Universidade Federal de Goiás
Profª Drª Carmen Lúcia Voigt – Universidade Norte do Paraná
Prof. Dr. Eloi Rufato Junior – Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Prof. Dr. Fabrício Menezes Ramos – Instituto Federal do Pará
Prof. Dr. Juliano Carlo Rufino de Freitas – Universidade Federal de Campina Grande
Prof. Dr. Marcelo Marques – Universidade Estadual de Maringá
Profª Drª Neiva Maria de Almeida – Universidade Federal da Paraíba
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. Msc. Adalberto Zorzo – Centro Estadual de Educação Tecnológica Paula Souza
Prof. Dr. Adailson Wagner Sousa de Vasconcelos – Ordem dos Advogados do Brasil/Seccional Paraíba
Prof. Msc. André Flávio Gonçalves Silva – Universidade Federal do Maranhão
Profª Drª Andreza Lopes – Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento Acadêmico
Profª Msc. Bianca Camargo Martins – UniCesumar
Prof. Msc. Carlos Antônio dos Santos – Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro
Prof. Msc. Cláudia de Araújo Marques – Faculdade de Música do Espírito Santo
Prof. Msc. Daniel da Silva Miranda – Universidade Federal do Pará
Profª Msc. Dayane de Melo Barros – Universidade Federal de Pernambuco

Prof. Dr. Edwaldo Costa – Marinha do Brasil
Prof. Msc. Eliel Constantino da Silva – Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita
Prof. Msc. Gevair Campos – Instituto Mineiro de Agropecuária
Prof. Msc. Guilherme Renato Gomes – Universidade Norte do Paraná
Prof^a Msc. Jaqueline Oliveira Rezende – Universidade Federal de Uberlândia
Prof. Msc. José Messias Ribeiro Júnior – Instituto Federal de Educação Tecnológica de Pernambuco
Prof. Msc. Leonardo Tullio – Universidade Estadual de Ponta Grossa
Prof^a Msc. Lilian Coelho de Freitas – Instituto Federal do Pará
Prof^a Msc. Liliani Aparecida Sereno Fontes de Medeiros – Consórcio CEDERJ
Prof^a Dr^a Lívia do Carmo Silva – Universidade Federal de Goiás
Prof. Msc. Luis Henrique Almeida Castro – Universidade Federal da Grande Dourados
Prof. Msc. Luan Vinicius Bernardelli – Universidade Estadual de Maringá
Prof. Msc. Rafael Henrique Silva – Hospital Universitário da Universidade Federal da Grande Dourados
Prof^a Msc. Renata Luciane Polsaque Young Blood – UniSecal
Prof^a Msc. Solange Aparecida de Souza Monteiro – Instituto Federal de São Paulo
Prof. Dr. Welleson Feitosa Gazel – Universidade Paulista

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

A872 Atividades de ensino e de pesquisa em química 2 [recurso eletrônico]
/ Organizadora Carmen Lúcia Voigt. – Ponta Grossa, PR: Atena
Editora, 2019. – (Atividades de Ensino e de Pesquisa em
Química; v. 2)

Formato: PDF

Requisitos de sistema: Adobe Acrobat Reader.

Modo de acesso: World Wide Web.

Inclui bibliografia

ISBN 978-85-7247-929-5

DOI 10.22533/at.ed.295201701

1. Química – Pesquisa – Brasil. I. Voigt, Carmen Lúcia. II. Série.
CDD 540

Elaborado por Maurício Amormino Júnior – CRB6/2422

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

APRESENTAÇÃO

O ensino é o processo de construção do saber com a apropriação do conhecimento historicamente produzido pela humanidade. A Química representa uma parte importante de todas as ciências naturais, básicas e aplicadas. O Ensino de Química contribui para formação de cidadãos conscientes, ou seja, ensinar Química com um intuito primordial de desenvolver a capacidade de participar criticamente nas questões da sociedade. A abordagem aplicada em sala de aula deve conter informações químicas fundamentais que forneçam uma base para participação nas decisões da sociedade, cômnicos dos efeitos de suas decisões.

Assim, este e-book possui vários trabalhos selecionados que abordam o Ensino de Química, utilizando metodologias e ferramentas facilitadoras do processo de ensino-aprendizagem. Além destes trabalhos, são apresentados neste volume Pesquisas em Química.

A pesquisa é o processo de materialização do saber a partir da produção de novos conhecimentos baseando-se em problemas emergentes da prática social. As pesquisas em Química abrangem diversas outras áreas do conhecimento, podendo estar relacionadas ao avanço tecnológico, otimização de técnicas e processos, melhoria de produtos, entre outros.

Este e-book traz para você leitor uma oportunidade de aperfeiçoar seus conhecimentos em relação ao Ensino de Química e às Pesquisas em Química, fortalecendo ações de ensino-aprendizagem para aplicação em sala de aula, assim como abrindo novos horizontes sobre sínteses, processos e propriedades de produtos para aplicação em benefício da sociedade e meio ambiente.

Bons estudos.

Carmen Lúcia Voigt

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1	1
BARALHO DA TABELA PERIÓDICA: CONTRIBUIÇÕES PARA O ENSINO E APRENDIZAGEM DAS PROPRIEDADES PERIÓDICAS DA TABELA PERIÓDICA	
João M. L. Rocha Francisco C. S Neto Thaylon R. Silva Ruan R. C Nascimento Elismar A. Brito Roosman Q. Barreira Endyorry B. Oliveira Tatiani da Luz Silva	
DOI 10.22533/at.ed.2952017011	
CAPÍTULO 2	14
JOGO DIDÁTICO COMO FERRAMENTA FACILITADORA DO ENSINO DE QUÍMICA PARA ALUNOS DO 3º ANO DO ENSINO MÉDIO	
Amanda Resende Torres Maria Rosa Galvão Pires Neta Rosana Mendes de Matos Privado	
DOI 10.22533/at.ed.2952017012	
CAPÍTULO 3	27
FLUORESCÊNCIA: EM BUSCA DE UM APRENDIZADO MAIS DINÂMICO E COMPREENSÍVEL	
Jailson Silva Damasceno Nazaré Souza Almeida Ziran Cardoso Balieiro Adriana Lucena de Sales Emmanuele Maria Barbosa Andrade	
DOI 10.22533/at.ed.2952017013	
CAPÍTULO 4	35
QUÍMICA DOS CARBOIDRATOS: ESTUDO DAS FUNÇÕES BIOLÓGICAS E ASSOCIAÇÃO COM O BEM ESTAR COMO PROPOSTA DE ENSINO	
Jailson Silva Damasceno Nazaré Souza Almeida Manoela dos Santos Assunção Adriana Lucena de Sales	
DOI 10.22533/at.ed.2952017014	
CAPÍTULO 5	44
UTILIZAÇÃO DO GÊNERO PALAVRAS CRUZADAS NO ENSINO DE QUÍMICA GERAL	
Natália Eduarda da Silva, Natali Eduarda da Silva Felipe Ferreira da Silva	
DOI 10.22533/at.ed.2952017015	

CAPÍTULO 6	48
PRODUÇÃO DE PAPEL INDICADOR ÁCIDO-BASE A PARTIR DO EXTRATO DE REPOLHO ROXO	
Diego Rodrigues de Carvalho Caroline França Agostinho Yasmin Paiva da Silva Carvalho	
DOI 10.22533/at.ed.2952017016	
CAPÍTULO 7	60
MANUSEIO E ARMAZENAMENTO DE PRODUTOS QUÍMICOS: DIAGNOSTICANDO CONHECIMENTOS	
Juracir Francisco de Brito Angélica de Brito Sousa Laisse Cristine de Sousa Darlisson Slag Neri Silva Hudson de Carvalho Silva Jardel Meneses Rocha José Milton Elias de Matos	
DOI 10.22533/at.ed.2952017017	
CAPÍTULO 8	72
PERFIL DE LEITORES NO CURSO DE LICENCIATURA EM QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO (UFMA) – CAMPUS GRAJAÚ	
Maria Rosa Galvão Pires Neta Amanda Resende Torres Camila Jorge Pires Rosana Mendes de Matos Privado	
DOI 10.22533/at.ed.2952017018	
CAPÍTULO 9	81
SÍNTESE E FATORES QUE AFETAM O COMPORTAMENTO ASSOCIATIVO DE POLÍMEROS TERMOVISCOSIFICANTES	
Nívia do Nascimento Marques Rosângela de Carvalho Balaban	
DOI 10.22533/at.ed.2952017019	
CAPÍTULO 10	100
SÍNTESE DE COMPOSTOS HÍBRIDOS CHALCONAS-DIPIRIMIDINONAS VIA REAÇÃO DE HUISGEN	
Eduardo Bustos Mass Dennis Russowsky	
DOI 10.22533/at.ed.29520170110	
CAPÍTULO 11	113
ESTUDO DA PRODUÇÃO DE CELULASES POR FERMENTAÇÃO EM ESTADO SÓLIDO UTILIZANDO CASCA DE CACAU E BAGAÇO DE CANA COMO SUBSTRATO	
Isabela NascimentoTavares Ferreira Viviane Marques de Oliveira Iara Rebouças Pinheiro	
DOI 10.22533/at.ed.29520170111	

CAPÍTULO 12 123

OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE MICROESFERAS DE QUITOSANA: UM ESTUDO PARA LIBERAÇÃO DE FÁRMACOS ANTI-INFLAMATÓRIOS

Maria Helena de Sousa Barroso
Michelle Lemes Pereira
Karla da Silva Malaquias

DOI 10.22533/at.ed.29520170112

CAPÍTULO 13 140

PROSPECÇÃO TECNOLÓGICA DE BIOCAMPÓSITOS À BASE DE QUITOSANA E HIDROXIAPATITA PARA APLICAÇÕES NA ENGENHARIA TECIDUAL ÓSSEA

Adonias Almeida Carvalho
Ricardo Barbosa de Sousa
Jean Claudio Santos Costa
Mariana Helena Chaves
Edson Cavalcanti da Silva Filho

DOI 10.22533/at.ed.29520170113

CAPÍTULO 14 151

OTIMIZAÇÃO DE PROCESSAMENTO DE COMPONENTES AERONÁUTICOS FABRICADOS EM COMPÓSITOS POLIMÉRICOS VIA ESTUDOS REO-CINÉTICOS

Michelle Leali Costa
Mirabel Cerqueira Rezende
Edson Cochieri Botelho

DOI 10.22533/at.ed.29520170114

CAPÍTULO 15 166

DECOMPOSIÇÃO DE FOSFONATOS: USO COMO INICIADORES CATALÍTICOS DE POLIMERIZAÇÃO

Rafael O. Figueiredo

DOI 10.22533/at.ed.29520170115

CAPÍTULO 16 172

CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS, FÍSICAS E BIOLÓGICAS DOS ÁCIDOS HÚMICOS E SEUS EFEITOS EM PLANTAS

Tadeu Augusto van Tol de Castro
Débora Fernandes da Graça Mello
Orlando Carlos Huertas Tavares
Thainá Louzada dos Santos
Danielle França de Oliveira
Octavio Vioratti Telles de Moura
Hellen Fernanda Oliveira da Silva
Anne Caroline Barbosa de Paula Lima
Tamiris Conceição de Aguiar
Lucas de Souza da Silva
Raphaella Esterque Cantarino
Andrés Calderín García

DOI 10.22533/at.ed.29520170116

CAPÍTULO 17	189
ÓLEO ESSENCIAL DAS FOLHAS DE <i>Eugenia astringens</i> CAMBESS. ANÁLISE QUANTITATIVA (CG-EM) E POTENCIAL BIOLÓGICO	
Alaide de Sá Barreto	
Glaucio Diré Feliciano	
Patrícia Reis Pinto	
Taiane Borges Machado Silva	
Marcelo Raul Romero Tappin	
Rafaella Cruz de Azevedo Silva	
Adélia Maria Belem Lima	
Marcelo da Costa Souza.	
DOI 10.22533/at.ed.29520170117	
CAPÍTULO 18	201
PROCESSAMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE MEMBRANAS ANISOTRÓPICAS POROSAS DE POLICARBONATO/SEPIOLITA	
Nayara Conti Costa	
Caio Marcio Paranhos	
DOI 10.22533/at.ed.29520170118	
CAPÍTULO 19	209
SECAGEM DE POLPA DE PITANGA - ANÁLISE DO DESEMPENHO DO SECADOR POR ATOMIZAÇÃO COMPARATIVAMENTE AO SECADOR DE LEITO DE JORRO	
Amanda Beatriz Monteiro Lima	
Emanuelle Maria de Oliveira Paiva	
Yuri Souza Araújo	
Maria de Fátima Dantas de Medeiros	
DOI 10.22533/at.ed.29520170119	
CAPÍTULO 20	219
PROPRIEDADES MECÂNICAS DE FILMES DE AMIDO/QUITOSANA ADICIONADOS DE ÁCIDO CÍTRICO	
Renata Paula Herrera Brandelero	
Alexandre da Trindade Alfaro	
Evandro Martin Brandelero	
DOI 10.22533/at.ed.29520170120	
CAPÍTULO 21	227
PROPRIEDADES MECÂNICAS E ESTRUTURAIS DE FILMES À BASE DE ACETATO DE CELULOSE INCORPORADOS COM DIFERENTES ARGILAS	
Pedro Augusto Vieira de Freitas	
Taíla Veloso de Oliveira	
Nelson Soares Júnior	
Nilda de Fátima Ferreira Soares	
DOI 10.22533/at.ed.29520170121	
CAPÍTULO 22	238
ÍNDICE DE QUALIDADE DA ÁGUA APLICADO ÀS CARACTERÍSTICAS DO RIO CACHOEIRA NO TRECHO ILHÉUS – ITABUNA NO ESTADO DA BAHIA: UMA DISCUSSÃO SOBRE MONITORAMENTO AMBIENTAL	
Arthur Lima Machado de Santana	

Alice Guerra Macieira Macêdo
Andreza Bispo dos Santos
Mauro de Paula Moreira

DOI 10.22533/at.ed.29520170122

CAPÍTULO 23 249

DETERMINAÇÃO DE CÁDMIO EM HORTALIÇAS COMERCIALIZADAS NA REGIÃO METROPOLITANA DE BELÉM DO PARÁ

Sara Emily Teixeira de Souza
Charles Miller de Souza Borges
Rafael Gonçalves Pontes
Kelly das Graças Fernandes Dantas

DOI 10.22533/at.ed.29520170123

CAPÍTULO 24 256

ANÁLISES DE PARÂMETROS MICROBIOLÓGICOS DE POLPAS IN NATURA DE “BACURI, CUPUAÇU E GRAVIOLA” COMERCIALIZADAS NOS MERCADOS MUNICIPAIS DE SÃO LUÍS - MA

Sayna Kelleny Peixoto Viana
Ítalo Prazeres da Silva
Isabel Azevedo Carvalho
Viviane Correa Silva Coimbra

DOI 10.22533/at.ed.29520170124

CAPÍTULO 25 267

DETERMINAÇÕES SENSORIAIS, FÍSICO-QUÍMICAS E MICROBIOLÓGICAS DE ÁGUAS DE BEBEDOUROS DO CAMPUS PAULO VI DA UNIVERSIDADE ESTADUAL DO MARANHÃO - UEMA

Fabrcia Fortes dos Santos
Ítalo Prazeres da Silva
Vívian Freire Barbosa Penha Freire
Viviane Correa Silva Coimbra

DOI 10.22533/at.ed.29520170125

CAPÍTULO 26 278

QUALIDADE FÍSICO-QUÍMICA DE CACHAÇAS ARTESANAIS E TIQUIRA COMERCIALIZADAS EM SÃO LUÍS-MA

Maria Laryssa Costa de Jesus
Ítalo Prazeres da Silva
Danilo Cutrim Bezerra
Nancyleni Pinto Chaves Bezerra
Viviane Correa Silva Coimbra

DOI 10.22533/at.ed.29520170126

SOBRE A ORGANIZADORA..... 289

ÍNDICE REMISSIVO 290

BARALHO DA TABELA PERIÓDICA: CONTRIBUIÇÕES PARA O ENSINO E APRENDIZAGEM DAS PROPRIEDADES PERIÓDICAS DA TABELA PERIÓDICA

Data de aceite: 05/12/2019

Data de submissão: 01/11/2019

Tatiani da Luz Silva

Universidade Federal do Sul e Sudeste do Pará,
Instituto de Geociências e Engenharias, Marabá-
Pará.

João M. L. Rocha

Universidade do Estado do Pará, Curso de
Ciência Naturais com Habilitação em Química,
Campus Conceição do Araguaia-Pará

Francisco C. S Neto

Universidade do Estado do Pará, Curso de
Ciência Naturais com Habilitação em Química,
Campus Conceição do Araguaia-Pará

Thaylon R. Silva

Universidade do Estado do Pará, Curso de
Ciência Naturais com Habilitação em Química,
Campus Conceição do Araguaia-Pará

Ruan R. C Nascimento

Universidade do Estado do Pará, Curso de
Ciência Naturais com Habilitação em Química,
Campus Conceição do Araguaia-Pará

Elismar A. Brito

Universidade do Estado do Pará, Curso de
Ciência Naturais com Habilitação em Química,
Campus Conceição do Araguaia-Pará

Roosman Q. Barreira

Universidade do Estado do Pará, Curso de
Ciência Naturais com Habilitação em Química,
Campus Conceição do Araguaia-Pará

Endyorry B. Oliveira

Universidade do Estado do Pará, Curso de
Ciência Naturais com Habilitação em Química,
Campus Conceição do Araguaia-Pará

RESUMO: Os jogos didáticos têm por objetivo principal estimular o raciocínio lógico, proporcionando uma forma dinâmica de aprendizado e construção de conhecimentos. Este trabalho apresenta uma proposta de jogo didático para trabalhar o assunto de Tabela Periódica para o ensino-aprendizagem de alunos do ensino fundamental e médio com o objetivo de despertar o interesse dos alunos durante as aulas com relação ao conteúdo. O jogo foi elaborado por uma equipe constituída de sete estudantes do curso de ciências naturais com habilitação em química da Universidade do Estado do Pará, campus de Conceição do Araguaia. Os estudantes aplicaram o jogo didático em uma escola pública de ensino médio do mesmo município e as regras do jogo se assemelham as regras do jogo de cartas denominado truco, isto facilitou bastante o entendimento do jogo fazendo com que os alunos interagissem rapidamente. Três questionários foram aplicados para se avaliar quantitativamente o nível de entendimento, interação e aprendizado que a aplicação do jogo alcançou na referida turma. Após análise dos questionários podemos dizer que a busca

por alternativas didáticas para o ensino de química estimula bastante o aprendizado do aluno, mas que infelizmente, muito pouco se é aproveitado desses recursos. A grande maioria dos alunos nem mesmo sabe o que é um jogo didático. Foi possível observar que é possível incentivar e estimular o aprendizado dos alunos utilizando-se de metodologias que fujam do sistema de jogar uma carga excessiva de conteúdo aos alunos sem que os mesmos interajam ou mesmo se sintam motivados a estar buscando o conhecimento de forma a dar sentido ao aprendizado. Assim, almejamos que este jogo sirva também para demonstrar aos professores, principalmente locais, sobre a importância de se trabalhar com o lúdico em sala de aula.

PALAVRAS-CHAVE: Jogos didáticos, Ensino de Química, Tabela Periódica.

PERIODIC TABLE CARDS GAME: CONTRIBUTIONS TO TEACHING AND LEARNING OF PERIODIC TABLE PROPERTIES

ABSTRACT: The didactic games have as main objective to stimulate the logical reasoning, providing a dynamic form of learning and knowledge construction. This paper presents a didactic game proposal to work the subject of Periodic Table for the teaching-learning of elementary and high school students in order to arouse the interest of students during the classes regarding the content. The game was prepared by a team of seven students from the natural sciences course in chemistry at the University of the State of Pará, Conceição do Araguaia. The students applied the didactic game in a public high school in the same municipality and the rules of the game are similar to the rules of the card game called “truco”, this greatly facilitated the understanding of the game making the students interact quickly. Three questionnaires were applied to quantitatively evaluate the level of understanding, interaction and learning that the application of the game reached in that class. After analyzing the questionnaires we can say that the search for didactic alternatives for chemistry teaching greatly stimulates student learning, but unfortunately, very little is taken of these resources. The vast majority of students do not even know what a didactic game is. It was observed that it is possible to encourage and stimulate student learning using methodologies that escape the system of throwing an excessive load of content to students without them interacting or even feel motivated to be seeking knowledge in order to give meaning to learning. Thus, we hope that this game also serves to demonstrate to teachers, especially local teachers, about the importance of working with the ludic in the classroom.

KEYWORDS: Educational games, chemistry teaching, Periodic Table

1 | INTRODUÇÃO

Os benefícios da incorporação de jogos no contexto de ensino e aprendizagem, segundo Grandó (2001), superam as expectativas esperadas quando trabalhadas de forma adequada pois facilitam a compreensão de conceitos considerados difíceis pelo alunato além de promover a participação ativa dos alunos na construção do

seu próprio conhecimento, o debate entre os alunos quanto as discussões a serem construídas com cada experimento e a conscientização do trabalho em equipe, além de motivar os alunos a participarem da aula. Os jogos didáticos têm por objetivo principal estimular o raciocínio lógico, proporcionando uma forma dinâmica de aprendizado e construção de conhecimentos. Atuam como um recurso de ensino auxiliando o professor na complementação das aulas estimulando o interesse dos alunos. Reconhecendo a relevância deste recurso tão importante, este trabalho propõe o desenvolvimento de um jogo lúdico intitulado “Baralho da Tabela Periódica” para auxiliar no ensino-aprendizagem do assunto Tabela Periódica para alunos do ensino fundamental e médio, apresentando como objetivo específico despertar o interesse dos estudantes durante as aulas de química.

Os jogos utilizados no sistema educacional brasileiro são classificados em educativos e didáticos. Os jogos educativos abrangem atividades desenvolvidas para ensinar determinados conteúdos, sendo utilizados como uma metodologia de ensino já que o conteúdo a ser trabalhado ainda não foi ministrado, ou seja, ele é utilizado para ensinar o conteúdo. Os jogos didáticos correspondem aos jogos utilizados para ratificar os conteúdos trabalhados por meio de outras metodologias de ensino. São jogos pós-conteudistas onde os docentes recorrem para verificar se os alunos compreenderam os assuntos já trabalhados (Kishimoto, 2011).

A inserção do lúdico no sistema educacional vem aumentando muito nos últimos anos mas tem se apresentado como um obstáculo para muitos professores devido estes desconhecerem a metodologia de ensino e essa prática tem se tornado um obstáculo para os mesmo, pois acabam associando-a ao simples ato de brincar, desprovido de quaisquer funções educativas (REZENDE, et al. 2019).

Para Kishimoto (2011) o jogo é resultado de um sistema linguístico que tende a variar de uma cultura para outra, e uma ação que é compreendida como jogo em uma comunidade pode não ser para outra. Eles citam como exemplo a atividade de crianças indígenas que se divertem atirando com arco e flecha em pequenos animais. Observadores que não fazem parte da comunidade indígena, enxergam esse ato como um jogo, no qual a criança tem como objetivo acertar o alvo. Mas, para a comunidade indígena, as crianças estão treinando para se tornar grandes caçadores em detrimento de sua subsistência.

O desafio de ambos os tipos de jogos é equilibrar a função lúdica e educativa, de modo que o jogo educativo não seja apenas divertido e não ensine nada, ou, por outro lado, seja apenas educativo e não se configure como um jogo (SOARES, 2015).

Piaget (1978) considera que a ludicidade é um dos principais atrativos do jogo, pois a criança brinca para se divertir. Se a atividade não apresentar um caráter lúdico/divertido, ela não poderá ser considerada um jogo. Assim, não faz sentido

utilizar o termo “jogo lúdico”, pois a ludicidade é uma característica intrínseca do jogo. As diversas características descritas sobre o jogo têm levado pesquisadores a estudá-lo como ferramenta de ensino.

A temática Tabela Periódica é um dos conteúdos químicos mais trabalhados por meio de jogos didáticos ou educativos. A grande maioria dos jogos lúdicos encontrados na literatura são propostas de abordar a Tabela periódica no ensino-aprendizagem de alunos de séries básicas. Há quase um consenso de que não se necessita mais produzir jogos que considerem a Tabela Periódica como conteúdo a ser trabalhado, pela infinidade de alternativas existentes e propostas. Porém, são raros os trabalhos que se propõem a aprofundar conceitos correlatos como o Raio Atômico (GARCEZ e SOARES, 2017). Interessante notar que, mesmo sendo o conteúdo mais trabalhado por meio de jogos, ainda assim a Tabela Periódica está entre os assuntos mais difíceis considerado pelos alunos e que mais demandam técnicas/metodologias para seu ensino.

Essa pesquisa teve início durante uma disciplina ministrada aos discentes do 2º ano do curso de ciências naturais com habilitação em Química, na Universidade do Estado do Pará – Campus Conceição do Araguaia. Os discentes foram convidados a desenvolverem recursos pedagógicos que os mesmos pudessem elaborar e aplicar em suas atividades de estágio em momento posterior a disciplina. Uma das equipes elaborou o jogo intitulado: Baralho da Tabela Periódica. Eles mostraram relevante interesse pela abordagem sugerida e decidiram de fato aplicar o jogo em sala de aula para alunos do ensino médio de uma escola pública no mesmo município.

2 | METODOLOGIA

Em outubro de 2018 os discentes do curso de licenciatura em ciências naturais com habilitação em Química foram instigados a desenvolver novas metodologias de aprendizado para alunos do ensino médio. Eles poderiam escolher a temática a ser abordada e o local para posterior aplicação. Visto que eles haviam terminado recentemente um módulo do curso de química, os mesmos escolheram tópicos da disciplina ministrada que eles consideraram de difícil entendimento, tanto pelo grau de complexidade do conteúdo quanto a metodologia de ensino utilizada. Foram formadas seis equipes e cada uma escolheu um tema para abordar. Decidido o tema, eles debateram qual seria a metodologia que seria utilizada por eles para melhorar o entendimento deles próprios e também dos alunos que posteriormente estariam passando por essa fase no aprendizado. A turma com aproximadamente 40 alunos foi dividida em equipes que se reuniram e debateram quais os assuntos seriam abordados e quais seriam as atividades realizadas por eles. No final da disciplina, todas as equipes apresentaram para a turma seus projetos. Os temas abordados

foram: radioatividade, tabela periódica, ligações químicas, reações químicas e estequiometria. Cada equipe se dispôs a elaborar uma metodologia de ensino que estimulasse o interesse do alunato ao aprendizado do conteúdo de química. A grande maioria optou por desenvolver jogo didático, quatro equipes, uma equipe optou pela experimentação e outra desenvolveu uma música abordando conceitos de ligações químicas. Cada equipe foi elaborar o seu projeto de ensino (plano de aula), os jogos, a letra da música e o experimento a ser realizado. Para os jogos, os discentes utilizaram papel A4, papel adesivo, cola, cartolina, fio de algodão, tesoura, EVA, computador e impressora. Os discentes confeccionaram os jogos, a música e os experimentos em um final de semana.

Após aplicação de todos os métodos apresentados pelos alunos, uma equipe resolveu de fato aplicar o jogo didático em sala de aula para alunos do ensino médio. Primeiramente a direção da escola foi procurada e autorizou a equipe a estar realizando a pesquisa nas turmas. Escolheu-se uma turma do 1º ano do ensino médio e conversou-se com o professor de química sobre a possibilidade de aplicar o jogo naquela turma. Tudo acordado com o professor, a equipe que desenvolveu O Baralho da Tabela Periódica primeiramente aplicou um questionário para saber qual seria o conhecimento prévio dos alunos quanto ao assunto Tabela Periódica. Depois foi ministrada uma aula abordando o assunto com duração de uma hora e trinta minutos aproximadamente. Na outra aula foi aplicado o jogo em sala de aula com os alunos e por fim, foram aplicados mais dois questionários para avaliar a abrangência alcançada com a aplicação do jogo e sobre a importância dos jogos lúdicos para o ensino de ciências/química. Eles utilizaram o material confeccionado anteriormente.

3 | RESULTADOS

Para a turma de CN-Química da UEPA – Campus Conceição do Araguaia a possibilidade de ir buscar uma metodologia para facilitar o próprio entendimento do assunto abordado foi uma experiência muito satisfatória e desafiadora. A turma inteira se mostrou motivada a buscar maneiras de transmitir conhecimento fugindo dos métodos tradicionais de ensino, onde muito se tem debatido em diversas publicações sobre o desestímulo geralmente observado pelos alunos principalmente nos conteúdos onde é necessário usar a imaginação para entender aquilo que não é possível se ver a olho nú nem algo que seja palpável (COSTA e MIRANDA, 2018; SILVA, et al. 2018). Todo o processo foi muito importante. Trazer experimentos prontos para os mesmos somente executarem ou mesmo os jogos, sem que os mesmos estivessem inseridos em sua construção poderia não atender completamente aos objetivos almejados a priori, como foi observado pela equipe que foi aplicar o baralho na escola. Eles observaram que os alunos da escola não apresentaram a mesma

empolgação que eles mesmos sentiram com o desenvolvimento do jogo. Somente após a primeira rodada de jogo é que a turma dos adolescentes foram se deixando conquistar pelo jogo, já que começaram a entender, quimicamente falando, o jogo.

Todos os discentes do curso de química se envolveram bastante no desenvolvimento das atividades. O grupo da música além de compor a letra com a participação de todos da equipe, ainda elaboraram a melodia para a mesma. No ato da apresentação foi levado inclusive um violão para acompanhamento. A turma inteira ficou muito atenta e cada um recebeu a letra da música para acompanhar. No final, toda a turma conseguiu cantar com a equipe.

A equipe que resolveu utilizar a experimentação no ensino das reações químicas também conseguiu prender a atenção de toda a turma quando explicava e realizava o experimento para ilustrar o que acontecia de fato. Cada integrante da equipe ficou responsável por explicar e apresentar um experimento.

As equipes que utilizaram os jogos didáticos foram os que empolgaram bastante a turma no decorrer de suas apresentações. Foi apresentado o jogo Baralho da Tabela Periódica, o jogo da Roleta Química, o jogo da Mímica Química e o jogo da Forca. Todos os jogos foram bem explicados quanto a sua utilização, regras, pontuações e objetivos do jogo. Durante a execução, cada equipe escolhia outros alunos para a aplicação do jogo, pois os mesmos já haviam testado entre si.

Claro que o objetivo de utilização de jogos didáticos em sala de aula é o aprendizado dos alunos, buscando alternativas lúdicas para auxiliar ou mesmo facilitar o entendimento de conteúdos que são muitas vezes de difícil compreensão e que somente sugerindo que o aluno utilize a imaginação para o entendimento, muitas vezes gera frustrações, fazendo com que os alunos desistam não só daquele conteúdo, mas sim da química como um todo. O fato de estar sendo utilizado um método de ensino que seja mais atraente aos alunos facilita a quebrar os muros que dificultam a aprendizagem dos mesmos. Claro que o espírito de competição aflora os ânimos no momento do jogo, mas ao final, percebe-se que aquele clima de desolação que geralmente é notório ao término de conteúdos considerados difíceis, não é mais tão visto como algo inatingível.

Algo que pode ser considerado bastante significativo é o estímulo ao trabalho em equipe. Ninguém quis ficar fora na construção desses jogos, execução do experimento ou composição da música. Ao final, todos os discentes da turma se mostraram satisfeitos com o desenvolvimento de seu trabalho, como o empenho dos colegas das outras equipes e o resultado final que seria a contribuição na aprendizagem dos tópicos utilizados para o estudo.

Isto ficou claro quando do interesse em aplicar aquilo que eles haviam elaborado nas escolas de ensino básico. Os resultados apresentados acima foram meramente qualitativos, pois não foi aplicado nenhum questionário ou teste para se

avaliar o conhecimento adquirido ou mesmo o nível de satisfação da turma quanto aos trabalhos apresentados. No entanto, no trabalho desenvolvido na escola, foi possível a obtenção de informações junto a questionários para que uma análise quantitativa fosse realizada.

Como dito anteriormente, os alunos do ensino médio não tiveram a oportunidade de elaboração do jogo, este foi utilizado para ratificar o conteúdo teórico ministrado previamente e eles participaram apenas da aplicação do jogo.

O jogo Baralho da Tabela Periódica propõe ao aluno compreender mais sobre as propriedades periódicas da tabela a saber: nome e símbolo do elemento químico, massa atômica, número atômico, período, família e distribuição eletrônica. Tratando da turma CN-Química, antes da aplicação do jogo a maioria dos alunos tinha uma perspectiva muito limitada sobre o ensino da tabela periódica, pois, até então o professor da disciplina que ministrou esse assunto anteriormente, trabalhou o assunto de forma expositiva deixando a desejar em sua metodologia. Em contrapartida, a proposta do jogo deixou os alunos motivados e interessados, pois o mesmo propõe através do baralho da tabela periódica jogar o truco que é um jogo fácil e jogado popularmente. Levando em consideração os expostos trabalhos nesta pesquisa pode-se perceber que o baralho da tabela periódica teve uma grande significância para o ensino-aprendizagem do assunto tabela periódica para os alunos da turma CN-Química em que o mesmo foi aplicado. Cabe destacar que as cartas do jogo já foram apresentadas prontas para os alunos, somente os componentes da equipe participaram da elaboração das cartas. Os demais discentes tiveram apenas que aprender as regras do jogo. No entanto, o interesse por parte dos alunos foi grande, e alguns queriam jogar mais vezes e mostraram-se dispostos a montar um conjunto de cartas com os dados da tabela para que pudessem jogar em casa com os irmãos e amigos.

Já com os alunos do ensino médio, que também participaram da aplicação do jogo, primeiramente foi ministrado o conteúdo do capítulo Tabela Periódica pois os mesmos ainda não haviam estudado o assunto. A aula foi ministrada em dois horários de aula em um dia. A equipe toda ministrou a aula, abordando o conteúdo de forma dinâmica e com a resolução de exercícios. Porém, a turma sentiu bastante dificuldade quanto ao conteúdo em si. Como ilustrado na figura 01, 72% dos alunos nunca haviam estudado a tabela periódica, mesmo assim, afirmaram a importância do estudo para o conhecimento dos elementos químicos. Ainda assim, 95% dos estudantes afirmaram não ter interesse no estudo da tabela periódica. Quando argumentados a respeito dos motivos do não interesse, a resposta mais evidenciada foi que o estudo da tabela periódica não estaria relacionado com nada em sua vida, não sendo interessante o aprofundamento no assunto. A falta de contextualização na abordagem dos conteúdos de química faz com que seu estudo se torne sem

significado, passando pela vida do aluno sem que o mesmo saiba por qual motivo tem que estudar tal assunto, configurando-se em mero formalismo, desestimulando o aprendizado. Segundo Chassot (2004) esse tipo de ensino de química se torna inútil na vida dos alunos, pois não os prepara adequadamente nem para a realização de provas para ingresso à universidades nem para a vidas deles.



Figura 1: Respostas obtidas a partir da aplicação de questionário. Dados expressos em percentual.

Na aula posterior, ocorreu a aplicação do jogo Baralho da Tabela Periódica como forma de fixação do conteúdo trabalhado em aula anterior. Os alunos formaram grupos de quatro e iniciaram o jogo. Não houve dificuldades quanto ao jogo, pois as regras são as mesmas aplicadas para o jogo do truco. Isto facilitou bastante a adesão e o desenvolvimento do jogo entre os alunos. Os mesmos jogaram várias vezes e um clima gostoso de competição foi observado na sala de aula. As equipes começaram a fazer troca de pares e os mesmos passaram os 90 minutos de aula inteiro trocando informações, ajudando aqueles que ainda apresentavam alguma dificuldade e no final, até reclamaram do término do horário.

Após a aplicação do jogo, um novo questionário foi entregue para que os mesmos avaliassem as duas metodologias utilizadas. Quando os alunos foram questionados quanto a metodologia que facilitou o entendimento do assunto, 78% escolheram a aplicação do jogo lúdico como melhor metodologia.

Quanto aos objetivos almejados quanto a aplicação de jogos lúdicos para facilitação do entendimento, para a maioria dos alunos ficou claro que o jogo lúdico deve apresentar não somente caráter de entretenimento, mas também educativo. Uma alternativa de se aprender um conteúdo considerado relativamente difícil sendo abordado de maneira criativa, buscando chamar a atenção do aluno para a compreensão daquele conteúdo, mas não utilizando metodologias fatídicas, que visem a memorização, leitura excessiva, logo, a exaustão por parte dos estudantes. Isto de acordo com os resultados das questões que faziam parte do segundo questionário aplicado, figura 2.



Figura 2: Respostas obtidas a partir da aplicação de questionário. Dados expressos em percentual.

Quando perguntado qual foi a metodologia utilizada facilitou o aprendizado dos alunos, 78,3% dos alunos responderam que o jogo lúdico facilitou o entendimento deles quanto ao conteúdo de Tabela Periódica, figura 3. Isto ficou evidente quanto a facilidade que eles organizavam as trincas dos elementos pertencentes a mesma família da Tabela. Ao mesmo tempo, eles observavam que elementos químicos da mesma família apresentavam o mesmo número de elétrons na camada de valência e que o que diferenciava uns dos outros são as camadas de valência.

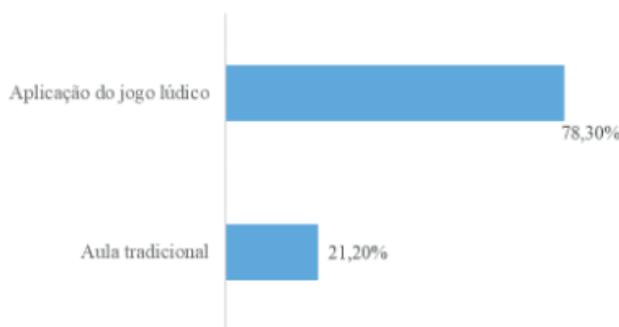


Figura 3: Grau de aceitação da metodologia lúdica. Dados expressos em percentual.

Quando questionados sobre o desempenho na aula teórica, os alunos afirmaram que a possível causa seria a dificuldade que eles apresentaram com o conteúdo teórico. Eles comentaram que mesmo com a aplicação dos exercícios, sentiram dificuldade quando foram estudar o conteúdo sozinhos em casa. Isto foi evidenciado com o semblante indiferente após a aula, coisa bastante comum observada após as aulas de química de maneira geral. Na segunda aula, já com a aplicação do jogo, foi observado que o nível de compreensão do assunto foi considerado bom por cerca de 39% dos estudantes e regular por 34% dos mesmos, figura 4.

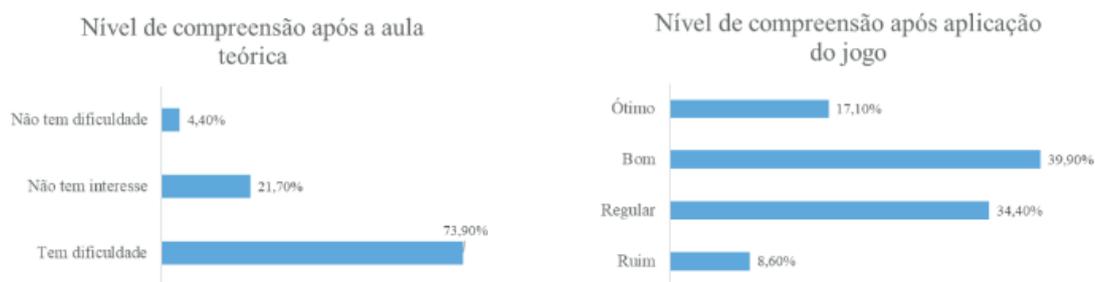


Figura 4: Respostas a quarta e quinta questões do segundo questionário. Dados expressos em percentual.

Estes resultados nos remetem ao fato de muitas vezes o jogo lúdico ser visto apenas como distração ou simplesmente utilizado como brincadeira pelos alunos, não atingindo o objetivo final que seria o aprendizado. Os 8,60% dos que acharam a aplicação do jogo lúdico como uma metodologia que não ajudou na compreensão do assunto, são alunos que preferem estudar sozinhos ou que preferem ser avaliados com a utilização de uma prova escrita onde responde as questões propostas pelos professores. Entretanto, conforme figura 5, a grande maioria gostou e aprovou a utilização do jogo. Kishimoto (2011) diz que o uso de jogos educativos com fins pedagógicos, nos leva para situações de ensino-aprendizagem visto que o indivíduo aprende de forma prazerosa e participativa.



Figura 5: Respostas obtidas a partir da aplicação de questionário. Dados expressos em percentual.

Segundo Kishimoto (2011), se o objeto (jogo) proporcionar a diversão (função lúdica) e também servir para auxiliar a prática docente, buscando contribuir para o aprendizado dos alunos (função educativa), este, recebe o nome de jogo educativo/ didático. Entretanto, se o objeto não apresentar nenhum objetivo pedagógico e servir apenas como método de descontração, ou seja, apresentar somente a função lúdica, será considerado um brinquedo. Assim, cumpriu-se a função de ensinar os alunos de forma descontraída sem desvincular a brincadeira do aprendizado.

4 | CONCLUSÃO

Atividades lúdicas ou não, mas que motivem os alunos a buscar o conhecimento além da massiva exposição de conteúdos em sala de aula, como vem sendo observado a muito tempo por vários pesquisadores como desestímulo ao processo de aprendizagem, vem ganhando espaço nas atividades de ensino não somente a nível da educação básica, mas também no meio acadêmico. Este trabalho trouxe a proposta de incentivo aos acadêmicos do curso de CN-Química em buscar estratégias de ensino para os conteúdos de química, principalmente para os ensinamentos fundamental e médio, onde a curiosidade e o estímulo ao conhecimento devem ser trabalhados. O jogo didático funciona como uma alternativa de fixação. Assim, esperamos que este jogo sirva também para demonstrar aos professores, principalmente locais, sobre a importância de se trabalhar com o lúdico em sala de aula, não somente como jogo didático, mas também como jogo educativo, pois chama a atenção dos alunos e estimula o raciocínio dos mesmos além de quebrar todo o formalismo do ensino tradicional onde o aluno se apresenta de forma passiva, alheio ao que está acontecendo ao seu redor e sem atrelar sentido aquilo que está sendo ensinado na escola.

REFERÊNCIAS

CHASSOT, A. I. **Para que(m) é útil o ensino?** 2ª ed. Canoas: ULBRA, 2004.

COSTA, M. A.; MIRANDA, A. L. N. **Uma Atividade Lúdica com Aplicação do Jogo Lince para o Ensino de Química: reconhecimento das vidrarias presentes no laboratório.** Revista Brasileira de Ensino de Química. Vol. 12, no. 1, 2017. Disponível em: <http://rebeq.revistascientificas.com.br/edicoes.php>. Acesso em novembro de 2018.

GARCEZ, E. S. C e SOARES, M. H. F. B. **Um estudo do estado da arte sobre a utilização do lúdico em ensino de química.** Revista Brasileira de Pesquisa em Educação em Ciências, v. 17, n. 1, p. 183-214, 2017.

GRANDO, R.C. **O jogo na educação: aspectos didático-metodológicos do jogo na educação matemática.** Disponível em: http://www.cempem.fae.unicamp.br/lapemmec/cursos/el654/2001/jessica_e_paula/JOGO.doc. Acesso em novembro de 2018.

HUIZINGA, J. **Homo ludens: o jogo como elemento da cultura.** São Paulo: Perspectiva, 1971.

KISHIMOTO, T. M. **Jogo, brinquedo, brincadeira e a educação.** 14ª ed. São Paulo: Editora Cortez, 2011.

PIAGET, J. **A formação do símbolo na criança: imitação, jogo e sonho, imagem e representação.** 3ª ed. Rio de Janeiro: Zahar Editores, 1978.

REZENDE, F. A.M; CARVALHO, C.V.M; GONTIJO, L.C.; SOARES, M.H.F.B. **RAIOQUÍZ: Discussão de um Conceito de Propriedade Periódica por Meio de um Jogo Educativo.** Química Nova na Escola. Vol. 41, N° 3, São Paulo-SP, 2019.

SILVA, A. A.; SANTOS, L. M.; SILVA, P. R. A.; OLIVEIRA, L. S.; FALCÃO, N. K. S. M.; FERREIRA, J. M.; GOMES, H. **QuimKids: despertando o interesse pela ciência química e formando cidadãos**. Revista Brasileira de Ensino de Química. Vol. 12, no. 1, 2017. Disponível em: <http://rebeq.revistascientificas.com.br/edicoes.php>. Acesso em novembro de 2018.

SILVA, S.R.; SANTOS, W.B.; COELHO, T.L.S.; SOUSA, J.A.; COELHO, A.S.L.; VELOSO, E.S.; ARAÚJO, A.M.L.; COELHO, F.L.; PASSOS, M.H.S.; MACHADO, I.C.P. **Recursos inovadores e alternativos para o ensino de química: o que pensam os professores?** ISBN: 978-85-85905-06-4. Disponível em: <http://www.abq.org.br/cbq/2013/trabalhos/6/2941-11866.html>. Acesso em: janeiro de 2019.

SOARES, M. H. F. B. **Jogos e atividades lúdicas para o ensino de química**. 2ª ed. Goiânia: Kelps, 2015.

QUESTIONÁRIO 1

1) Você sabe qual a importância do estudo da Tabela Periódica para o entendimento dos conteúdos de química?

Sim Não

2) Você já estudou o capítulo que fala sobre Tabela Periódica?

Sim Não

3) Você tem interesse em estudar a Tabela Periódica?

Sim Não

4) Você sabe o que são jogos lúdicos e qual o seu objetivo no ensino?

Sim Não

QUESTIONÁRIO 2

1) Qual metodologia utilizada facilitou o seu entendimento ao assunto Tabela Periódica?

Aula tradicional Aplicação do jogo lúdico

2) Você conseguiu entender com clareza os objetivos da aplicação do jogo lúdico para o ensino aprendizagem do conteúdo de Tabela Periódica?

Sim Não

3) A respeito do baralho da Tabela Periódica, você acha que facilitou sua

compreensão quanto aos conceitos de Tabela Periódica?

Sim Não

4) Como você classifica a inserção de uma atividade lúdica no ensino-aprendizagem do conteúdo de Tabela Periódica?

Ruim Regular Bom Ótimo

5) Quanto ao mau desempenho que você acha que teve durante a aula tradicional ministrada sobre a Tabela Periódica você afirma que?

Tem Dificuldade Não Tem Interesse Não Tem Dificuldade

QUESTIONÁRIO 3

1) Você acredita que o uso de jogos no ensino de ciências/química auxilia na construção do conhecimento do aluno?

Sim Não

2) Você considera importante esse jogo visto ao que foi exposto na aula?

Sim Não

3) Você gostaria de ter mais aulas com jogos adaptados ao conteúdo?

Sim Não

4) Você tem interesse em elaborar um jogo lúdico para auxiliar no seu aprendizado?

Sim Não

JOGO DIDÁTICO COMO FERRAMENTA FACILITADORA DO ENSINO DE QUÍMICA PARA ALUNOS DO 3º ANO DO ENSINO MÉDIO

Data de aceite: 05/12/2019

Data da submissão: 19/11/2019

Amanda Resende Torres

Discente da Universidade Federal do Maranhão –
UFMA:

Grajaú – Maranhão

Link do currículo lattes: <http://lattes.cnpq.br/3226715472705557>

Maria Rosa Galvão Pires Neta

Discente da Universidade Federal do Maranhão -
UFMA

Grajaú – Maranhão

Link do currículo lattes: <http://lattes.cnpq.br/7756159322349036>

Rosana Mendes de Matos Privado

Docente da Universidade Federal do Maranhão –
UFMA

Grajaú – Maranhão

Link do currículo lattes: <http://lattes.cnpq.br/8739346338598446>

RESUMO: O uso de atividades lúdicas em sala de aula ainda é uma atividade pouco explorada, e tem ganhado cada vez mais espaço entre os educadores, e sobretudo pode ser uma maneira de despertar o interesse do aluno pela Química, além disso, colabora como ferramenta de transformação desse aluno em termos sociais, direcionando-o a uma vida

integrada com a sociedade (BERGAMO,2012). De certo, a utilização do lúdico, que inclui jogos, brinquedos e brincadeiras, pode não representar de imediato um aprendizado, mas com certeza desenvolve potenciais no sujeito, até mesmo quando são encaradas como passa tempo, proporcionando mais oportunidades de se abastecer intensamente o educando de informações e conhecimentos, com base nas várias simulações e fantasias que executa (SOARES, 2013). O método aplicado a esta pesquisa apresentou caráter qualitativo, objetivando a obtenção de dados descritivos mediante o contato direto do pesquisador com o objeto de pesquisa, buscando entender os fenômenos pela perspectiva dos participantes da situação estudada. Nesse hiato, o público alvo da presente proposta foram 45 alunos e 1 professor do 3º ano do Ensino Médio, pertencentes à rede pública estadual da cidade de Grajaú-MA. Observou-se a turma selecionada, bem como aplicação de questionário com os alunos e professores, com o propósito de discutir sobre os problemas no ensino de Química e como os jogos são aplicados em sala de aula. Executou-se a proposta do jogo pedagógico “Trilha Orgânica” de Química, relacionado aos conteúdos previamente trabalhado, onde os resultados demonstrados, levam a afirmar que a atividade teve uma boa aceitação por parte dos alunos. Em síntese, compreendeu-se que,

o recurso lúdico deve estar sempre aliado a objetivos pedagógicos, com intuito de estimular o aluno na apropriação de conhecimentos acerca dos assuntos propostos.

PALAVRAS-CHAVE: Química. Jogo. Lúdico. Aprendizagem.

TEACHING AS FACILITATOR TOOL SET IN CHEMICAL TEACHING FOR STUDENTS OF 3RD YEAR OF HIGH SCHOOL

ABSTRACT : The use of recreational activities in the classroom is still a little explored activity, and has been gaining more space among educators, and above all can be a way to arouse the student's interest in chemistry, besides, collaborates as a tool of transformation of this student in social terms, , directing it to a life integrated with society (BERGAMO, 2012). Of course, the use of playfulness, which includes toys and games, it may not immediately represent learning, but it certainly develops potential in the subject, even when viewed as a hobby, providing more opportunities to provide the learner with intense information and knowledge, based on the various simulations and fantasies it performs (SOARES, 2016). The method applied to this research was qualitative, aiming to obtain descriptive data through the direct contact of the researcher with the research object, , seeking to understand the phenomena from the perspective of the participants of the studied situation. In this hiatus, the target audience of this proposal were 45 students and 1 teacher of the 3rd year of high school, belonging to the state public network of the city of Grajaú-MA. The selected class was observed, as well as a questionnaire with students and teachers, with the purpose of discussing the problems in chemistry teaching and how the games are applied in the classroom. The proposal of the pedagogical game "Organic Trail" of Chemistry was executed, related to the contents previously worked, where the results demonstrated, lead to affirm that the activity had a good acceptance by the students. In summary, it was understood that the playful resource must always be allied to pedagogical objectives, in order to stimulate the student in the appropriation of knowledge about the proposed subjects.

KEYWORDS: Chemistry. Game. Ludic. Learning.

1 | INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, é comum ouvir falar das dificuldades que a educação tem enfrentado no que diz respeito à aprendizagem. Devido à inserção de tecnologias cada vez mais atraentes, despertar o interesse dos alunos para aprendizagem vem se tornando uma tarefa cada vez mais difícil para o educador. Desse modo, faz-se preciso criar novos métodos, em que os alunos possam enxergar o aprendizado de forma menos complexa e mais atrativa.

A maioria dos problemas de ensino se deve à maneira como o aluno vê a disciplina. Mormente as da ciência, por serem consideradas de maior dificuldade, geram uma barreira para o discente. Portanto, o professor deve, com a ajuda de recursos didáticos, mostrar ao aluno que é possível aprender de maneira prazerosa

e, conseqüentemente, ter um ensino útil e de qualidade (SOARES, 2016).

Também são encontrados problemas com relação à formação inicial de professores, que, na maioria dos casos, não têm possibilidade de aprimorar seus conhecimentos pedagógicos, concluindo o curso sem pelo menos uma preparação mínima para entrar nas salas de aula. A preparação é o resultado da experiência, e a experiência deve ser adquirida na formação inicial. No entanto, como falta isso, o resultado, infelizmente, são aulas mal ministradas, conduzidas de maneira insegura e sem recursos didáticos, o que também leva à má formação do alunado. O grande desafio é romper com a malformação dos professores de geração em geração (BRASIL, 2007).

Há também a concepção de que o ensino de química é representacional, ou seja, é abstrato e necessita de memorização, o que, por sua vez, gera falta de interesse por parte do aluno. Contudo, com a inserção de novas ferramentas de ensino, o que se espera é motivar os alunos ao prazer de estudar química.

Diante do exposto, esta pesquisa pretende demonstrar como os jogos didáticos podem ser úteis nas salas de aula e também contribuir para o processo de ensino-aprendizagem. Para que isso aconteça, o professor precisa estar preparado, pois haverá muitas perguntas sobre o conteúdo a ser abordado no jogo, bem como a inserção de uma nova ferramenta de ensino. Segundo Soares (2016), deve-se compreender que aprender brincando não é o mesmo que brincar de aprender.

Nessa seara, este trabalho tem por objetivo geral criar, elaborar/confeccionar e aplicar um jogo didático para alunos do nível médio de ensino. Tem também o objetivo de chamar a atenção do discente para a aula, facilitar-lhe o entendimento de conteúdos químicos através de uma atividade divertida e prazerosa, além de melhorar a relação professor-aluno.

A execução do projeto possibilitará um melhor preparo dos estudantes na disputa por vagas nas instituições federais de ensino superior, já que a disciplina de química é importante para esse intuito. Ademais, aventa-se a possibilidade de ocorrer o maior incentivo para que os alunos possam participar do Exame Nacional do Ensino Médio (ENEM).

O presente projeto justifica-se pela necessidade de compreensão da dinâmica escolar, um processo amplo em virtude da variedade de experiências, permitindo reconhecer as individualidades e agir no meio social. Assim, a escola pode auxiliar nesse processo, propondo a elaboração de um projeto político pedagógico pautado na totalidade e nas contradições das relações societárias de classes. Inserida nessa problemática, a instituição escolar desenvolve um papel importante, pois é também responsável pela modificação e melhoria da vida dos indivíduos.

Como uma das queixas mais constantes, sem dúvida, é a falta de interesse, concentração e motivação dos alunos nas atividades acadêmicas, o ensino por meio

do lúdico é uma das alternativas que ora se apresenta.

Existem muitas questões que podem tentar justificar as razões pelas quais ocorre a falta de concentração por parte dos alunos em sala de aula. Desse modo, trabalhar o lúdico em sala de aula poderá auxiliar na solução dos questionamentos em torno do desinteresse dos educandos e em relação à perspectiva que eles possuem sobre o conteúdo a ser aprendido. Supõe-se que o aluno, por meio do lúdico, poderá desenvolver o raciocínio lógico, pensando com agilidade e estratégia, melhorando seu poder de concentração e sua criatividade, abstração, organização de elementos, tomada de decisão, visão espacial. De mais a mais, pode treinar a memorização, o que auxiliará todas as disciplinas.

2 | UTILIDADE E OS DESAFIOS DO ENSINO DE QUÍMICA

A química é uma ciência presente no cotidiano do homem há muitos séculos e exerce uma colaboração significativa. Estuda a matéria e suas transformações e, na escola, faz parte do quadro de disciplinas acadêmicas.

Qualquer relato sobre o ensino e aprendizagem das ciências precisa levar em consideração a natureza do conhecimento a ser ensinado (DRIVER, 1999). Nesse sentido, o conhecimento químico possibilita às pessoas uma leitura de mundo diferente, pois, através dele, é possível entender diversos fenômenos. E essa visão mais ampla permite que os indivíduos se integrem à sociedade de forma mais ativa e consciente. Dito de outro modo, a química é uma ciência fundamental para a compreensão de mundo.

O estudo da química contribui de maneira significativa para a compreensão de assuntos presentes em nosso cotidiano, com o meio ambiente e até mesmo processos que acontecem diariamente em nossas vidas, como metabolismo e ação de medicamentos, tornando, assim, o indivíduo mais crítico e ativo no mundo em que vivemos (SILVA, 2012, p.14).

Chassot (2004) mostra que é importante não simplesmente ensinar química, mas tem-se a necessidade de fazer educação por meio do ensino de química, para tornar o ensino mais útil na formação de cidadãos capazes de agir criticamente na sociedade.

O ensino de química enfrenta grandes desafios, porque, na maioria das escolas brasileiras, ele tem sido de forma mecânica, distante de aspectos formadores (SANTOS; *et al.*, 2007), o que torna o ensino pouco estimulante e atrativo. Esse ensino, tão arcaico e monótono, acaba gerando certo desinteresse e desatenção por parte do aluno em relação à disciplina de química. Perante esses desafios, o insucesso gerado pelo modo como a química vem sendo trabalhada em sala deveria ser um alarmante para os atuais e futuros professores de química pensarem em

meios de potencializar o ensino dessa ciência.

Via de regra, o conhecimento químico possui uma linguagem muito própria, contendo bastantes símbolos, fórmulas, equações químicas, etc. Muitas vezes, essa linguagem mais simbólica é uma preocupação, por se tratar de uma linguagem que possui suas construções próprias, completamente diferente da linguagem cotidiana. MORTIMER (2010) destaca que aprender a linguagem química é fundamental, visto que aprender ciência depende da aprendizagem da linguagem científica.

Urge, então, apresentar algo mais criativo e interessante para os alunos, ir além dos meios didáticos e oferecer um aprendizado mais integrado com o exercício do raciocínio e a apropriação de conteúdo. O desenvolvimento e aplicação de jogos didáticos constituem, pois, um estímulo aos estudantes do 3º ano do ensino médio, para estudar química de uma forma divertida e aumentar o interesse desses estudantes em busca do conhecimento.

2.1 Lúdico no ensino

Originalmente, os termos lúdicos e ludicidade eram associados ao jogo, ao brincar e ao movimento natural, entretanto tais termos passaram a ser reconhecidos como traços essencialmente psicofisiológicos, ou seja, uma necessidade básica da personalidade do corpo e da mente no comportamento humano. Assim, lúdico e ludicidade se apresentam como vetores de desenvolvimento das habilidades psíquicas e fisiológicas (CHASSOT, 2004). As implicações das necessidades lúdicas extrapolaram as demarcações do brincar espontâneo, de modo que tais termos deixaram de ser simples sinônimos de jogos e brincadeiras. O lúdico faz parte das atividades essenciais da dinâmica humana, trabalhando com a cultura corporal, o movimento e a expressão.

Constitui-se em um considerável processo de construção de saberes, autoconhecimento e desenvolvimento humano. Silva e Vargas (2014, p.132) assim compreendem o lúdico:

[...] constitui-se em uma ferramenta de grande importância porque torna belo e prazeroso o ato de aprender, devendo ser uma constante no cotidiano da sala de aula, podendo contribuir para o desenvolvimento do indivíduo como um todo. O trabalho com jogos viabiliza condições para que a criança se conheça, se descubra e ressignifique seus valores, costumes, ideias e papéis, conquistando espaços e vitórias, de forma a vencer desafios como a exclusão social, o isolamento, a inferioridade, a insegurança e o medo em se expressar.

Fica claro que o lúdico faz parte das necessidades essenciais da natureza humana. Caracterizando-se por ser espontâneo e funcional, o ambiente lúdico encerra uma leveza que beneficia aos alunos, despertando o interesse na aula, sua socialização e autoafirmação.

[...] uma atividade livre, conscientemente tomada como “não-séria” e exterior à vida habitual, mas ao mesmo tempo capaz de absorver o jogador de maneira intensa e total. É uma atividade desligada de todo e qualquer interesse material, com a qual não se pode obter qualquer lucro, praticada dentro de limites espaciais e temporais próprios, segundo uma certa ordem e certas regras. (HUIZINGA, 2000, p. 5).

O autor descreve a ludicidade como uma construção de rede de relacionamentos baseada na similaridade de interesses, porquanto sua natureza desprendida, quando conscientemente trabalhada, desenvolve plena e integralmente as potencialidades dos indivíduos relacionados ao processo de ensino-aprendizagem e sua consequente interação social.

Nessa perspectiva, o ensino de Ciências deve ser organizado de forma a desenvolver algumas habilidades nos discentes, entre elas valorizar o trabalho em grupo, capacitar o aluno a exercer seu papel de cidadão consciente na sociedade, desenvolver ações críticas e cooperativas para a construção coletiva do conhecimento. O ensino de ciências deve se dar de forma a construir pensamentos de autonomia e ação (SANTANA, 2012).

Tendo em vista potencializar o ensino de ciências, muitos professores têm buscado diferentes ferramentas didáticas para tornar o conhecimento científico mais claro e acessível, com o objetivo de melhorar a qualidade do ensino e tornar a instituição educacional um lugar mais agradável. Dessa forma, o uso de atividades lúdicas em sala de aula não é recente e tem ganhando cada vez mais espaço entre os educadores (SOARES, 2016). O uso do lúdico pode ser uma maneira de despertar o interesse do aluno pela química e também pode funcionar como meio de transformação deste aluno em termos sociais, direcionando-o a uma vida integrada com a sociedade (BERGAMO, 2012).

A ludicidade caracteriza-se por ser espontânea e prazerosa, ligada ao divertimento e às atividades essenciais dos homens. A presença do lúdico é capaz de envolver o indivíduo de forma tão intensa que se torna um forte fator motivacional. Justamente por isso, as atividades lúdicas são práticas privilegiadas para envolver, motivar e atrair os alunos. O lúdico é uma estratégia de grande valia para ser usado no processo de ensino. SOARES (2016) destaca:

A utilização do lúdico, que inclui jogos, brinquedos e brincadeiras, pode não representar de imediato um aprendizado, mas pode vir a desenvolver potenciais no sujeito, até mesmo quando são encaradas como passatempo, proporcionando mais oportunidades de se abastecer intensamente e informações, de conhecimentos, com base nas várias simulações e fantasias que executa (SOARES, 2016, p. 26).

De acordo com Silva (2013), as atividades lúdicas, no ensino Fundamental e Médio, são práticas privilegiadas para a aplicação de uma educação que vise ao desenvolvimento pessoal do aluno e à atuação em cooperação na sociedade. São

também instrumentos que motivam, atraem e estimulam o processo de construção do conhecimento. Não restam dúvidas de que as atividades lúdicas são de grande importância para a educação, pois, se não bastassem todos os predicados elencados, favorecem o desenvolvimento da forma de expressão e comunicação do aluno, as relações interpessoais e o trabalho em equipe. Esses fatores são elementos valiosos para o bom andamento da aprendizagem no ambiente escolar (SANTANA, 2012).

Grosso modo, o lúdico representa uma possibilidade de ensino que oportuniza a reflexão e a ligação entre o que é imaginário e o que é real. Nesse sentido, a inclusão do lúdico justifica-se na medida em que pode auxiliar os educadores na promoção de uma educação que resgata os valores humanos, assegurando a qualidade de que tanto necessita a escola pública. Enfim, desenvolvendo a criatividade e concentração, a ludicidade recupera a capacidade plena de aprendizagem e abre novos caminhos de sonhos e realizações.

3 | METODOLOGIA

3.1 Abordagem qualitativa e o estudo de caso

O método aplicado a esta pesquisa foi de caráter qualitativo, dele fez parte a obtenção de dados descritivos mediante o contato direto do pesquisador como objeto de pesquisa, já que o pesquisador busca entender os fenômenos pela perspectiva dos participantes da situação estudada. O método qualitativo se assemelha a procedimentos e interpretações dos fenômenos que fazem parte do dia a dia do objeto de pesquisa (NEVES, 1996). Neste caso, os alunos são os objetos de pesquisa e a sala de aula, o ambiente em que eles serão observados, em suas atividades cotidianas.

Para o desenvolvimento da pesquisa com método qualitativo, usou-se o estudo de caso, que se baseia em recorrer à multiplicidade de dados, os quais poderão ser coletados em diferentes momentos e situações, também poderão contar com inúmeros informantes (LÜDKE; ANDRÉ, 2013).

De mais a mais, realizou-se uma revisão bibliográfica, por meio da qual foi delineada a pesquisa. Em seguida, iniciou-se a construção do jogo “Trilha Orgânica”, a fim de que, por intermédio da sua aplicação, fosse possível relatar se realmente ele seria uma ferramenta produtiva, no que diz respeito ao ensino de química. O jogo “Trilha Orgânica” é de criação das autoras desta pesquisa, porém, para que fosse construído, baseou-se em outros jogos de tabuleiro.

A pesquisa foi desenvolvida conforme o roteiro pré-determinado. De acordo com os dados já coletados, ter-se-á uma visão panorâmica dos problemas que o professor enfrenta dentro das salas de aula para aplicar os conteúdos de química.

Utilizou-se a aplicação do jogo já mencionado, em uma turma de 3º ano do

Ensino Médio na disciplina de química, buscando averiguar se as atividades lúdicas são aceitas de forma satisfatórias por 45 alunos, ou ainda, se há algum tipo de resistência por parte deles e até mesmo do professor, que, muitas das vezes, nunca teve contato com tais atividades.

Consoante Lüdke e André (2013), o método de observação provoca um contato pessoal e estreito entre o pesquisador e o fenômeno pesquisado, por isso gera experiências diretas. E ainda, através da observação, é possível descobrir novos aspectos do problema em estudo. A observação também permite a coleta de dados, quando se são impossíveis outras formas de comunicação.

Além da observação, foi aplicado um questionário ao professor responsável pela turma selecionada, para aplicação do jogo, e também aos alunos, para obtenção dos resultados sobre a eficácia do jogo como ferramenta didática.

4 | DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

4.1 Construção do Jogo

O jogo de trilha orgânica é criação das próprias autoras, mas com base nos jogos de tabuleiro comuns existentes. Essa opção encontra respaldo em Soares (2016), para quem, quando o jogo é baseado em outros que os alunos já conhecem, facilita a aplicação e o desempenho, porque as regras básicas já são conhecidas, dado que estas são fundamentais para a aplicação bem-sucedida de um jogo. Além das regras, a diversão gerada foi outro fator que levou à escolha de criá-lo embasado em jogos familiares, o de tabuleiro, porque é um jogo recreativo que geralmente envolve muito os jogadores, então foi escolhido para criar o jogo “Trilha Orgânica”.

De acordo com os níveis de interação jogo/jogador, o jogo “Trilha Orgânica” se encaixa no nível II, caracterizado pelo espírito de competição e por ser realizado em grupos, conforme Soares (2016).

A criação e a construção do jogo causaram um resultado muito satisfatório. Pelo design original, o jogo chamou a atenção e trouxe resultados positivos tanto aos alunos que tiveram a experiência de jogá-lo, quanto às demais pessoas que tiveram algum tipo de contato com o jogo.

4.2 Aplicação do Jogo Trilha Orgânica

O jogo foi aplicado a uma turma de 3º ano do Ensino Médio. A turma já havia tido aulas anteriormente sobre o conteúdo ligado ao jogo trilha orgânica, portanto, o conteúdo já tinha sido estudado pelos alunos. Nesse caso, o jogo foi usado para reforçar o que fora estudado. As regras foram disponibilizadas para os alunos, em caso de alguma dúvida referente a elas. Antes da aplicação, as regras foram reiteradas de forma detalhada e clara, para que não houvesse nenhum problema de

entendimento, e sim um bom desempenho.

De fato, como atesta Soares (2016), as regras criam ordem e determinam o jogo. E com a aplicação do produto, percebeu-se que um bom entendimento sobre as regras garante mesmo o sucesso na aplicação do jogo, uma vez que, em relação às regras, não foi apresentado nenhum tipo de problema durante a aplicação do jogo, conferindo resultados positivos. A escolha de um estilo de jogo já conhecido também ajudou muito para o entendimento das regras, pois as básicas os alunos já conheciam e dominavam muito bem. O espaço para a aplicação foi a sala de aula, já que o estilo do jogo não necessitava de um espaço mais amplo., ou seja o espaço de aplicação dos jogos deve ser adequado às ações propostas (Soares, 2016).

O jogo foi aplicado em uma turma de 3º ano de Ensino Médio na Escola Estadual Nicolau Dino, com a participação de alunos com faixa etária entre 17 e 18 anos. Em geral, houve uma grande aceitação por parte dos alunos envolvidos e, conseqüentemente, uma complementação no seu aprendizado. Ao terminar as etapas de aplicação do jogo, foi entregue um questionário aos discentes e também ao professor regente da disciplina, contendo perguntas relativas à atividade desenvolvida. No total, 45 alunos participaram da atividade. Nenhum deles se opôs a participar.

Ao serem questionados sobre o interesse em estudar química, 73% dos alunos indicaram que gostam de estudá-la e 27% que não. Percebemos que os que afirmaram não ter interesse em estudar química, não tiveram estímulo por parte de seus antigos professores e nunca tiveram aulas lúdicas antes.

Sobre já ter participado de atividades lúdicas em sala de aula, 80% responderam positivamente, e 20% responderam não. Na verdade, houve certo receio por parte de alguns, que nunca ouviram falar em jogos como ferramenta no ensino de química, porém isso não impediu o contato direto com o jogo.

Sobre a opinião sobre se os jogos ou outra atividade lúdica tornam as aulas de química mais prazerosas, 100% dos educandos mostraram que sim, caracteriza o desenvolvimento das funções cognitivas e sociais, interioriza conhecimentos, mobiliza as relações funcionais, permite a interação com seus semelhantes, contribuindo para a melhoria do ensino, qualificação e formação crítica do educando.

Acerca da avaliação do jogo aplicado e a possibilidade de se aprender química por meio dele, 96% dos educandos responderam que sim, o jogo estimula a estudar mais e ajuda a fixar o conteúdo, e 4% responderam que não. Analisando suas respostas, podemos perceber que o interesse pela atividade proposta foi de grande significância, já que todos ficaram atentos desde o primeiro momento, a explicação das regras, até o término do jogo.

Por fim, foram instigados a fazer uma avaliação do jogo Trilha Orgânica. 96% disseram que o consideraram interessante e divertido, pois ajuda a memorizar e

aprender os assuntos com mais facilidade, e 4% o tomaram como chato, por não gostarem de jogos. Notamos que, ao se deparar com cada pergunta, os discentes se mostraram interessados, até destacaram folhas de caderno para elaborar suas respostas antes de transcrevê-las no questionário.

É pertinente a necessidade de inserção de diversificadas modalidades de atividades lúdicas nas salas de aula, tanto para motivar a socialização entre os alunos, quanto para contribuição na aprendizagem. Os resultados demonstrados levam a afirmar que a atividade teve uma boa aceitação por parte dos discentes.

Enquanto os alunos participavam da atividade, foi também entregue à professora regente da turma um questionário. O educador entrevistado é Licenciado em Química. Destacamos que a prática como componente curricular propicia a articulação entre a teoria e a prática nos currículos dos cursos de formação de professores, porque integra a formação específica da área de conhecimento, com situações práticas que subsidiam o futuro professor a exercer a docência. Reiteramos que tal articulação deve propiciar a simetria invertida e a transposição didática, cruciais para a boa atuação profissional em sala de aula.

Questionou-se ao professor se durante o curso de graduação ele teve contato com alguma disciplina que o auxiliou a trabalhar com atividades lúdicas. Respondeu positivamente, demonstrando que, em sua formação, teve um incentivo e uma clareza maior de que ludicidade é uma metodologia capaz o suficiente de propiciar a aprendizagem de maneira prazerosa, daí estar ganhando cada vez mais espaço.

No concernente à utilização de jogos para motivar e despertar o interesse dos alunos, respondeu *“sempre utilizei esse tipo de atividade, para que houvesse melhor aprendizado”*. A turma é bastante evoluída, e essa nova metodologia que está sendo aplicada por seu professor vem surtindo efeitos significativos.

Quando questionado sobre os resultados obtidos nas atividades lúdicas por ele aplicadas, afirmou que os resultados sempre foram *“muito satisfatórios”*. É perceptível a evolução da turma, tanto em termos teóricos quanto em valores, tornando o alunado um cidadão mais crítico.

Ao indagarmos se considerava o uso de atividades lúdicas no ensino de química um recurso que poderia melhorar a aprendizagem, obteve-se resposta positiva, caracterizando o lúdico como reconhecimento da linguagem dos novos tempos, abrindo portas e janelas para novas formas de aprendizagem e descobertas de conhecimento.

Quanto à avaliação do professor sobre o jogo Trilha Orgânica, considerou-o *“maravilhoso, divertido, cheio de conhecimento e muita ludicidade. Percebi que os alunos gostaram e tiraram várias dúvidas relacionadas aos assuntos abordados”*.

Analisando as afirmações da professora, podemos dizer que o jogo “trilha orgânica” contribuiu para reforçar o aprendizado do alunado, e esse tipo de atividade

tem boa aceitação por parte do docente.

5 | CONSIDERAÇÕES FINAIS

A elaboração do presente trabalho aponta o jogo didático como uma metodologia alternativa de ensino, que oportuniza a aprendizagem de conteúdos estudados em Química Orgânica, no 3º ano do Ensino Médio. Isso porque a utilização dos jogos didáticos como ferramentas complementares das atividades padrões permite a formação de um ambiente mais agradável e estimulante ao aluno. Dessa forma, promove o envolvimento, facilita a construção de conhecimentos e memórias duradouras e, principalmente, desperta o desejo de buscar respostas para perguntas soltas e, às vezes, nem cogitadas em aula.

Contudo, o recurso lúdico deve estar sempre aliado a objetivos pedagógicos definidos, a fim de que sua aplicação não resulte apenas em divertimento. Assim, o recurso lúdico elaborado busca estimular o aluno na apropriação de conhecimentos acerca dos assuntos referentes ao 3º ano do Ensino Médio. O jogo, confeccionado com materiais de baixo custo, mostrou ao docente a viabilidade de se produzirem tais recursos, mesmo com pouco capital, de maneira a motivar a produção daqueles pelos professores.

A realização de posteriores testes de validação do jogo proposto permitiu possíveis correções e a disponibilização para uso como ferramenta no ensino/aprendizagem sobre os assuntos abordados no 3º ano do Ensino Médio. Os resultados atestaram que os jogos e as brincadeiras despertam a participação e o envolvimento de todos na realização de atividades criativas e lúdicas. Por sua vez, as aulas de química passam a ter mais significados, tornando-se produções de aprendizado mútuo.

Em síntese, o entrelace criativo e lúdico que une o Ensino Médio ao Conteúdo Estruturante, a jogos e brincadeiras, pode retomar a motivação pelas aulas de química, que há tempos está enfadonha. Nota-se que, no método tradicional de ensino, há um alargamento da relação professor-aluno, o que pode dificultar na aprendizagem. No jogo, há um estreitamento dessas relações, visto que o aluno vai enxergar o professor como um parceiro da atividade. Por outro lado, para que um jogo seja construído e ministrado, é preciso ficar atento a inúmeros fatores, como o jogo ser divertido e atraente ao aluno. Não deve conter regras muito complexas, por dificultar a atenção do discente. E ainda precisa abordar o conteúdo que está dentro do plano de ensino, com o intuito de que realmente seja uma contribuição, e não somente um passatempo.

Por fim, ensinar brincando tem a possibilidade de ser muito mais eficiente do que o método tradicional de ensino, porquanto a brincadeira está presente desde a nossa infância e pode sim ser eficaz na adolescência e vida adulta, no que diz

respeito à aprendizagem de conteúdos na sala de aula. Jogar e brincar não são ações somente para a fase da infância. É possível direcionar atividades também para grupo de adolescentes, jovens e adultos, basta incorporar elementos com criatividade e ludicidade.

REFERÊNCIAS

BERGAMO, Joseila Aparecida. **Química Encantada: Os jogos no ensino da Química.** (Monografia de graduação) - Faculdade Integrada da Grande Fortaleza, Fortaleza, 2012. Disponível em: <http://www.nead.fgf.edu.br/novo/material/monografias_quimica/joseila_aparecida_bergamo.pdf>. Acesso em: 10 abr. 2019.

BRASIL. **Atendimento educacional especializado: Orientações gerais e Educação a Distância.** Brasília/DF: SEESP, SEED, MEC, 2007. Disponível em: <http://portal.mec.gov.br/seesp/arquivos/pdf/aee_ead.pdf>. Acesso em: 10 abr. 2019.

CHASSOT, Attico. **Para Que(m) é Útil o Ensino?** 2. ed. Canoas: Ulbra, 2004.

DRIVER, R; et al. Construindo conhecimento científico na sala de aula. **Química Nova na Escola**, N°9, maio, 1999. Disponível em: <http://qnesc.s bq.org.br/online/qnesc09/aluno.pdf>. Acesso em: 10 abr. 2019.

HUIZINGA, Johan. **Homo Ludens.** 4. ed. São Paulo: Editora Perspectiva, 2000.

LÜDKE, Menga; ANDRÉ, Marli Eliza Dalmazo Afonso. **Pesquisa em educação: abordagens qualitativas.** São Paulo: EPU, 1986.

MORTIMER, Eduardo Fleury. As Chamas e os Cristais Revisitados: estabelecendo diálogos entre a linguagem cotidiana no ensino das Ciências da natureza. IN: SANTOS, Wildson Luiz Pereira Dos, MALDANER, Otavio Aloisio **Ensino de Química em Foco.** 4. ed. Ijuí: Editora UNIJUI, 2010.

NEVES, J. L; Pesquisa Qualitativa – Características, Usos e Possibilidades. **Caderno de pesquisas em administração**, v. 1, n° 3. São Paulo, 1996. Disponível em: http://www.hugoribeiro.com.br/biblioteca-digital/NEVES-Pesquisa_Qualitativa.pdf. Acesso em: 10 abr. 2019.

SANTANA, Eliana Moraes de. **O uso do jogo autódromo alquímico como mediador da aprendizagem no ensino de Química.** 2012. Dissertação (Mestrado em Ensino de Química) - Ensino de Ciências (Física, Química e Biologia), Universidade de São Paulo, São Paulo, 2012. doi:10.11606/D.81.2012.tde-31052012-150554. Acesso em: 10 abr. 2019.

SANTOS, Wildson. Luiz Pereira dos; et al. Química e Sociedade: um projeto brasileiro para o ensino de química por meio de temas CTS . 2009-. ISSN 2013-1755, SCQ-IEC. **Educació Química - EduQ**, n. 3, p. 20- 28. Disponível em: <<http://revistes.iec.cat/index.php/eduq/article/download/804/29684>>. Acesso em: 10 abr. 2019.

SILVA, S. G. **As Principais Dificuldades na Aprendizagem de Química Na Visão dos Alunos do Ensino Médio.** IX Congresso de Iniciação Científica do IFRN, 2013. Disponível em: <<https://docplayer.com.br/31523047-As-principais-dificuldades-na-aprendizagem-de-quimica-na-visao-dos-alunos-do-ensino-medio.html>>. Acesso em: 10 abr. 2019.

SILVA, T. P. **A Utilização do Jogo Ludo Químico como Instrumento Motivador e Facilitador da Aprendizagem de Cinética Química na 2ª série do Ensino Médio do Colégio Estadual Professor José Abdalla.** 2012. (Monografia de graduação) - Universidade Estadual de Goiás. Anápolis, 2012. Disponível em: <<http://www.ccet.ueg.br/biblioteca/?go=monografia&id=192&curso=16>>. Acesso em: 10 abr. 2019.

SILVA, Tatiane Medianeiro Dutra; VARGAS, Patrícia Leal. O lúdico e a aprendizagem da pessoa com deficiência visual. **Revista Pós-Graduação: Desafios Contemporâneos**, v.1, n. 1, jun./2014. Disponível em: <<http://ojs.cesuca.edu.br/index.php/revposgraduacao/article/view/620/369>>. Acesso em: 10 abr. 2019.

SOARES, Márlon Herbert Flora Barbosa. Jogos e Atividades Lúdicas para o Ensino de Química. **Revista Debates em Ensino de Química**, v.2, n.2, out.2016. Disponível em: <<http://www.journals.ufrpe.br/index.php/REDEQUIM/article/view/1311/1071>>. Acesso em: 10 abr. 2019.

FLUORESCÊNCIA: EM BUSCA DE UM APRENDIZADO MAIS DINÂMICO E COMPREENSÍVEL

Data de aceite: 05/12/2019

Jailson Silva Damasceno

Instituto Federal de Educação, Ciência e
Tecnologia do Amapá – IFAP

Macapá – Amapá

<http://lattes.cnpq.br/1719707313713563>

Nazaré Souza Almeida

Instituto Federal de Educação, Ciência e
Tecnologia do Amapá – IFAP

Macapá – Amapá

<http://lattes.cnpq.br/3954604295743388>

Ziran Cardoso Balieiro

Instituto Federal de Educação, Ciência e
Tecnologia do Amapá – IFAP

Macapá – Amapá

<http://lattes.cnpq.br/7466192978183869>

Adriana Lucena de Sales

Instituto Federal de Educação, Ciência e
Tecnologia do Amapá – IFAP

Macapá – Amapá

<http://lattes.cnpq.br/4912401369967173>

Emmanuele Maria Barbosa Andrade

Instituto Federal de Educação, Ciência e
Tecnologia do Amapá – IFAP

Macapá – Amapá

<http://lattes.cnpq.br/8372781887848984>

RESUMO: Em função de um ensino de química ainda persistir com dificuldades na efetivação

da aprendizagem, este artigo faz uso dos conceitos e aplicações do modelo atômico de Bohr, o qual apresenta vasta relutância em sua compreensão por parte dos alunos, visto que é de característica abstrata, mas que pode ser explorado com a utilização de metodologias alternativas agregadas no processo de ensino aprendizagem. A fluorescência é um efeito luminoso causado por excitação eletrônica, substâncias fluorescentes existentes no cotidiano podem ser utilizadas para aprimorar a compreensão dos alunos sobre os postulados de Bohr e a estrutura da matéria. Tendo em vista esta possibilidade, este trabalho tem como objetivo utilizar a fluorescência como estratégia de ensino do modelo atômico de Bohr para endereçar um processo de aprendizado mais dinâmico e compreensível. Este trabalho infere que propor a educação diferenciada possibilita melhores resultados na aprendizagem dos alunos, práticas experimentais são alternativas eficazes, ademais, temas como fluorescência, possibilita a compreensão e desperta o interesse do aluno pelo conteúdo.

PALAVRAS-CHAVE: Fluorescência, modelo atômico de Bohr, prática experimental.

FLUORESCENCE: IN SEARCH OF A
MORE DYNAMIC AND UNDERSTANDABLE
LEARNING

ABSTRACT: Due to a chemistry teaching still persist with difficulties in the effectiveness of learning, this article makes use of the concepts and applications of Bohr atomic model, which presents vast reluctance in their understanding on the part of the students, since it is of abstract characteristic, but can be explored with the use of alternative methodologies aggregated in the learning teaching process. Fluorescence is a luminous effect caused by electronic arousal, fluorescent substances existing in everyday life can be used to improve students' understanding of Bohr's postulates and the structure of matter. In view of this possibility, this work aims to use fluorescence as a teaching strategy of Bohr atomic model to address a more dynamic and understandable learning process. This work infers that proposing differentiated education enables better results in the learning of students, experimental practices are effective alternatives, moreover, themes such as fluorescence, enables understanding and arouses the interest of student by content.

KEYWORDS: Fluorescence, Bohr model, Experimental practice.

1 | INTRODUÇÃO

O ensino de química ainda encontra grandes dificuldades nas escolas brasileiras no que tange ao desempenho dos alunos. Este fato é comumente relacionado a dificuldade de trabalhar os conteúdos de química e a relutância nas práticas tradicionais de ensino.

Um caso particular é a aplicação do conceito do modelo atômico de Bohr (1913), um dos conteúdos que requer do aluno um nível de abstração elevado para entender a constituição da partícula microscópica formadora da matéria em geral. Isso implica a dificuldade de explorar o conteúdo ao ponto de haver aprendizagem significativa, caso não haja um método facilitador.

Fundamentar toda a teoria torna-se difícil para os alunos de ensino médio, porém, o fenômeno da fluorescência, um efeito luminescente que tem seu conceito diretamente relacionado aos princípios postulados por Bohr, é facilmente demonstrado através de experimentos.

Algumas substâncias que estão presentes no cotidiano do aluno apresentam propriedades fluorescentes, a exemplo a clorofila presente nas plantas e a riboflavina que é o princípio ativo da pílula do complexo B. Diante desta possibilidade, torna-se relevante associar meios alternativos, neste caso uma prática experimental, com o conteúdo teórico afim de facilitar a compreensão do aluno.

2 | MODELO ATÔMICO DE BOHR E A RELAÇÃO COM A FLUORESCÊNCIA

O modelo de Bohr teve base na teoria já conhecida do cientista Ernest Rutherford (1911) que propôs o átomo ser uma partícula constituída de duas regiões,

a eletrosfera (onde estão os elétrons) e um núcleo (onde estão os prótons). Segundo Brown *et al.* (2016, p. 229) Bohr usou ideias de Einstein e Planck sobre o efeito fotoelétrico para explicar linhas espectrais observadas no átomo de hidrogênio.

Em 1905, cinco anos após Max Plank apresentar a teoria quântica, Albert Einstein resolver o mistério do efeito fotoelétrico, fenômeno em que elétrons são ejetados da superfície de certos materiais quando expostos a determinada radiação (CHANG e GOLDSBY, 2013, p. 281). As deduções de Einstein sugeriam que um feixe de luz, na verdade, é um feixe composto de partículas, a qual denominou de fótons.

A teoria quântica de Plank sugere que a energia é quantizada, ou seja, transferida em pequenos pacotes definidos de energia, com base nisto, Einstein deduziu que cada fóton tem energia, expressa pela equação, em que ν é a frequência da radiação, h é a constante de Planck (CHANG e GOLDSBY, 2013, p.281).

Segundo Brady e Humiston (1986, p.78), o trabalho de Einstein influenciou a descoberta de outros mistérios da física clássica, como os espectros de emissão dos átomos, pois, a análise da luz que os átomos emitem quando são energizados foi a chave que permitiu a dedução da estrutura eletrônica dos elementos.

A partir das observações, Bohr postulou que o elétron só poderia ocupar determinadas órbitas com energias quantizadas (CHANG e GOLDSBY, 2013, p.286), a região onde os elétrons se encontram é constituída de níveis energéticos e que os elétrons estão em órbitas com certos raios, correspondentes a energias específicas.

Um elétron em determinada órbita encontra-se em um estado de energia permitido a aquela região e que sua permanência na mesma não altera seu potencial energético, ou seja, uma órbita estacionária do elétron. Ainda segundo Brown *et al.* (2016, p. 231) a energia é emitida ou absorvida pelo elétron quando o elétron muda de um estado de energia permitido para outro.

Segundo Spencer *et al.* (2000, p. 89) quando a luz é absorvida, um elétron passa de um estado de energia menor a outro de energia maior. A energia da radiação é igual a diferença entre as energias dos estados (estado excitado). Essa energia é emitida ou absorvida na forma de um fóton.

Este efeito de absorção e emissão de energia pelos elétrons explica o fenômeno denominado de fluorescência, efeito luminoso que ocorre em algumas substâncias quando submetidas a uma determinada quantidade de energia.

A fluorescência é um caso particular da luminescência, segundo Hage e Carr (2012, p.451) esse efeito descreve a luz quando é emitida por uma amostra após se tornar eletronicamente excitada por radiação eletromagnética, sua característica principal está postulada ao fato de a luminosidade formada ser de caráter instantâneo, ou seja, cessada no momento em que não há mais a fonte eletromagnética.

3 | PROPOSTA DE ENSINO DO MODELO ATÔMICO DE BOHR ATRAVÉS DE AULAS EXPERIMENTAIS

A utilização de aulas experimentais possibilita um processo de ensino que associa o contexto do aluno com o componente curricular em estudo. Lima (2012, p. 98) discorre que o ensino de química se torna efetivo quando acontece de forma problematizadora, desafiadora e estimuladora, uma vez que o seu objetivo é a condução para a construção de um saber científico.

Nesse desenhar, é relevante propor metodologias de ensino que associam ações experimentais com o cotidiano do aluno e a teoria proposta. Segundo Silva (2016, p. 25) o uso somente da lousa e giz como recurso didático nas aulas caracteriza um processo de ensino tradicionalista e que a não associação do contexto do aluno com o conteúdo aumenta a possibilidade de não haver eficiência no processo, ressalta ainda que, ações como práticas inovadoras são necessárias.

Abordar a teoria do modelo atômico de Bohr com a utilização de temáticas associadas ao fenômeno e, que estão presentes no cotidiano do aluno, é uma forma de contextualizar o conteúdo e assim, quebrar as tendências de ensino tradicional nas aulas de química, facilitando o ensino e aprendizagem.

Dessa forma, o objetivo deste trabalho é propor experimentalmente a utilização da fluorescência como estratégia de ensino do tema estrutura atômica, mais especificamente do modelo atômico de Bohr.

Em concordância com Nery e Fernandez (2004, p.42) a fluorescência é um fenômeno atraente e rotineiramente presente na vida dos estudantes, deste modo, espera-se com aplicação de experimentos que haja discussões em sala de aula, facilitando a mediação do professor e tornando o assunto Modelo de Bohr um tópico mais compreensível e significativo.

4 | PROCEDIMENTOS METODOLÓGICOS

A metodologia utilizada no trabalho é de natureza aplicada, de acordo com Almeida (2014, p. 25) a pesquisa científica aplicada, por sua vez, normalmente faz uso dos conhecimentos que já foram sistematizados, com o intuito de solucionar problemas organizacionais ou do ser humano. Assim, elaborou-se um roteiro experimental que faz uso de prática onde pode ser demonstrado o fenômeno da fluorescência para demonstração de conceitos relacionados ao modelo atômico de Bohr.

O experimento foi aplicado duas vezes em locais distintos, a primeira apresentação foi no Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Amapá – IFAP, *campus* Macapá, no evento do Dia do Químico em uma oficina intitulada “Aplicação da Luz no Fascinante Mundo da Química”. A segunda apresentação

ocorreu em amostra científica na Escola Estadual Professor José Barroso Toste no município de Santana-AP.

A aplicação obedeceu ao seguinte roteiro: inicialmente foi realizada uma breve discussão sobre o modelo atômico de Bohr explorando conceitos e seus postulados, destacando sua importância para o desenvolvimento da ciência e fazendo relações com aplicabilidade, a exemplo a fluorescência (Figura 1).



Figura 1 - Debate sobre o modelo atômico de Bohr.

Fonte: Autores.

Posteriormente foram apresentadas substâncias fluorescentes (Figura 2) que estão no cotidiano dos alunos: folhas de vegetais verdes, água tônica e pílula do complexo B, levando a importância de se conhecer propriedades e características de substâncias que estão relativamente ligadas ao cotidiano desses alunos e que podem representar conceitos importantes dentro de conteúdos específicos.



Figura 2 - Apresentação de substâncias fluorescentes.

Fonte: Autores

Das folhas de vegetais verdes é possível fazer a extração da clorofila, esta que é o pigmento responsável por absorver a energia do sol para fazer a fotossíntese e, contém propriedades fluorescentes. A água tônica tem como ingrediente ativo a quinina, um alcaloide fluorescente que lhe confere o sabor amargo e é acrescentado na bebida sob a forma de sulfato de quinino (NERY e FERNANDEZ, 2004).

A pílula do complexo B, ou vitamina B2, também denominada de riboflavina é encontrada em vários alimentos, entre eles leite e ovos, e contém propriedades fluorescentes (NERY e FERNANDEZ, 2004). Essas três substâncias estão presentes no cotidiano do aluno, o que possibilita a utilização em experimentos para demonstrar a fluorescência.

Após a apresentação das substâncias, emitiu-se uma fonte energética provinda de uma lâmpada negra com radiação eletromagnética na faixa do UV-A, dentro de uma caixa escura para observar os efeitos luminosos das substâncias, cada qual com suas cores e tonalidades específicas.

5 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

A aplicação dos experimentos causou certa admiração dos alunos, tendo em vista as cores produzidas pela luz fluorescente. A riboflavina, quando diluída em água apresenta uma cor amarela, uma vez submetida a radiação da luz UV apresenta fluorescência verde. A clorofila, extraída de folhas de vegetais verdes, apresenta cor natural verde, no entanto, sob radiação UV apresenta fluorescência de cor vermelha escuro.

A água tônica, que à luz natural apresenta-se incolor, por sua vez, quando exposta a radiação da luz UV emite radiação fluorescente de cor azul intensa. As

três soluções, expostas na Figura 3, respectivamente da esquerda para direita, aduzem cores e intensidades diferentes dos naturais e, conseqüentemente, causam curiosidade e olhares atenciosos dos alunos.

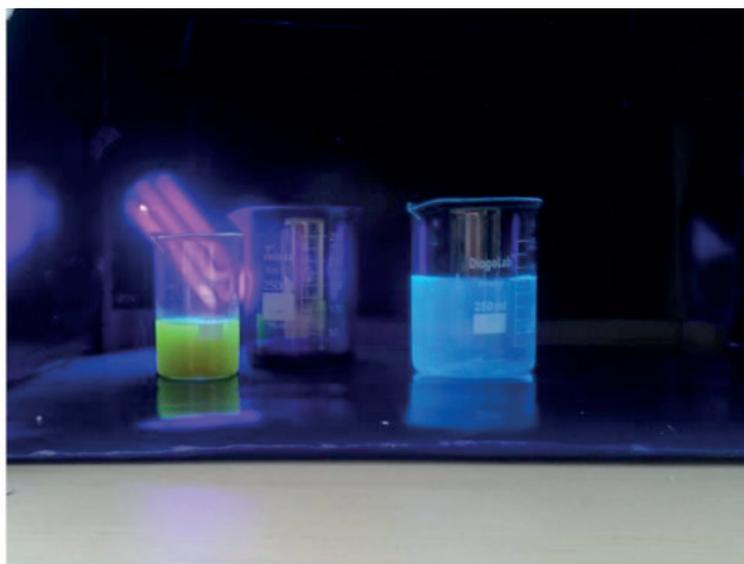


Figura 3 - Fluorescência da Riboflavina, Clorofila e Água Tônica.

Fonte: Autores

Posteriormente foi aplicado um questionário, onde foi possível constatar que a realização do experimento, para 87% dos alunos, possibilitou mais facilidade na compreensão do conteúdo, e conseqüentemente despertou maior interesse pela disciplina. Este dado corrobora com a necessidade de uma reformulação da aplicação de meios práticos para a disciplina, ressaltando que a prática experimental se faz relevante no ensino da química.

Em concordância com Pereira (2013, p. 01) há a necessidade em utilizar formas alternativas no ensino de química, de tal modo em que haja o objetivo de despertar o interesse, raciocínio e entendimento dos conceitos. Contudo, os professores precisam avaliar sua proposta de ensino e adaptar novas metodologias ao contexto em que trabalha, para assim, propor o ensino de química de forma dinâmica e compreensível.

6 | CONSIDERAÇÕES FINAIS

Partindo dos resultados obtidos, este trabalho infere que propor a educação diferenciada possibilita melhores resultados na aprendizagem dos alunos. É necessário que cada profissional se policie diante do seu desempenho e de sua metodologia de ensino, visando o aprendizado dinâmico e compreensível.

O ensino do modelo atômico de Bohr, apesar de apresentar conceitos amplos e bastante especulativo, requer formas alternativas para quebrar os paradigmas

da dificuldade. Práticas experimentais são alternativas eficazes, ademais, temas como fluorescência, possibilita a compreensão, desperta o interesse do aluno pelo conteúdo e, por conseguinte, maior finalidade pela disciplina.

REFERÊNCIAS

ALMEIDA, M. S. **Elaboração de projetos, TCC, dissertação e tese: uma abordagem simples, prática e objetiva.** 2 ed. São Paulo: Atlas, 2014.

BRADY, James E. & HUMISTON, Gerard E. **Química Geral**, 2. ed. vol.2. Traduzido por: Cristina Maria Pereira dos Santos; Roberto de Barros Faria. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 1986. 662p.

BROWN, *et. al.* **Química: a ciência central.** 13. ed. São Paulo: Pearson Education do Brasil, 2016.

CHANG, R. GOLDSBY, K. A. **Química – 11. Ed.** – Porto Alegre: AMGH, 2013.

HAGE, D. S. CARR, J. D. **Química analítica e análise quantitativa.** 1. ed. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2012.

LIMA, J. O. G. **Perspectivas de novas metodologias no Ensino de Química.** Revista espaço acadêmico - nº 136. Setembro, 2012.

NERY, A. L. P; FERNANDEZ, C. **Fluorescência e estrutura atômica: experimentos simples para abordar o tema.** Química Nova na Escola, 2004. n.19, p. 39-42.

PEREIRA, A. *et. al.* **Uso de Materiais Alternativos em Aulas Experimentais de Química.** 2013. Disponível em: <<http://www.abq.org.br/cbq/2013/trabalhos/14/3127-16955.html>>. Acesso em jan. 2016.

SILVA, A. P. M. **Geometria molecular: elaboração, aplicação e avaliação de uma sequência didática envolvendo o lúdico.** Dissertação (Mestrado em Ensino de Ciências da Natureza) Universidade Federal Fluminense, 2016.

SPENCER, J. M. *et. al.* **Química: estructura y dinámica.** 1. ed. México: CECOSA, 2000.

QUÍMICA DOS CARBOIDRATOS: ESTUDO DAS FUNÇÕES BIOLÓGICAS E ASSOCIAÇÃO COM O BEM ESTAR COMO PROPOSTA DE ENSINO

Data de aceite: 05/12/2019

Jailson Silva Damasceno

Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Amapá – IFAP

Macapá – Amapá

<http://lattes.cnpq.br/1719707313713563>

Nazaré Souza Almeida

Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Amapá – IFAP

Macapá – Amapá

<http://lattes.cnpq.br/3954604295743388>

Manoela dos Santos Assunção

Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Amapá – IFAP

Macapá – Amapá

<http://lattes.cnpq.br/8183612011175608>

Adriana Lucena de Sales

Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Amapá – IFAP

Macapá – Amapá

<http://lattes.cnpq.br/4912401369967173>

RESUMO: No estudo da química dos alimentos há uma divisão de substâncias fundamentais como: carboidratos, lipídios e proteínas. Estas são responsáveis pelo bom funcionamento do organismo, dentre elas, a principal fonte de energia necessária para o corpo humano está contida nos carboidratos,

o que leva este artigo a buscar compreender as funções dos carboidratos no organismo humano, identificando através da realização de experimento quais alimentos contêm essas substâncias. Este trabalho foi desenvolvido durante a programação da Semana Nacional de Ciência e Tecnologia por acadêmicos do curso de licenciatura em química do IFAP – Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Amapá, através da realização de uma oficina composta de aula teórica seguido de prática experimental, possibilitando a fundamentação dos conceitos abordados para alunos do ensino médio. Os resultados se deram de maneira significativa, analisado através de questionários, foi possível constatar que o público compreendeu a informação passada criando entendimento para aplicar em suas rotinas alimentares a criticidade, este fato conclui que o ensino aprendizagem se configurou na construção do conhecimento adquirido ao longo da oficina.

PALAVRAS-CHAVE: Ensino de Química, Carboidratos, Química dos alimentos.

CARBOHYDRATE CHEMISTRY: STUDY OF BIOLOGICAL FUNCTIONS AND ASSOCIATION WITH WELL-BEING AS A TEACHING PROPOSAL

ABSTRACT: In the study of food chemistry there

is a division of fundamental substances such as carbohydrates, lipids and proteins. These are responsible for the proper functioning of the organism, among them, the main source of energy necessary for the human body is contained in carbohydrates, what leads this article to seek to understand the functions of carbohydrates in the human body, identifying through the realization of an experiment which foods contain these substances. This work was developed during the programming of the National Week of Science and Technology by academics of the chemistry degree course of IFAP - Federal Institute of Education, Science and Technology of Amapá, through the realization of a workshop composed of theoretical class followed by experimental practice, enabling the foundation of the concepts addressed to high school students. The results were significantly analyzed through questionnaires, it was possible to verify that the public understood the past information creating understanding to apply in their eating routines the criticality, this fact concludes that the learning education was configured in the construction of knowledge acquired throughout the workshop.

KEYWORDS: Chemistry Teaching, Carbohydrates, Food Chemistry

1 | INTRODUÇÃO

Os alimentos são as principais substâncias responsáveis pelo balanço energético do corpo humano e desempenham um papel fundamental nas funções biológicas do organismo. No estudo da química dos alimentos há uma divisão de substâncias fundamentais como: carboidratos, lipídios, minerais e proteínas.

A principal fonte de energia necessária para o funcionamento do corpo humano está contida nos carboidratos, segundo Santos (2013, p.67) os carboidratos constituem 65% de nossa dieta e são usados, principalmente, como fonte de energia, além de serem utilizados na síntese de outras substâncias. O bom condicionamento físico depende de reposição constante dos nutrientes necessários para o funcionamento correto do organismo.

O uso do tema alimentos na intervenção de aulas no ensino médio é importante para a educação com o bem-estar social. A atual sociedade está em constante aumento nos números de obesidade, e um dos principais fatores ligados a esse dado é a má educação alimentar.

Diante do contexto, este estudo tem como objetivo compreender as funções dos carboidratos no organismo humano, identificando através da realização de experimento quais alimentos contêm essas substâncias. Especificamente entender as funções dos carboidratos relacionando-os com o cotidiano; compreender a importância de conhecer essas substâncias para que se tenha conhecimento da forma que podem prejudicar ou contribuir para uma boa alimentação.

2 | AS FUNÇÕES BIOLÓGICAS DOS CARBOIDRATOS

Alimentos como arroz, feijão, frutas, legumes e outros são exemplos das principais fontes de energia para o corpo humano, são classificados como carboidratos. O déficit de alimentos deste grupo no organismo pode causar cansaços, desnutrição, irritabilidade, fraqueza, emagrecimento e até depressão. Os carboidratos são compostos de carbonos hidratados, $(\text{CH}_2\text{O})_n$, daí se dá a etimologia da palavra a qual lhe denomina.

Podem ser classificados como poli funcionais por apresentar muitos grupos funcionais e divididos em três classes de acordo com as ligações moleculares: monossacarídeos, oligossacarídeos e polissacarídeos (VOLLHARDT e SCHORE, 2013). Como fonte de energia, é utilizado para acionar a contração muscular ou qualquer outra forma de trabalho biológico.

Está armazenado no organismo humano na forma de glicogênio e nos vegetais como amido. Sua presença no organismo é essencial para o bom funcionamento do cérebro que por sua vez, depende do sistema nervoso central, o qual é alimentado com a glicose como fonte de energia (PINHEIRO *et al*, 2005).

2.1 Relevância social dos estudos biológicos sobre carboidratos: abordando temáticas estratégicas para contextualizar o ensino de química

A intervenção realizada em sala de aula sobre a temática química dos carboidratos é necessária, visto que, compreender a fonte de energia do corpo humano possibilita um conhecimento específico acerca das propriedades e funções do que é ingerido diariamente.

Os hábitos alimentares da atual sociedade resultam em uma sociedade obesa, um estudo da revista médica *The Lancet* publicado em 2016, apontou que 641 milhões de adultos são afetados pela obesidade, isto é 13% da população mundial de adultos e que até 2025 este número pode aumentar em 7%. Esse dado aponta o quanto a má alimentação pode interferir na vida social da população atual, uma vez que a obesidade pode influenciar na aquisição de novos problemas, sejam físicos ou psicológicos.

Esse contexto aponta a necessidade de atribuir discussões em sala de aula para que a educação esteja voltada também para a saúde pública, tendo em vista que práticas alimentares saudáveis venham contribuir para a diminuição de riscos, como a própria obesidade.

As Diretrizes Curriculares Nacionais para o Ensino Médio defendem a ideia de que temas educacionais devem ser pautados com práticas educativas com caráter transversais, alinhando a realidade do aluno com o tema debatido. A Química possibilita relacionar diversas questões sociais, entre elas a saúde e o bem-estar com a alimentação, pois julgam valores semelhantes (BRASIL, 2011).

3 | PROCEDIMENTOS METODOLÓGICOS

Apontam-se várias formas de trabalhar química em um debate que trate de problemas sociais, mas dentre as discussões científicas e sociais, é pertinente o uso de práticas experimentais para reforçar o conhecimento discutido. A exemplo temos a utilização de práticas para comprovar a presença de carboidratos em determinados alimentos, que podem estar em uso frequente pelo universo de alunos participantes do estudo.

Para a realização da aplicação da prática experimental no ensino de química relacionando conceitos e aplicações biológicas dos carboidratos, fez-se um levantamento teórico sobre o assunto discutido que direcionou as ações desenvolvidas e, posteriormente, a aplicação em campo seguido de experimentação.

A pesquisa bibliográfica apresenta a finalidade de identificar na literatura disponível as contribuições científicas sobre um tema específico (MALHEIROS, 2011, p. 81). O trabalho foi desenvolvido por acadêmicos no Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Amapá (IFAP) com a aplicação de uma oficina durante a Semana Nacional de Ciência e Tecnologia direcionada principalmente aos alunos do ensino médio.

A aplicação da atividade ocorreu em três momentos:

1º momento: foi realizado uma abordagem discursiva questionando os alunos acerca de seus conhecimentos numa abrangência geral e empírica sobre os carboidratos no cotidiano. Fachin (2006, p.14-15) aponta que o conhecimento empírico é adquirido independentemente de estudos, pesquisa, reflexões ou aplicações de métodos e é considerado prático, uma vez que suas ações são processadas conforme conhecimentos anteriores e sem relação científica.

Levantaram-se questionamentos do tipo: – O que você entende por carboidratos e onde encontrá-los? Qual a função dessas substâncias no organismo? – Ao longo dessa discussão os acadêmicos abordaram de maneira científica a composição dos carboidratos, os tipos de funções que diferem alguns compostos e ainda a influência na saúde quando há excesso ou carência desse tipo de substância, conforme as Figuras 1 e 2 a seguir.



Figura 1 - Discussão sobre o que é carboidratos.

Fonte: Autores.



Figura 2 - Classificação dos carboidratos.

Fonte: Autores.

2º momento: foram realizadas duas práticas experimentais com o uso de carboidratos para tornar mais significativo e interativo a aplicação. Salesse (2012, p. 17 e 18) defende que aulas práticas permitem aos alunos manipulem objetos e ideias e, ainda, negociem significados entre si e com o professor durante a aula. Reforça Souza (2013, p.14) que a experimentação é um elemento de diálogo entre o aprendiz e os objetos de seu conhecimento.

O primeiro experimento teve como objetivo identificar um polissacarídeo. Para tal, foram utilizados materiais (Tabela 1) de acessibilidade facilitada, alternativos, visando mitigar as possíveis dificuldades encontradas nas estruturas escolares que não ofertam condições suficientes para a realização de tais práticas experimentais.

MATERIAIS	REAGENTES
Pratos descartáveis	Tintura de Iodo
Copos descartáveis	Arroz
Conta-gotas	Macarrão
Bastão de plástico	Sal de cozinha
	Açúcar
	Água

Tabela 1 - Materiais e reagentes para experimento 1.

Fonte: Autores.

A experiência procedeu da seguinte forma: Adicionou-se em diferentes pratos descartáveis cada amostra, arroz, macarrão, sal de cozinha e açúcar, em seguida com o conta gotas preparou-se uma solução diluindo 5,0 gotas de iodo em água. Por fim, adicionou-se 5,0 gotas da solução em cada amostra (Figura 3).



Figura 3 - Teste com solução de iodo em amostras de arroz e açúcar.

Fonte: Autores.

O segundo experimento objetivou identificar a presença de aditivos na composição do mel, ou seja, detectar a pureza do mel de abelha da região, uma vez que é conhecido o fato de serem comercializados produtos similares que contêm substâncias adicionais conhecidas vulgarmente como “melaço” que em sua composição contém xaropes de açúcar e amido. A realização deste experimento necessitou da utilizados dos seguintes materiais e reagentes (Tabela 2):

MATERIAIS E REAGENTES
Tubos de ensaio
Mel de abelha (supostamente falso)
Mel de abelha (puro)
Tintura de iodo
Conta gotas

Tabela 2 - Materiais e reagentes para o experimento 2.

Fonte: Autores.

A experiência procedeu em adicionar de 10 a 15 gotas de tintura de iodo em 20,0 mL de água, na sequência 10,0 mL de mel puro e falso em tubos diferentes, por fim adicionar de 10 a 15 gotas da solução de iodo em cada amostra (Figura 4).



Figura 4 - Teste da solução de iodo com Mel supostamente falso.

Fonte: Autores.

3º momento: foi aberto um debate hipotético com os alunos. Para Lakatos e Marconi (2010) função da hipótese, na pesquisa científica, é propor explicações para certos fatos e ao mesmo tempo orientar a busca de outras informações. O momento de debate foi registrado pelos alunos em um questionário distribuído antes da apresentação.

A estrutura do questionário propôs três discussões:

- 1- O trabalho apresentado é de relevância para aplicar os conhecimentos no cotidiano?
- 2- Os experimentos apresentados serviram de base para a construção do conhecimento?
- 3- Qual a importância da aplicação teórica seguida da experimentação, abordando uma temática problematizada nas aulas de química?

O questionário foi propício para possíveis críticas que em trabalhos futuros realizados pelos acadêmicos pudessem auxiliar na melhoria do desenvolvimento dos mesmos.

4 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados apurados apontam que os experimentos permitem observar que com a adição da tintura de iodo nos alimentos obtém-se formação de um produto com uma cor azul intensa (Figura 3), isso porque segundo Harris (2001), na presença de amido e íons iodeto (I^-) as moléculas de iodo formam cadeias de I_6 que se alocam no centro da hélice formada pela amilose contida no amido.

Obeve-se a comprovação da presença de amido na composição do mel, o que indica que é um produto alterado, também foi provado a presença de carboidratos no teste com arroz e macarrão, confirmado a partir da mudança de coloração nestes alimentos do cotidiano do aluno.

Os resultados expressam que a discussão teórica, abordada juntamente com prática, eleva a compreensão dos alunos, pois, obtém-se mais atenção do mesmo, interesse, interatividade e facilita a associação com o cotidiano, assim, a intervenção surge como prática inovadora que auxilia no processo de ensino e aprendizagem.

O trabalho demonstrou exímio para os alunos, uma vez que 100% disseram sim quanto a relevância de aplicar o conhecimento ao cotidiano e sua construção com base na experimentação científica. Apurou-se ainda que a oficina ofereceu uma aula interativa com a participação dos alunos os quais levantaram questionamentos sobre o tema abordado e a realização dos experimentos.

As respostas e comentários referentes ao terceiro questionamento, possibilitaram perceber o quanto é oportuno uma oficina, ou até mesmo uma aula mais dinâmica com uma metodologia diferenciada. Alguns relatos de alunos comprovam na Tabela 3.

Respondente	Resposta	Ideia Central
A4	Utilizando teoria e prática, faz com que o aluno compreenda e assimile os conteúdos abordados em sala.	Facilidade de compreensão
A13	É relevante a realização de experimentação do conteúdo abordado, pois com a prática é mais fácil fixar o assunto e assim associá-lo com o cotidiano	Relevância da prática para compreensão do conteúdo

Tabela 3 - Relatos de alunos aos questionários.

Fonte: Autores.

Esses levantamentos propostos no diálogo dos alunos conotam a importância de haver a implantação de momentos em que o foco do processo de ensino e aprendizagem seja a reflexão do que se ensina ao cotidiano de quem aprende. Construir uma linguagem facilitadora na compreensão dos conceitos envolve o uso de metodologias diferentes, que devem fazer uso da experimentação e transversalidade.

5 | CONSIDERAÇÕES FINAIS

Partindo dos indícios e fatos apurados na pesquisa, é possível inferir que a realização da oficina proposta possibilita ampliar a discussão com os alunos sobre carboidratos, aproximando o tema através da utilização dos experimentos com alimentos inseridos no contexto social dos sujeitos.

A pesquisa comprova a facilidade e a relevância observada pelo próprio aluno inserido na pesquisa, dado que torna significativo a exploração de temas afins com base na metodologia proposta. Conseqüentemente, uma vez compreendida a importância deste tema, nota-se pelo aluno a importância da saúde alimentar pessoal, pois sua criticidade permite refletir cientificamente sobre o que consome.

REFERÊNCIAS

BRASIL. Conselho Nacional de Educação - Câmara de Educação Básica. **Diretrizes Curriculares Nacionais para o Ensino Médio**. Parecer CNE/CEB n. 5/2011. Brasília, 2011. DOU de 24 de jan. 2012, Seção 1, p. 10.

FACHIN, Odília. **Fundamentos de metodologia**. 5. Ed – São Paulo: Saraiva, 2006.

HARRIS, D.C.: **Análise química quantitativa**. Trad. C.A.S Riehl e A.W.S Guarino. 5. Ed. Rio de Janeiro: LTC, 2001.

LAKATOS, E. M.; MARCONI, M. A. **Fundamentos de metodologia científica**. 7. Ed. – São Paulo: Atlas, 2010.

MALHEIROS, B. T.: **Metodologia da Pesquisa em Educação**. Rio de Janeiro: LTC, 2011.

SALESSE, A.M.T. **A Experimentação no Ensino de Química**: importância das aulas práticas no processo de Ensino Aprendizado. Universidade Federal do Paraná, 2012.

SANTOS, W. L. P.; MÓL, G. S. **Química cidadã**. v. 3 – 2. Ed. São Paulo: Editora AJS, 2013.

SOUZA, Alessandra Cardosina. **The Experimentation in Science Teaching**: importance of practical classes in the learning process. 2013. 33f. Monografia (Especialização em Educação: Métodos e Técnicas de Ensino). Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Medianeira, 2013.

VOLLHARDT, P.; SCHORE, N.: **Química Orgânica: estrutura e função**. 6. Ed. - Porto Alegre: Bookman, 2013.

PINHEIRO, D. M. *et al*: **A química dos alimentos**: carboidratos, lipídios, proteínas e minerais / Denise Maria Pinheiro, Karla Rejane de Andrade Porto, Maria Emília da Silva Menezes. Maceió : EDUFAL, 2005.

TENDÊNCIAS no índice de massa corporal de adultos em 200 países de 1975 a 2014: uma análise conjunta de 1.698 estudos de mensuração baseados na população com 19,2 milhões de participantes. **Revista The Lancet**. v. 387. 2016

UTILIZAÇÃO DO GÊNERO PALAVRAS CRUZADAS NO ENSINO DE QUÍMICA GERAL

Data de aceite: 05/12/2019

Data de submissão: 04/11/2019

Natália Eduarda da Silva,

Instituto Federal do Amapá

Porto Grande – Amapá

<http://lattes.cnpq.br/4423782323147079>

Natali Eduarda da Silva

Universidade Federal do Amapá

Macapá-AP

<http://lattes.br/0339583413684665>

Felipe Ferreira da Silva

Instituto Federal do Amapá

Macapá-AP

<http://lattes.br/1133833241286773>

USE OF GENDER CROSSWORD IN GENERAL CHEMICAL TEACHING

O gênero lúdico denominado Palavras-Cruzadas, ou cruzadinha, consiste em um sistema de regras que impõe uma determinada ordem (NASCIMENTO, 2008, pág.1), utilizando assim do cognitivo, dessa forma incentivando a descoberta e o raciocínio, contribuindo para a capacitação do aluno no pensar, induzindo assim o discente a se expressar de maneira mais adequada, identificando e solucionando problemas e tomando decisões adequadas

(FILHO, 2008, p.89). No que se remete ao ensino de química este gênero foi utilizado para facilitar a compreensão sobre o conceito de peso molecular ou peso-fórmula de uma substância que representa a soma das massas atômicas dos átomos da fórmula química das substâncias (BROWN, 2016, p.93). Conforme defende o autor, massa atômica está relacionada “pela soma das massas de seus isótopos multiplicadas pelas abundâncias relativas (IDEM, 2016, p.53). Existem alguns trabalhos que utilizam como foco de discussão a melhoria do ensino-aprendizagem em química, trazendo novas metodologias de abordagem, dinamizando o ensino, sendo uma das opções a inserção de atividades lúdicas, que proporciona uma aprendizagem mais prazerosa e significativa (FILHO et al, 2009). Sendo assim este trabalho teve por objetivo apresentar o uso das palavras cruzadas envolvendo o conteúdo didático massa molecular, a fim de verificar o entendimento dos alunos sobre o conteúdo proposto em sala de aula. O procedimento metodológico consistiu no uso da pesquisa qualitativa, tendo como premissa analisar e interpretar aspectos mais profundos, descrevendo a complexidade do comportamento humano e possibilitando uma

análise investigativa mais detalhada (ARAÚJO, 2013, p.3), portanto, a investigação foca na interpretação da conduta discente diante das palavras cruzadas (Figura 1).

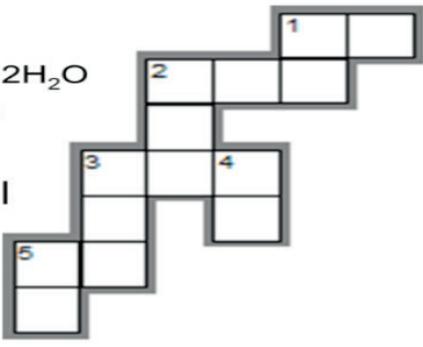
Cruzadinha: Massa Molar

LINHA -

1. NaNO_2
2. $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
3. Na_2CO_3
5. H_2SO_4

COLUNA |

1. H_2CO_3
2. MgSO_4
3. H_2CrO_4
4. H_2PO_2
5. $\text{Al}(\text{OH})_4$



Massa Atômica:

Na= 23g
C= 12g
S= 32g
H= 1g
O= 16g
Cr= 52g
Mg= 24g
Al= 27g
N= 14g
Ca= 40
P=31



Figura 1 - Cruzadinha

A dinâmica proporcionou o entendimento do conteúdo de massa molecular, além de analisar se todos são capazes de resolver o problema proposto e, por conseguinte, aprender o conteúdo abordado em sala de aula com efetividade e eficácia. Buscou-se, também, através da pesquisa do tipo participante, observar e compreender o comportamento dos discentes sobre o gênero utilizado para o ensino (Figura 2), através da facilitação da compreensão do conteúdo inicial para o estudo da estequiometria.



Figura 2 –Alunos Resolvendo a Cruzadinha

Conseqüentemente, a análise da aprendizagem foi realizada a partir da observação. O espaço amostral consistiu em trinta alunos do curso de Meio Ambiente, do 2º ano do ensino médio Integral, além de docentes da disciplina química, pertencentes do Instituto Federal do Amapá, campus Laranjal do Jari, município a 275Km da Capital Macapá, Estado do Amapá. A investigação foi realizada em vinte e nove de janeiro de dois mil e dezenove, ocorrendo a primeira etapa por meio do uso de duas aulas expositivas dialogadas, em que foi ministrado conteúdos sobre massa atômica dos elementos e em seguida a definição de massa molar e algumas contextualizações. No segundo momento ocorreu uma dinâmica em que formou-se um círculo na sala de aula, e a distribuição da cruzadinha de massa molar aos discentes, cuja qual possuía quatro linhas e cinco colunas, totalizando nove fórmulas químicas das seguintes substâncias: Nitrito de Sódio (NaNO_2), Sulfato de Cálcio Di-Hidratado, ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), Carbonato de sódio, (Na_2CO_3), Ácido Sulfúrico, (H_2SO_4), Ácido Carbônico, (H_2CO_3), Sulfato de Magnésio, (MgSO_4), Ácido Crômico, (H_2CrO_4), Ácido hipofosfórico, (H_2PO_2), Hidróxido de Alumínio, ($\text{Al}(\text{OH})_3$), onde os discentes deveriam calcular as massas moleculares, no qual os valores das massas atômicas estavam disponíveis na folha da palavra cruzada das substâncias e em seguida ir preenchendo os números em cada quadradinho correspondente a substância seja na horizontal ou vertical. A cruzadinha foi elaborada tendo como recurso tecnológico o computador, utilizando o software Eclipse Crossword, distribuído de gratuitamente na internet e que possui como principal tarefa a confecção de palavras-cruzadas de maneira facilitada. Para verificar a compreensão do assunto na última etapa os alunos deveriam ir ao quadro magnético e preencher os quadradinhos correspondentes a cada massa molar (Figura 3).

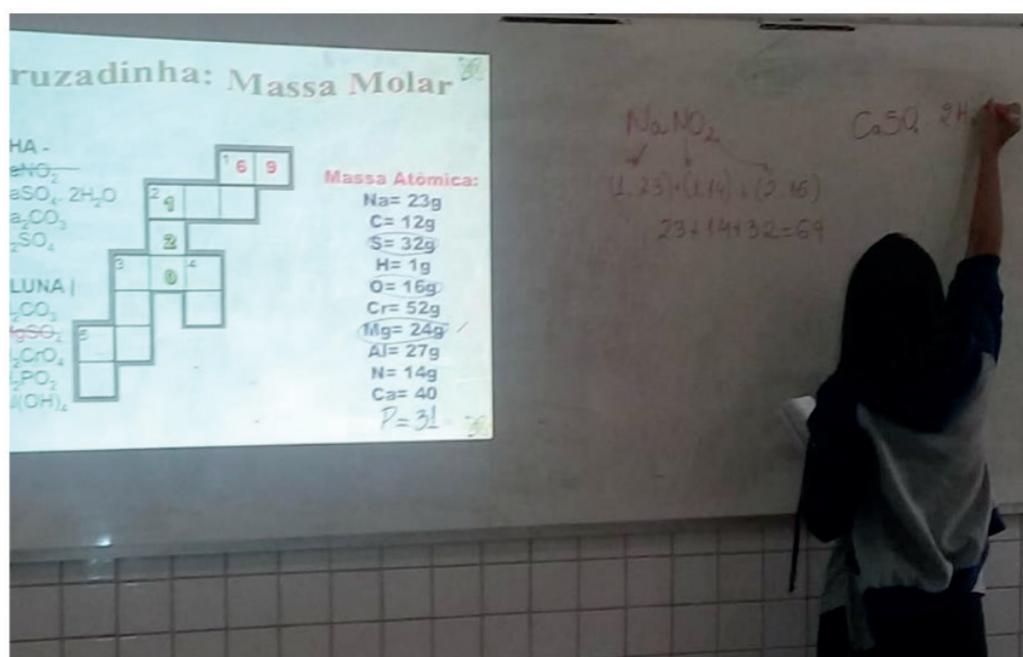


Figura 3 – Aluna resolvendo no quadro

O uso deste gênero mostrou-se favorável, assim podendo ser utilizado no ensino de química, pois de acordo com Nascimento (2008), foi um recurso que de fato incentivou a descoberta e o raciocínio dos discentes, e foi possível verificar a disposição dos alunos em resolver a cruzadinha e, principalmente, o estímulo dos alunos em querer resolver a atividade proposta no quadro magnético, além de ter sido um instrumento que auxiliou o professor a identificar se o conteúdo realmente foi assimilado e compreendido pelos discentes. Sendo assim, o uso deste recurso auxilia o professor a analisar as dificuldades dos alunos sobre os conteúdos como também é um facilitador no processo de ensino aprendizagem, atrelando, pois, as tecnologias, neste caso o uso do software Eclipse Crossword, na elaboração de atividades de ensino que envolvam os conteúdos de química geral e demais áreas da química pura e aplicada, sendo possível também abordar conteúdo dos mais diversos âmbitos de ensino de maneira tanto interdisciplinares como transdisciplinares de modo que ao aluno seja possibilitado a capacidade de desenvolver uma visão mais panorâmica do processo de ensino-aprendizagem, tornando assim não somente um aluno exemplar, mas também um indivíduo que possa exercer seu papel de maneira benéfica para si e para a sociedade em que vive.

PALAVRAS-CHAVE: ensino de química, massa molar, atividade lúdica.

REFERÊNCIAS

ARAÚJO, V. R. Abordagem Qualitativa Na Pesquisa Em Administração: Um Olhar Segundo a Pragmática da Linguagem. In: **IV ENCONTRO DE ENSINO E PESQUISA EM ADMINISTRAÇÃO E CONTABILIDADE**. Brasília, 2013.

BROWN, L. T. et al. **QUÍMICA: a ciência central**. 13. ed. São Paulo: Pearson, 2016.

FILHO, B. E. et al. Palavras Cruzadas como Recurso Didático no Ensino de Teoria Atômica, **Revista Química Nova**, São Paulo, v. 31, n 2, 2008.

NASCIMENTO. S. W. et al. A construção e o uso de palavras cruzadas no ensino de Química Orgânica. In: **XIV Encontro Nacional de Ensino de Química**. Curitiba, 2008.

PRODUÇÃO DE PAPEL INDICADOR ÁCIDO-BASE A PARTIR DO EXTRATO DE REPOLHO ROXO

Data de aceite: 05/12/2019

Data de submissão: 18/11/2019

Diego Rodrigues de Carvalho

Faculdade de Irecê – FAI

Centro Territorial de Ensino Profissional de Irecê –
CETEP-Irecê
Irecê – Bahia

<http://lattes.cnpq.br/7216399042471205>

Caroline França Agostinho

Centro Territorial de Ensino Profissional de Irecê –
CETEP-Irecê
Irecê – Bahia

<http://lattes.cnpq.br/5360293201813867>

Yasmin Paiva da Silva Carvalho

Centro Territorial de Ensino Profissional de Irecê –
CETEP-Irecê
Irecê – Bahia

<http://lattes.cnpq.br/9436239989633747>

RESUMO: O repolho roxo contém substâncias em seu extrato que são capazes de alterar sua coloração de acordo com a acidez em que se encontram. Por conta disso, o extrato do repolho roxo pode ser utilizado como indicador de potencial hidrogeniônico (pH) natural, pois varia sua coloração de acordo com o pH da solução. Estes indicadores naturais possuem uma classe de substâncias chamadas de antocianinas que possuem esta característica de serem indicadores

ácido-base devido ao seu equilíbrio iônico que leva a formação de espécies químicas coloridas. Essa capacidade se mostra importante, uma vez que há facilidade no uso destas soluções no dia a dia para medir pH, entretanto estes extratos se decompõem em temperatura maior que a ambiente, dificultando seu armazenamento, para contornar esta barreira de uso, pode-se preparar papel indicadores com estas soluções impregnadas. Neste trabalho produziu papel indicador utilizando o extrato de repolho roxo como precursor, que foi impregnando em um papel filtro. Foi criada uma escala de cor, que correlaciona o pH com a cor do papel e os resultados apresentados mostraram uma boa correlação com o pH medido usando o peagâmetro, mostrando que este papel indicador pode ser usado tanto didaticamente como domesticamente para a medição de pH em produtos domésticos.

PALAVRAS-CHAVE: Indicador ácido-base, repolho roxo, papel indicador.

PRODUCTION OF INDICATOR PAPER ACID-BASE AS FROM RED CABBAGE EXTRACT

ABSTRACT: Red cabbage contains substances in its extract that are capable of altering their color according to their acidity. Because of this, the red cabbage extract can be used as an hydrogen potential (pH) natural indicator,

because change its color according to the pH of solution. These natural indicators have a group of substances called anthocyanins that have this characteristic of being acid-base indicators due to their ionic equilibrium that leads to formations of colored chemical species. This capacity is important, since it is easy to use these solutions in everyday life to measure pH, however these extracts decompose at a higher temperature than the room temperature, making it difficult to store, for circumvent this barrier of use, can be prepared indicator paper with these impregnated solutions. In this work produced pH-indicator paper using the red cabbage extract as a precursor, which was impregnated in a filter paper. A color scale was created, which correlates the pH and the paper color and the results presented showed a good correlation with the pH measured with the pHmeter, showing that this indicator paper can be used both didactically and domestically, to measure pH in household products.

KEYWORDS: Acid-base indicator; red cabbage; indicator paper.

1 | INTRODUÇÃO

As substâncias ácidas e básicas estão presentes no cotidiano de todos, utilizadas em limpeza de áreas, no preparo de alimentos e até em pequenos problemas de saúde como controle de acidez do estômago. O estudo de ácidos e bases no ensino básico é extrema importância visto que os estudantes tem convívio diário com estas substâncias. Uma maneira de fixar o aprendizado deste assunto é através de utilização de indicadores ácidos-bases, devido a sua ampla variedade de cores em soluções ácidas e básicas (BELLETTATO, 2012; GUSTAVO; SHIMAMOTO; ROSSI, 2015; LINDER *et al.*, 2019; TERCI; ROSSI, 2002).

A definição de ácido e base possui uma rica história de definições, sendo estas definições bastantes estudadas na academia, como a teoria de Arrhenius, de Brønsted-Lowry e a de Lewis (CHAGAS, 1999). Para uma explicação mais simples e de uma maior fixação para alunos em níveis iniciais do ensino básico a teoria de Arrhenius é a mais apropriada, no qual defini ácido como toda substância que em água produz um íon H^+ e base como toda substância que em água produz um íon OH^- . A definição de Arrhenius indica que a neutralização, ou seja, a reação de um ácido e base irá formar água como produto (CHAGAS, 1999), como mostrado na Figura 1, figura na qual também onde estão apresentando as equações químicas genéricas para as definições de Arrhenius.

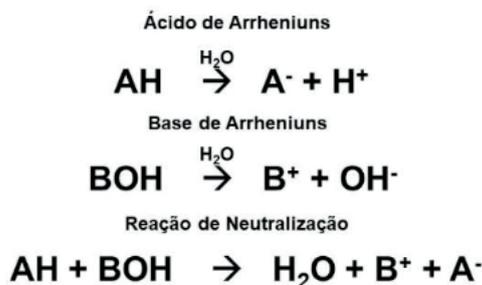


Figura 1: Representação genérica das equações química que representa a definição de Arrhenius para ácidos, bases e reação de neutralização.

Os ácidos e bases possui uma escala em que irá indicar a concentração de íons H^+ ou OH^- , esta graduação é uma escala logarítmica chamada de pH e pOH. Academicamente, e até mesmo no cotidiano, a escala de pH é a mais utilizada, o pH é calculado através da expressão matemática indicada na Equação 1, em que $[\text{H}^+]$ é a concentração de íons H^+ em solução. A escala de pH vai de 1 até 14, na qual pode avaliar tantas as substâncias ácidas ($\text{pH} < 7$), neutras ($\text{pH} = 7$) e básicas ($\text{pH} > 7$) (GAMA; AFONSO, 2007).

$$\text{pH} = -\log [\text{H}^+] \quad (1)$$

Existem várias maneiras para determinar o pH das substâncias, a técnica mais utilizada em laboratórios para medir o pH ou identificar se uma substância é ácida ou básica é através de um equipamento chamada peagômetro (GAMA; AFONSO, 2007), entretanto existe outras maneiras mais simples porém mais incertas para tal identificação, como a utilização de indicadores ácido-base, tanto em soluções como impregnadas em fitas de papel (TERCI; ROSSI, 2002).

Entre as variedades de indicadores ácido-base existe alguns naturais, que estão contido em plantas, frutas, flores e verduras coloridas. A classe de substância que dar esta propriedade são as antocianinas, que são metabólitos secundários que fornecem as cores nas plantas. As antocianinas possuem uma estrutura aromática, com grupos metilas e hidroxilas, a estrutura química genérica é apresentada na Figura 2. Estas substâncias então presentes em frutas como uvas, amoras, também em repolho roxo e beterraba, o extrato destas frutas e verduras podem ser usados como indicadores ácido-base ^{7,8}.

A estrutura química das antocianinas possuem um variedades de aplicações, deste a corantes naturais (ROSE *et al.*, 2018), sensores de acidez (PRIETTO *et al.*, 2017), células fotossensíveis (BOHRMANN-LINDE; ZELLER, 2018) até inibidores de corrosão (HADISAPUTRA *et al.*, 2019). Entretanto a utilização dos extratos de frutas, verduras e flores que contem antocianinas tem um grande potencial para o ensino de

ácido e base no ensino básico e até mesmo em nível superior, e também para uso cotidiano para medir o pH em produtos domésticos (FORSTER, 1978; GOUVEIA-MATOS, 1999; LINDER *et al.*, 2019; TERCI; ROSSI, 2002).

As antocianinas são indicadores ácido-base, mudando sua coloração a depender do pH em que ela se encontra. Esta mudança se deve ao equilíbrio iônico mostrado na Figura 2. As cores variam do vermelho, violeta, azul, verde e amarelo. Em pH menor que 7 há uma predominância do íon flavilium que possui coloração vermelha, em pH próximos a 7 ocorre a formação da base quinoidal neutra que possui coloração violeta e em pH maior que 7,5 ocorre uma predominância da base aniônica quinoidal que é azul. Neste equilíbrio complexo também ocorre a ruptura de anel central levando a formação de Chalcona que possui coloração amarela. A combinação destas espécies químicas conduzem as cores observadas nas soluções de antocianinas em diferentes pH ^{13,24}

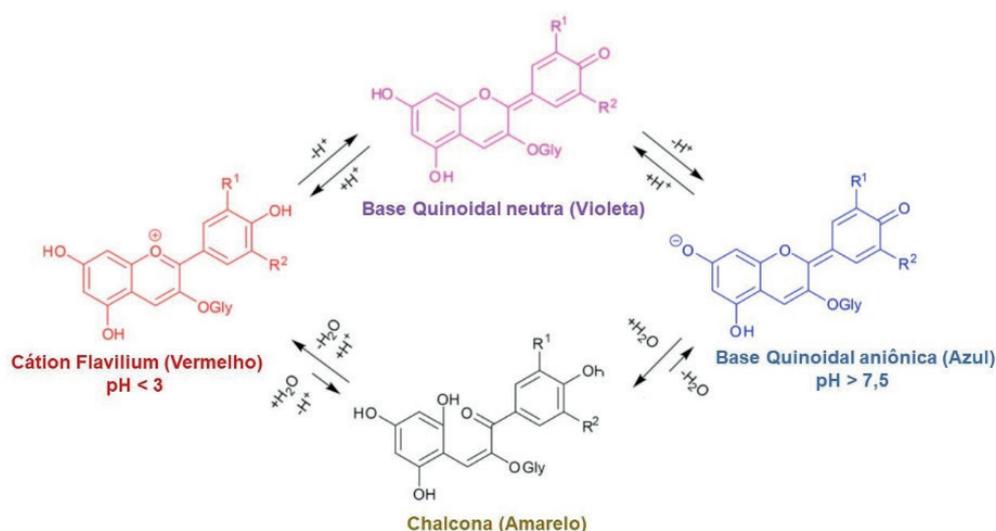


Figura 2: Espécies químicas das antocianinas nas diferentes faixas de pH e a reação de formação de Chalcona em meio ácido e básico

A estabilidade das antocianinas depende de fatores como pH, temperatura, presença de oxigênio e luz. É sabido na literatura que em meio ácido as antocianinas são mais resistentes a degradação e em pH básicos eles se degradam mais rapidamente (LOPES *et al.*, 2007). A temperatura também impacta no processo de degradação, em temperaturas maiores que 25°C esta degradação ocorre mais rapidamente. Com este fator da instabilidade com temperatura surge um problema de armazenamento destes extratos de antocianinas, entretanto um possível caminho para contornar este problema é a produção de fitas de papel impregnadas com estes extratos para tentar evitar a decomposição e também uma maneira fácil para ser utilizada domesticamente.

A identificação e conhecimento, mesmo que seja superficial, das propriedades das substâncias ácidas e básicas é muito importante no aprendizado da química, pois

estes conhecimentos são utilizados no dia-a-dia. Tendo estes argumentes em mente, este trabalho buscará produzir uma maneira simples para identificação substâncias ácidas e básicas. Com isso este projeto tem como objetivo principal a produção de papel indicador ácido-base a partir de um extrato alcoólico de repolho roxo, sendo uma maneira de fácil utilização acadêmica e doméstica para a identificação de substâncias ácidas e básicas e também objetivando gerar conhecimento contextualizado sobre propriedades ácido-base.

2 | EXPERIMENTAL

Primeiramente, ralou 240 g de repolho roxo e em seguida, adicionou 240 ml de etanol e deixou em repouso por 2 horas. Posteriormente filtrou a solução, separando o extrato alcoólico do repolho roxo, estas etapas são mostradas nas Figura 3. O extrato foi caracterizado por espectrofotometria na região do ultravioleta-visível (UV-Vis) em diferentes valores de pH, para medidas o extrato foi diluído em uma razão volumétrica de 1 parte de extrato para 4 partes de água destilada. O espectrofotômetro utilizado foi da marca LGi Scientific e modelo LGI-VS-721N, e o pH foi medido usando um peagâmetro da marca KASVI e modelo K39-0014PA, calibrado nas soluções tampões de pH igual a 4, 7 e 10 (TERCI; ROSSI, 2002).

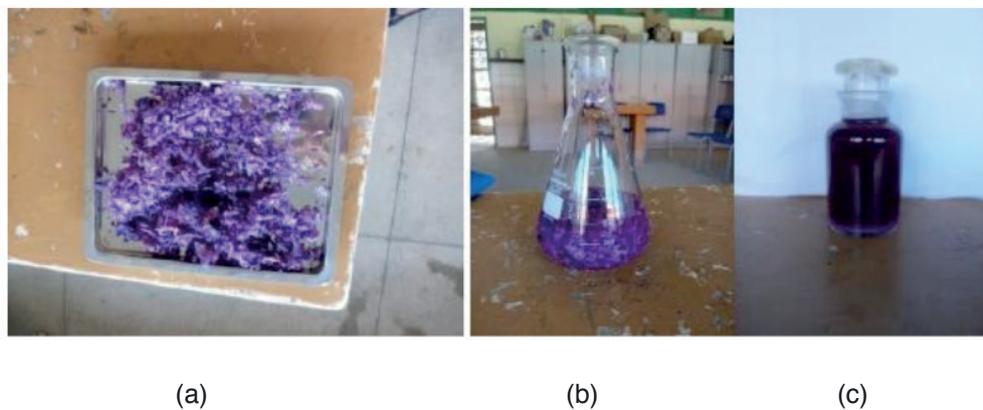


Figura 3: Etapas da preparação do extrato alcoólico do repolho roxo: (a) repolho roxo triturado; (b) mistura do repolho roxo e etanol e (c) extrato alcoólico.

Para a preparação das fitas usou papel cromatográfico, também foi testado papel filtro, e o extrato de repolho. Colocou o papel em contato com o extrato do repolho roxo e deixou-se em repouso por 1 horas, depois foi retirado e seco em temperatura ambiente. Estas etapas do preparo das fitas são mostradas na Figura 4. Os papeis impregnados com o extrato do repolho roxo foi colocado em contato com soluções de pH conhecido (medido pelo peagâmetro) e registrado as cores que o papel apresenta nestas soluções. Por final, utilizou o papel indicador produzido para medir o pH de produtos de consumo doméstico.



Figura 4: Etapas do preparo do papel indicador a partir do extrato do repolho roxo.

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

O extrato alcoólico do repolho roxo é precursor que irá dar origem ao papel indicador ácido-base, devido a isto, se faz necessário estudar seu comportamento em função do pH do meio. A principal característica que faz das antocianinas, presente no extrato do repolho roxo, objeto de interesse no ensino de ácidos e bases em ensino básico e até superior é sua capacidade de apresentar coloração variável a depender do pH da solução onde se encontra. A primeira caracterização realizada foi a análise das soluções de antocianinas em diferentes pH no espectrofotômetro de UV-Vis, para detectar o comprimento de onda do máximo de absorbância destas soluções, os resultados desta análise estão apresentados na Tabela 1.

pH	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11*	12*	13*
λ (nm)	530	530	540	540	540	590	610	620	620	620	620	420

Tabela 1: Comprimento de onda no máximo de absorbância do extrato do repolho roxo

Pode ser observado na Tabela 1 que do pH 2 até o 6, o máximo de absorbância foi em 540 nm, indicando que a espécie química que está em predominância nesta faixa de pH é o cátion flavilium que absorve na região do verde (530 nm) e sua coloração visível é o vermelho. No pH 7 há um aumento do comprimento de onda para 590 indicando uma mudança na predominância para a espécies base quinoidal neutra que absorve no amarelo (590 nm) e sua cor observável é violeta, e em pH 8-12 o comprimento de onda detectado foi de 610-620 nm indicando que a predominância agora é da especie química base quinoidal aniônica que absorve na faixa do laranja (620 nm) e sua cor observável é o azul. Importante ressaltar que em pH 11 e 12 as medidas que estão na tabela corresponde as medidas logo após o ajuste do pH, pois com o passar do tempo as medidas de absorbância variaram para estes valores de pH, sendo observado que a coloração da solução variou mesmo sem variar o pH.

A última coluna da tabela é apresentado o máximo de absorvância para solução de antocianinas em pH 13 que é em 420 nm, indicando a formação de chalcona que absorve na região do violeta (420 nm) e sua coloração visível é amarela (GOUVEIA-MATOS, 1999; LOPES *et al.*, 2007; ROSE *et al.*, 2018).

Para analisar a variação da cor observável foi construído o gráfico da razão da absorvância do comprimento de onda 620 nm e 530 nm ($\lambda_{620}/\lambda_{530}$) em função do pH (Figura 5). O comprimento de onda em 620 nm é responsável pela coloração observada azul e a comprimento de onda de 530 nm é o responsável pela coloração vermelha, valores da razão baixa significa que uma predominância de espécie química que contribui para a coloração vermelha e com o aumento desta razão aumenta a quantidade de espécies química que contribui para a coloração azul. Observando o gráfico da Figura 5 pode ser notado que do pH 2 até 7 ocorre um leve aumento da razão $\lambda_{620}/\lambda_{530}$, indicando que nesta faixa de pH o aumento das espécies química que contribui para a coloração azul é baixa, entretanto em pH maior que 7 ocorre um aumento brusco da razão $\lambda_{620}/\lambda_{530}$, indicando que estar ocorrendo um grande aumento das espécies que contribui para a coloração azul. Estes resultados estão de acordo com os dados da literatura^{14,15} que informa que em meio ácido há uma predominância do cátion flavilium (vermelho) e base quinoidal neutra (violeta) e meio básico há uma predominância da base quinoidal aniônica que tem coloração azul.

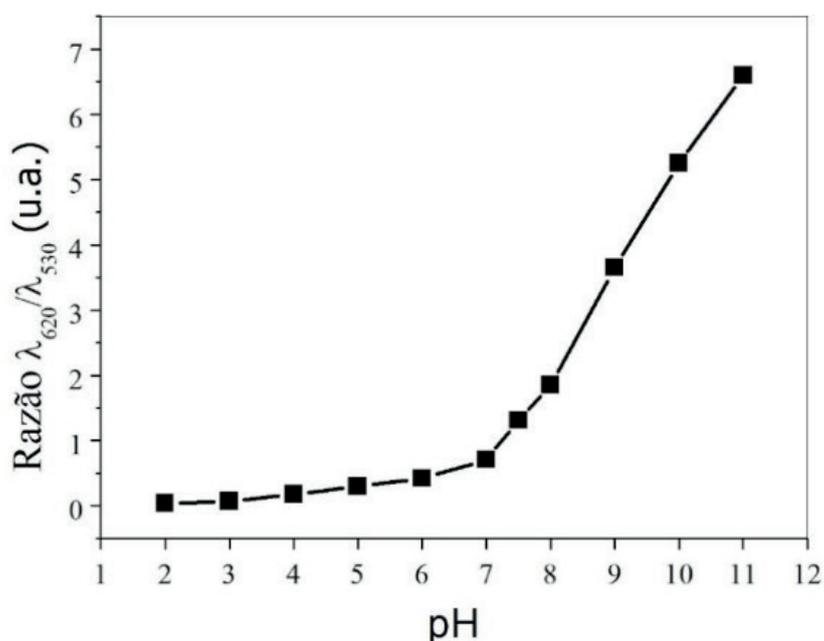


Figura 5: Gráfico da razão da absorvância no comprimento de onda de 620 nm e 530 nm do extrato de repolho roxo em função pH.

As cores observadas do extrato do repolho roxo em pH 2 ao 13 são apresentadas na Figura 6. Na faixa de pH 2-3 a cor observada é o vermelho, na faixa em pH 4-7 é observado algumas tonalidades de violeta, entre o pH 8 e 10 pode ser observado

algumas tonalidades de azul, no pH 11-12 inicialmente pode ser observado a coloração verde que com o passar do tempo vai tornando-se amarela e no pH 13, logo após ao ajuste do pH, a solução torna-se amarela. Esta variedade de cores do extrato do repolho roxo em diferentes pH do meio se deve as espécies química proveniente do equilíbrio iônico das antocianinas, com já sabido na literatura a espécie iônica flaviliun e a base quinoidal apresentam cores vermelho e azul respectivamente, espécie neutra da base quinoidal apresenta coloração violeta e a cor amarelo é proveniente da chalcona que o produto da abertura do anel central da antocianinas. A combinação destas quatro espécie química define a coloração da solução, como foi discutido com os dados de UV-Vis, as diferentes tonalidades violetas é devido a misturas de espécies cátion flavilium (vermelho) e base quinoidal neutra (violeta) e as diferentes tonalidades de azul se deve a mistura das espécies base quinoidal neutra (violeta) e a base quinoidal aniônica (azul).

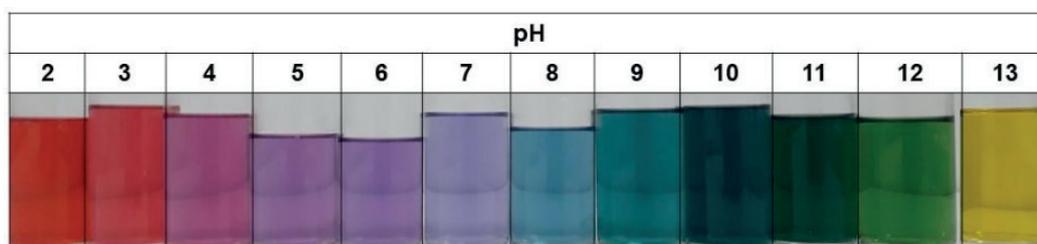
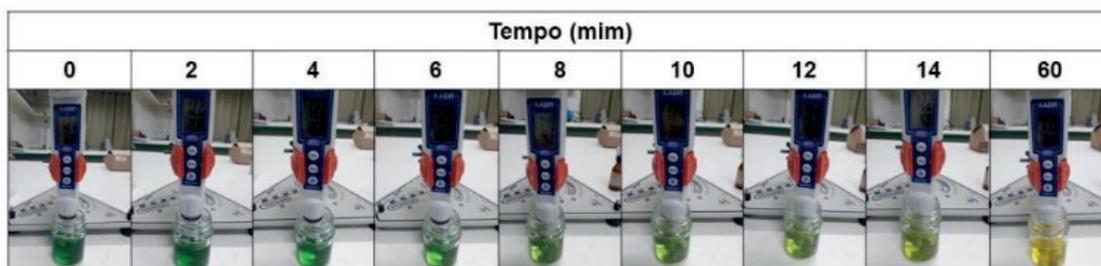
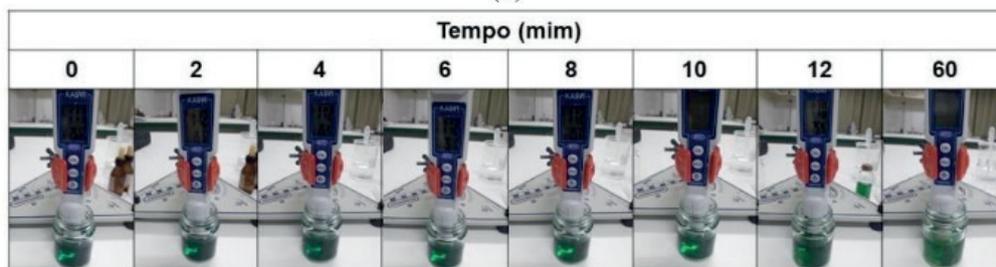


Figura 6: Cores do extrato alcoólico do repolho roxo em diferentes pH.

A coloração verde na faixa de pH 11-12 é proveniente da mistura da espécie base quinoidal aniônica (azul) e chalcona (amarela). A chalcona é uma substância formada a partir da hidrólise do anel central da antocianinas, como é sabido da literatura (LOPES *et al.*, 2007), esta reação pode ocorrer tanto em meio ácido como em meio básico, porém foi percebido nos experimentos que a formação via mecanismo em meio básico é muito rápida em comparação com o mecanismo em meio ácido. Em pH acima de 11 rapidamente a coloração da solução passa de azul para tonalidades verdes e posteriormente tornando amarela, o tempo para estas mudanças de cores foi diminuindo com o aumento do pH. Como pode ser observado na Figura 7a, em pH 12, logo após o ajuste de pH a coloração já é verde indicando uma formação rápida de chalcona e em 60 min após o ajuste do pH a solução já apresenta coloração amarela, indicando uma predominância de chalcona na solução. Por outro lado, em pH 11 (Figura 7b), a solução logo após o ajuste ainda apresenta uma coloração azul, indicando uma predominância de base quinoidal aniônica (azul) com o passar de 60 min passou a apresenta uma cor verde, indicando o início da formação da chalcona (amarela).



(a)



(b)

Figura 7: Variação de cor em função do tempo para o extrato de repolho roxo: (a) pH = 12; (b) pH = 11.

Os estudos cinéticos da variação da coloração em pH 11 e 12 também foi acompanhado por espectrofotometria de UV-Vis, foram coletados os dados de absorbância no comprimento de onda de 620 nm (coloração observada azul) em função do tempo, estes dados são apresentados na forma de gráficos na Figura 8. Pode ser notado no gráfico da Figura x que nos primeiros 15 minutos há uma queda da absorbância quase que linear é em relação ao tempo, esta queda se deve a transformação da base quinoidal aniônica (azul) em chalcona (amarela), e observando a inclinação da curva nos primeiros 15 minutos, é notável que em maior pH há um favorecimento cinético para formação da chalcona.

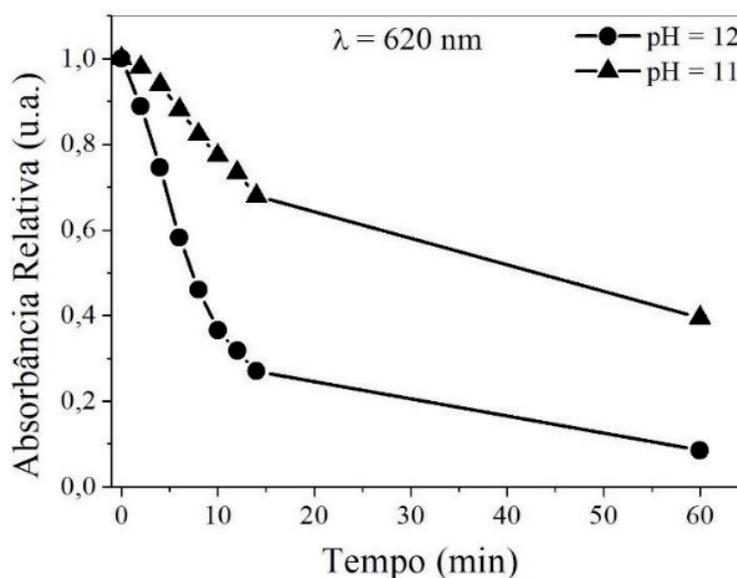


Figura 8: Gráfico da diminuição da absorbância no comprimento de onda de 620 nm do extrato de repolho roxo em função do tempo em pH igual a 11 e 12.

As fitas de papel impregnadas com o extrato do repolho roxo apresentam coloração roxa antes do contato com soluções. Para construir uma escala de coloração em função do pH as fitas foram colocadas em contato com soluções de pH conhecidos e a coloração em cada pH estão apresentadas na Figura 9. Pode ser observado que em pH 2 a fita apresentou coloração vermelha e em pH 3-4 apresentou uma cor levemente vermelha, na faixa de pH 5-7 apresenta uma coloração violeta claro diferente do papel in natura (parte de baixo do papel), não podendo diferenciar entre estes pH. Em pH 8 a 10 ocorre uma leve variação da coloração azul, sendo o pH 10 azul mais escuro quando comparados com os demais, no pH 11 ocorre um azul mais intenso tendendo a formação de verde, em pH 12 a fita adquire uma coloração verde quase que imediata e com o passar do tempo a fita vai amarelando e em pH 13 a fita instantaneamente fica com a coloração amarela. Com a escala de cor produzida pode-se medir uma faixa de pH para soluções ou produtos com pH desconhecidos. Observado a escala de cor pode ser notando que há uma maior facilidade em medir pH em soluções com pH menor que 4 e pH maiores que 8, em pH intermediárias a estes valores há uma dificuldade de correlacionar a cor do papel com o pH. Os resultados obtidos com o papel produzido a partir do extrato do repolho roxo estar em concordância com os papéis produzidos a partir de frutas vermelhas (uva, jaboticaba, amora) (TERCI; ROSSI, 2002), que apesar de ter cores ligeiramente diferentes, possui esta dificuldade de diferenciar cores em pH intermediários.

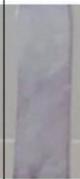
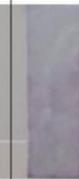
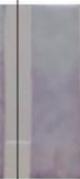
pH												
2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	Ref.
												

Figura 9: Cor do papel impregnado com extrato de repolho roxo em contato com soluções padrões com diferentes pH; papel antes do contato (Ref.).

As fitas do papel indicador produzindo a partir do extrato do repolho roxo foi testado para medir o pH de produtos de uso doméstico. Os produtos, as medidas de pH usando o peagâmetro e o papel indicador estão apresentados na Tabela 2. Pode ser notado na tabela uma boa correspondência entre os valores medido com o papel indicador e com o peagâmetro, indicando que o uso de papel indicador produzido neste trabalho é uma boa maneira de ter um valor aproximado de pH. O uso deste papel indicador em ambiente de ensino e ambiente doméstico possui um grande potencial, principalmente pelo seu fácil preparo, uso e explicação do fenômeno químico corrido. Apesar de uma melhor visualização das cores usando extrato alcoólico como indicador, o uso do papel impregnado com o extrato possui

uma vantagem, que é seu fácil armazenamento e maior resistência a degradação térmica, sendo que o papel foi usado uma semana após o seu preparo e ainda apresenta resultados consistentes.

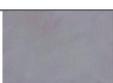
Produto	Peagâmetro	Papel Indicador	Cor do papel
Limão	2,2	2	
Vinagre	2,5	2-3	
Refrigerante	3,7	3-4	
Limpa-vidro	9,2	9-10	
Desinfetante	9,8	10-11	
Multiuso	10,8	11-12	
Sabão em pó	11,5	12	

Tabela 2: Medida do pH de produtos domésticos usando o papel indicador produzido e a comparação com o valor medido com o peagâmetro.

4 | CONCLUSÃO

Neste trabalho foi explorado a produção papel indicador ácido-base a partir do extrato do repolho roxo. Foi estudado o extrato do repolho roxo que possui antocianinas, estas substâncias químicas que apresentam cores diferentes a depender do pH do meio, estas variações de cores foram analisadas através de espectrofotometria de UV-Vis e pode concluir que de pH 2 até pH 10, fixando o pH a coloração é estável em relação tempo, e esta coloração é devido ao equilíbrio iônico que ocorre nas antocianinas. Entretanto em pH acima de 11 ocorre variações na coloração da solução mesmo fixando o pH, devido a reação fora do equilíbrio iônico, que é a formação de chalcona. Também foi possível concluir que quanto maior o pH mais favorecida é a reação de formação de chalcona, que leva a coloração amarela para a solução. Os resultados obtidos das medidas de pH usando fitas indicadoras produzidas a partir do extrato de repolho roxo e sua boa correlação com as medidas usando peagâmetro, levam a concluir que este papel indicador é uma ótima opção para medidas de pH de substâncias ácidas e básicas, devido principalmente a sua fácil produção e maior resistência a degradação em comparação com o que

o próprio extrato do repolho roxo, facilitando assim o uso tanto doméstico como didático.

REFERÊNCIAS

- BELLETTATO, R. D. **Utilização de indicadores orgânicos de pH no ensino de ácidos e bases: considerando alguns aspectos históricos.** *História da Ciência e Ensino: construindo interfaces*, v. 6, n. 0, p. 71–77, 2012.
- BOHRMANN-LINDE, C.; ZELLER, D. **Photosensitizers for Photogalvanic Cells in the Chemistry Classroom.** *World Journal of Chemical Education*, v. 6, n. 1, p. 36–42, 30 jan. 2018.
- CHAGAS, A. P. DE. **Teorias ácido-base do século XXI.** *Química Nova na Escola*, n. 9, 1999.
- CHOI, I. *et al.* **Intelligent pH indicator film composed of agar / potato starch and anthocyanin extracts from purple sweet potato.** *Food Chemistry*, v. 218, p. 122–128, 2017.
- FORSTER, M. **Plant Pigments as Acid-Base Indicators-An Exercise for the Junior High School.** *Journal of Chemical Education*, v. 55, n. 2, p. 107–108, 1978.
- GAMA, M. D. S.; AFONSO, J. C. De **Svante Arrhenius ao peagâmetro digital: 100 Anos de medida de acidez.** *Química Nova*, v. 30, n. 1, p. 232–239, 2007.
- GOUVEIA-MATOS, J. A. DE M. **Mudança nas cores dos extratos de flores e do repolho roxo.** *Química Nova na Escola*, n. 10, 1999.
- GUSTAVO, B.; SHIMAMOTO, G.; ROSSI, A. V. **An artistic introduction to anthocyanin inks.** *Science in School*, n. 31, 2015.
- HADISAPUTRA, S. *et al.* **Which anthocyanin is the best corrosion inhibitor? IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**, v. 509, p. 012129, 3 maio 2019.
- LINDER, J. L. *et al.* **Exploring Acid–Base Chemistry by Making and Monitoring Red-Cabbage Sauerkraut: A Fresh Twist on the Classic Cabbage-Indicator Experiment.** *Journal of Chemical Education*, v. 96, n. 2, p. 304–307, 12 fev. 2019.
- LOPES, T. J. *et al.* **ANTOCIANINAS : UMA BREVE REVISÃO DAS CARACTERÍSTICAS.** *Revista Brasileira de agrociencia*, v. 13, n. 3, p. 291–297, 2007.
- PRIETTO, L. *et al.* **pH-sensitive films containing anthocyanins extracted from black bean seed coat and red cabbage.** *LWT*, v. 80, p. 492–500, jul. 2017.
- ROSE, P. M. *et al.* **Application of Anthocyanins from Blackcurrant (Ribes nigrum L.) Fruit Waste as Renewable Hair Dyes.** *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v. 66, p. 6790–6798, 2018.
- SLABAUGH, R.; ALKEMA, J.; SEAGERL, S. L. **The Chemical Pigments of Plants.** *Journal of Chemical Education*, v. 59, n. 3, p. 183–186, 1982.
- TERCI, D. B. L.; ROSSI, A. V. **Indicadores naturais de pH: usar papel ou solução?** *Química Nova*, v. 25, n. 4, p. 684–688, jul. 2002.

MANUSEIO E ARMAZENAMENTO DE PRODUTOS QUÍMICOS: DIAGNOSTICANDO CONHECIMENTOS

Data de aceite: 05/12/2019

Juracir Francisco de Brito

Universidade Federal do Piauí, Departamento de Química, Teresina- PI

Angélica de Brito Sousa

Universidade Federal do Piauí, Departamento de Química, Teresina-PI

Laisse Cristine de Sousa

Universidade Federal do Piauí, Departamento de Química, Teresina-PI

Darlisson Slag Neri Silva

Universidade Federal do Piauí, Departamento de Química, Teresina-PI

Hudson de Carvalho Silva

Universidade Federal do Piauí, Departamento de Química, Teresina-PI

Jardel Meneses Rocha

Universidade Federal do Piauí, Departamento de Química, Teresina-PI

José Milton Elias de Matos

Universidade Federal do Piauí, Departamento de Química, Teresina-PI

RESUMO: Os produtos químicos fazem referência a um conjunto de substâncias que podem trazer riscos à saúde do indivíduo e que podem se incorporar ao meio ambiente seja no transporte, manuseio ou durante o armazenamento. O conhecimento referente aos produtos químicos como a rotulagem,

o conceito, as categorias gerais e meios de armazenamento e manuseio são essências para os indivíduos que estão em contato direto com os mais variados tipos de produtos químicos em laboratórios de ensino, pesquisa ou industriais. Através de uma pesquisa de caráter qualitativo utilizando um questionário com quatro questões abertas, buscou-se diagnosticar esses conhecimentos citados com relação aos produtos químicos de seis alunos do curso de Química da Universidade Federal do Piauí. Através da pesquisa foi possível observar que muitos profissionais da área de química ainda desconhecem o conceito de produtos químico, mas desenvolveram de maneira satisfatória os questionamentos referentes à rotulagem, categorias e a importância de manusear e armazenar corretamente.

PALAVRAS-CHAVE: Produtos químicos. Laboratório. Diagnostico.

HANDLING AND STORAGE OF CHEMICALS: DIAGNOSING KNOWLEDGE

ABSTRACT: Chemicals refer to a set of substances that may pose risks to the health of the individual and which may be incorporated into the environment whether in transport, handling or during storage. Knowledge of chemicals such as labeling, concept, general categories, and storage and handling media are

essential for individuals who are in direct contact with various types of chemicals in teaching, research or industrial laboratories. Through a qualitative research using a questionnaire with four open questions, we sought to diagnose this knowledge related to chemicals from six students of the Chemistry course at the Federal University of Piauí. Through research it was observed that many chemistry professionals are still unaware of the concept of chemicals, but have satisfactorily developed questions regarding labeling, categories and the importance of proper handling and storage.

KEYWORDS: Chemicals. Laboratory. Diagnosis.

1 | INTRODUÇÃO

A Química participa do desenvolvimento científico-tecnológico com importantes contribuições, cujas decorrências têm alcance econômico, social e político. Essa ciência se mostra com grande importância, uma vez que está intrinsecamente associada ao cotidiano, além de participar ativamente do desenvolvimento da história da humanidade.

Esse ramo da ciência presta suporte a diversos serviços e contribuições para a humanidade desde os alimentos, medicamentos, roupas, matérias-primas, transporte, comunicação e dentre outros, além de sua grande contribuição dentro do campo das outras ciências, como a física, biologia, medicina e farmacologia (ZUCCO, 2011).

Com a consolidação da Química como ciência, também foram surgindo os laboratórios de Química, uma vez que já existia os laboratórios de outras ciências. No Brasil, o laboratório de Química surgiu com a finalidade de analisar e conhecer tanto as artes farmacêuticas quanto os produtos existentes no país, levando em consideração as descobertas de vantagens desses produtos para a agricultura.

Os laboratórios de Química, sejam de ensino ou de pesquisa, são responsáveis por gerarem uma grande quantidade de resíduos, que muitas vezes não são tratados adequadamente, levando a diversos prejuízos ambientais. Por isso, é sempre necessário se atentar às consequências que a química pode trazer quando utilizada de maneira inadequada (REIS, 2014). Os seres humanos estão frequentemente expostos a diversos agentes químicos, sejam industriais, ambientais, ou ainda aos que ocorrem de forma natural. No entanto, nem todas as substâncias são prejudiciais ao homem, todas têm potencial de causar esses efeitos prejudiciais ou tóxicos, sobretudo é a dose de uma determinada substância que determina se ela será tóxica ou não (FREITAS; AMORIM, 2011).

Com o aumento da população, a atividade industrial apresentou uma grande ampliação, o que serviu para a produção de matéria prima que se tornou essencial para sintetizar determinados produtos necessários e, de certo modo, indispensáveis

ao desenvolvimento econômico. Todo esse avanço industrial, além de agredir o meio ambiente em virtude das poluições, também trouxe o advento dos produtos químicos sintéticos que afetam tanto a saúde humana como o meio no qual estes são formados, podendo trazer diversos riscos ao ambiente principalmente quando não são armazenados de maneira correta (MOTTER; DALORSOLETA, 2015).

Segundo a AES Sul produto químico se caracteriza como:

Todas as substâncias sejam elas orgânicas ou inorgânicas, natural ou sintética que durante o armazenamento, fabricação, manuseio e transporte pode-se incorporar ao meio ambiente em quantidades que tragam perigo à integridade física e à saúde, tanto do ser humano quanto do ambiente.

Os produtos químicos são essenciais, uma vez que apresentam enormes benefícios, desde a aplicação em pesticidas, que ajudam na agricultura, até os fármacos, que tratam e curam doenças, tornando-se indispensáveis ao bem-estar da sociedade atual. No entanto, a limitação das emissões desses produtos para o ambiente, o armazenamento e manuseio vêm despertando ao longo dos anos muitas pesquisas e ações governamentais (SILVEIRA et al., 1985).

Para a utilização de maneira segura de produtos químicos são necessárias as especificações de segurança e perigos de cada produto, sendo estes organizados de maneira que o indivíduo compreenda o que foi especificado. Esses produtos devem constar de procedimentos para armazenagem e simbologia nos rótulos que seja adequada (COSTALONGA; FINAZZI; GONÇALVES, 2010). Para manusear substâncias e materiais químicos com segurança, é fundamental que se conheça o grau de toxicidade e periculosidade destes.

Saber utilizar equipamentos, vidrarias, manusear e armazenar reagentes consistem em ferramentas essenciais para aqueles que trabalham constantemente em laboratórios, seja na parte de ensino ou pesquisa, uma vez que o foco principal desse conhecimento é a redução de acidentes dentro dos laboratórios. Partindo desse pressuposto, o presente trabalho possui como objetivo principal a realização de uma pesquisa com os alunos do curso de Química da Universidade Federal do Piauí sobre produtos químicos para que seja realizado um diagnóstico dos conhecimentos referentes a este tema.

2 | FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 Segurança em laboratórios

Os laboratórios são partes integrantes e de suma importância dentro dos estabelecimentos de ensino e do meio industrial. Em geral diversas normas e procedimentos de segurança são desconhecidos pelos indivíduos que os utilizam

para desenvolvimento de trabalho, fazendo com que esse local seja responsável por inúmeros acidentes (COLLI, 2004).

No laboratório químico todas as atividades praticadas apresentam diversos riscos e estão favoráveis a acidentes, pois em geral as condições de trabalho dentro dos próprios laboratórios são inseguras, que se devem principalmente à má utilização dos espaços, inexistência de equipamentos de proteção, disposição incorreta de instalações e dentre outros (COLLI, 2004).

As principais causas dos acidentes ocorridos nos laboratórios são a falta de planejamento e organização do ambiente de trabalho, manuseio incorreto dos equipamentos e/ou substâncias químicas, estocagem e transporte indevido dos reagentes químicos, utilização de vidrarias defeituosas, inconsciência e descaso sobre as técnicas corretas de manuseio dos equipamentos, desconhecimento das normas de segurança, não uso ou mau uso dos equipamentos de proteção coletiva e individual, falta de manutenção dos equipamentos (UNICAMP, 2016).

Ao se iniciar uma prática no laboratório, é necessário que tenha um planejamento, que deve incluir o conhecimento da prática que será realizada e o domínio do manuseio dos equipamentos, bem como as técnicas de segurança. É importante ressaltar que a segurança no laboratório é tarefa de toda a equipe e não apenas de pessoas específicas.

Os laboratórios de química têm uma enorme importância nas instituições de ensino, visto que o desenvolvimento das atividades práticas é necessário para a consolidação da aprendizagem e nas instituições de pesquisa devido ao desenvolvimento de novas tecnologias. Para diminuir os riscos de acidentes oriundos da manipulação ou exposição de produtos tóxicos e/ou corrosivos, são determinadas algumas normas de segurança.

As regras gerais de segurança são indispensáveis para a minimização de diversos acidentes. Dentre as normas de segurança, as principais são: utilização de batas (jaleco) para a proteção do corpo contra contaminação de origem biológica, radioativa, fluídos corpóreos e derramamentos em geral, sendo que a principal recomendação é que seja de algodão, a utilização dos EPI's (Equipamentos de Proteção Individual) adequados, com por exemplo, óculos de segurança, luvas e máscara. Além disso, é essencial examinar as propriedades dos produtos químicos utilizados, especialmente os que oferecem maiores riscos de manipulação (FERNANDES et al., 2015).

2.2 Riscos nos laboratórios

De acordo Vieira, Branca e Martins (2008), o conceito de risco é bidimensional, representando a possibilidade de um efeito adverso (dano) e a incerteza da ocorrência, distribuição no tempo ou magnitude do efeito. “Pode ser considerado

como uma condição ou conjunto de circunstâncias que tem o potencial de causar um efeito adverso como morte, lesões, doenças ou danos à saúde, à propriedade ou ao meio ambiente” (VIEIRA; BRANCA; MARTINS, 2008).

Em laboratórios, são inúmeros os riscos presentes independentemente do tipo de atividade exercida e estes são classificados de acordo com Hirata e Mancini Filho (2002) em: ergonômicos, riscos de acidente, físicos, biológicos e químicos.

Os riscos de acidente são geralmente considerados como sendo as situações de perigo que possam afetar a integridade física e moral do indivíduo que está no laboratório. Eles podem estar associados principalmente a iluminação inadequada do ambiente, piso escorregadio, probabilidade de incêndio, explosão, dentre outros (FERNANDES et al., 2015).

Os riscos físicos são condições físicas características do local de trabalho que pode causar danos à saúde do trabalhador, como, por exemplo: temperaturas extremas, umidade, ruídos, radiação ionizante e não ionizante. Já os riscos químicos são aqueles representados pelas substâncias químicas que se encontram na forma líquida, sólida ou gasosa, como, por exemplo: poeiras, fumos, nevoas, gases, vapores (FERNANDES et al., 2015).

Os riscos biológicos são causados por microorganismos como os fungos, bactérias, vírus e outros, estes são capazes de desencadear doenças devida a contaminação pela própria natureza dos trabalhos. Os riscos ergonômicos estão associados ao um local de trabalho inadequado, como o levantamento e transporte de peso, jornada de trabalho prolongado dentre outros. A principal diferença entre os riscos de acidentes e ergonômicos reside no fato dos riscos de acidentes ocorrerem em função das condições físicas e tecnológicas impróprias do ambiente de trabalho capaz de colocar em risco a integridade física do trabalhador (FERNANDES et al., 2015).

Esses riscos podem ser minimizados ou até mesmo eliminados por meio da tomada de algumas medidas que se concentram, principalmente, no uso de proteção coletiva, fornecimento e utilização de equipamentos de proteção individual adequados ao risco. Realizar todos os trabalhos em laboratório com extrema calma e paciência e ter conhecimento do mapa de risco do local, que representa graficamente os riscos de acidentes no local de trabalho, também se configuram como ações determinantes para redução de acidentes (BITENCOURT; QUELHAS; LIMA, 1999).

2.3 Manuseio e armazenamento de produtos químicos

No processo de manuseio e armazenamento dos produtos químicos, existe um grande número de riscos. Estes nunca deixarão de existir, no entanto, podem ser minimizados por meio da implementação de um planejamento para conhecer os procedimentos de segurança referente ao manuseio e armazenamento dos produtos

químicos, além de informar adequadamente a todos os indivíduos que irão manuseá-los (COLLI, 1995).

Para realização de manuseio de forma segura dos produtos químicos, requer-se um grande número de ações que se voltem para a minimização, prevenção e, se possível, eliminação de riscos que se encontram inerentemente nas atividades de ensino, pesquisa e de desenvolvimento tecnológico. É importante frisar que os produtos químicos que são perigosos não são encontrados somente em laboratórios, mas em diversos locais que fazem, geralmente, parte do cotidiano das pessoas (SCNEIDER; GAMBA; ALBERTINI, 2011).

Os produtos químicos são diversos, o que os torna mais perigosos são as reações que eles podem realizar formando um terceiro produto químico muitas vezes desconhecido até mesmo pela ciência. Os produtos químicos podem penetrar no corpo do indivíduo por via respiratória, dérmica, parental e digestiva, sendo essencial que antes de manipular qualquer produto seja consultado a ficha de emergência, pois cada produto possui um manuseio diferente e um risco associado ao manuseio inadequado. No manuseio de qualquer produto químico, é essencial que se conheça os equipamentos de proteção individual necessário.

Os produtos químicos que necessitam ser armazenados podem ser líquidos, sólidos ou gases, sendo que dependendo de suas características pode ser armazenado em embalagens de vidro, plástico, papel ou metal. Um dos principais problemas que residem no processo de armazenamento de produtos químicos é o fato da existência de uma diversidade de produtos químicos. Quando armazenados incorretamente são fontes potenciais de acidentes, tornando-se, portanto, necessário um local bem planejado e com supervisão adequada para que evite potenciais danos físicos ao ser humano e também ao meio ambiente (COLLI, 1995).

Para um planejamento adequado do modo de armazenamento de cada reagente, para que ele posteriormente seja manuseado de maneira segura, é indispensável o conhecimento de todas as características dessas substâncias, principalmente em relação aos demais substâncias que serão armazenadas nos mesmos locais. Em geral os locais para armazenamento devem ser fora dos laboratórios, pois dentro do laboratório deve estar presente o mínimo possível e indispensável de reagente.

Existem algumas diretrizes para o armazenamento de produtos químicos, de acordo com o Conselho Nacional de Pesquisa dos Estados Unidos algumas dessas diretrizes são:

1. Fornecer um local de armazenamento definido para cada produto químico e retorna-lo para esse local após cada uso;
2. Armazenar materiais e equipamentos em armários e prateleiras designados para tal armazenamento;
3. Evite armazenar produtos químicos em topos de bancada, exceto aqueles usar;
4. Não armazene materiais nas prateleiras acima de 5 pés (~ 1,5 m);
6. Evite armazenar materiais pesados para cima (NATIONAL RESEARCH COUNCIL, 2010).

Essas diretrizes são essenciais para o armazenamento de produtos químicos, o que possibilita a redução de acidentes. É importante também observar os recipientes nos quais esses produtos são armazenados, sendo indispensável a utilização de contenção secundária nos frascos, para reter vazamentos, além de selar os recipientes para diminuir a saída de gases e vapores. Os produtos químicos são, em geral, agrupados em algumas categorias, o que de certo modo facilita a enumeração de riscos e também o manuseio e o armazenamento. As categorias apresentadas são: gases comprimidos; produtos incompatíveis; explosivos; corrosivos; agentes oxidantes; tóxicos; produtos sensíveis à água; inflamáveis. O conhecimento das características de cada classe é de extrema importância para a realização do armazenamento desses produtos de modo a evitar reações químicas indesejáveis.

3 | METODOLOGIA

Nessa pesquisa de caráter qualitativo participaram 6 alunos do curso de Química da Universidade Federal do Piauí que estão entre o 4º período e o 9º período. Aplicou-se um questionário com 4 perguntas abertas referentes às normas de manuseio e armazenamento de produtos químicos.

4 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os laboratórios de química das instituições de ensino superior em geral não apresentam elevadas condições para uma experimentação adequada, sendo que muitas vezes os alunos desconhecem as normas de segurança básica de laboratório. Além disso, geralmente não conhecem a parte teórica para manusear e armazenar produtos químicos.

Com intuito de diagnosticar os conhecimentos referentes aos produtos químicos, levando em consideração o seu manuseio e armazenamento, realizou-se um questionário com quatro perguntas abertas com 6 alunos do curso de Química da Universidade Federal do Piauí.

Na primeira pergunta do questionário os alunos foram indagados a responderem, sem a realização de pesquisa, sobre o conceito de produtos químicos. Pode-se a seguir analisar as respostas que foram dadas a esse questionamento.

Todo aquele produto que tem uma função para alguma atividade. Seja ela industrial, laboratorial ou doméstica (Aluno 1).

Produtos Químicos são produtos obtidos através de reações químicas (Aluno 2).

São produtos que causam algum tipo de transformação em um determinado material (Aluno 3).

Produtos químicos são substâncias produzidas a partir de compostos químicos utilizados em uma determinada função. Esses produtos podem trazer benefícios ao planeta e geralmente tem como finalidade a melhoria da vida do ser humano, porém por muitas vezes o mau uso desses produtos traz prejuízos à vida no planeta e também ao meio ambiente (Aluno 4).

Produtos químicos são substâncias ou um conjunto de substâncias obtidos a partir de o processamento químico, com o objetivo de desempenharem alguma função (Aluno 5).

São aqueles que contêm uma ou mais substâncias, produzidas em laboratório ou na indústria, para serem utilizadas pelo homem para um determinado fim, que envolve alguma propriedade dessas substâncias (Aluno 6).

Pode-se observar que todas as respostas apresentam algumas partes da definição geral de produtos químicos, que é definido como todas as substâncias sejam elas orgânicas ou inorgânicas, natural ou sintética que durante a fabricação, armazenamento, manuseio e transporte pode-se incorporar ao meio ambiente em quantidades que tragam perigo a integridade física e a saúde tanto do ser humano como do ambiente (AES SUL, 2019).

Isso mostra que muitas vezes os alunos desconhecem determinados conceitos essenciais dentro do ramo químico, mesmo sendo uma definição bastante ampla. É necessário que o indivíduo conheça as definições dos produtos que utiliza para uma melhor vinculação entre teoria e prática.

Na questão de número 2, os alunos foram questionados do seguinte modo: muitos riscos potenciais para quem trabalha com produtos químicos está associado com a estocagem e manuseio de materiais utilizados em laboratório. Para tentar reduzir os riscos de acidentes, os produtos químicos foram agrupados em categorias gerais. Você conhece essas categorias? Se sim, cite pelo menos 3.

É importante que o aluno tenha, ao menos, um breve conhecimento sobre essas categorias dos produtos químicos para que, realmente, os acidentes sejam evitados. De todas as respostas, somente o aluno 1 afirmou que desconhece essa categoria. Os demais especificaram 3 categorias que conheciam, sendo que a resposta do aluno 4, além das categorias também apresentou a importância dessas categorias dentro do trabalho de qualquer indivíduo em laboratório.

Acredito que as categorias mais relevantes para o manuseio e armazenamento de produtos químicos são os produtos químicos tóxicos, inflamáveis, corrosivos, explosivos e outros. Com base nessa classificação o produto deve ser armazenado em ambiente que possa evitar acidentes e riscos à saúde, assim como no seu manuseio deve-se conhecer-se essas especificações dos produtos químicos para que se possam evitar acidentes (Aluno 4).

Geralmente em laboratórios ocorre o preparo e o armazenamento de soluções, sendo necessário a elaboração de rótulo para caracterizar o conteúdo e advertir

sobre os riscos de manipulação da substância química preparada. Pensando desse modo, um outro questionamento feito foi em relação ao uso de etiqueta, no qual perguntou-se do seguinte modo aos alunos: Devido à grande variedade de tipos e tamanhos de frascos de laboratório, torna-se difícil uma padronização em termos de rotulagem preventiva. Toda solução química preparada em laboratórios, para seu próprio uso ou de uso de outro setor, deve conter um rótulo (ou etiqueta), com base nessa afirmação diga quais são as principais informações (ou especificações) que devem constar nas etiquetas de soluções preparadas em laboratório.

Todos os alunos responderam que os elementos essenciais na rotulagem de uma solução são o nome da substância química, a concentração, a data de preparo e o nome das pessoas responsáveis pela solução química. E alguns ainda acrescentaram que, com essas informações, é possível qualquer indivíduo do laboratório identificar as informações da solução para uma posterior utilização ou descarte correto.

De acordo com Oliveira et al. (2007)

Toda solução química preparada em laboratórios, para seu próprio uso ou de uso de outro setor, deve conter um rótulo com: nome da solução, concentração, uso específico, quando não for de uso geral, data de preparação e validade (quando for preciso), fator estequiométrico (quando for necessário), simbologia internacional de riscos e terminologia de risco, nome do responsável.

Podemos, assim, observar pelas respostas dadas pelos alunos que eles apresentam conhecimento para a elaboração de um rótulo de substâncias químicas, fazendo com que os riscos de acidentes sejam reduzidos. É importante frisar também que os alunos desconhecem o fato de ser importante utilizar terminologias de risco para que seja realizado um manuseio de forma correta pelos que irão utilizar posteriormente aquela solução.

A última pergunta do questionário exigia que os alunos pensassem e repensassem a respeito da importância das normas de manuseio e armazenamento de produtos químicos. As respostas obtidas foram:

Manter o bom uso e conservação dos produtos químicos (Aluno 1).

Os produtos químicos são produtos que oferecem risco a saúde e por isso devem ser manuseados e armazenados de acordo com as especificações de cada produto para não haver risco de problemas (Aluno 2)

Para evitar acidentes dentro do laboratório ou fora dele (Aluno 3)

As normas de manuseio e armazenamento são de fundamental importância para todos os momentos de manuseio e também no armazenamento desses produtos, o conhecimento dessas informações podem evitar diversos acidentes no laboratório (Aluno 4)

A importância dessas normas de manuseio e armazenamento é justamente prevenir os riscos que os produtos químicos podem oferecer para quem manuseia, pois, muitos produtos são tóxicos ou corrosivos, e para evitar também danos ao laboratório ou local em que estes produtos se encontram, uma vez que existem os produtos explosivos e inflamáveis (Aluno 5).

Prevenir acidentes que causem danos as pessoas ou ao meio ambiente, além de conservar os produtos químicos em condições satisfatórias para serem usados (Aluno 6).

As respostas apresentadas pelos alunos mostram que as normas para armazenamento de produtos químicos são de grande importância, tanto nos laboratórios de ensino quanto nos de pesquisa e indústrias. Em geral os alunos não têm muito contato com muitas normas para manusear e armazenar produtos químicos, sendo que esse hábito deveria ser uma prioridade, uma vez que as grandes causas de acidentes advêm de falta de conhecimento em segurança, manuseio e armazenados dos produtos químicos que são utilizados.

5 | CONSIDERAÇÕES FINAIS

A utilização das normas de segurança dentro do laboratório são de extrema importância para evitar acidentes, protegendo a saúde física do ser humano bem como o meio ambiente. Os produtos químicos devem ser manuseados com a utilização de equipamentos de proteção, sendo essencial o conhecimento das características dessas substâncias e seus riscos.

Através da pesquisa de caráter qualitativo, foi possível observar que muitos alunos desconhecem conceitos que fazem parte do contexto de laboratório. No entanto, observou-se que os alunos apresentaram noção da importância de manusear e armazenar os produtos químicos adequadamente. Os alunos também apresentam conhecimento satisfatório em relação à rotulagem de substâncias químicas preparadas em laboratório, além de conhecer as classes gerais na qual os produtos químicos estão organizados.

REFERÊNCIAS

AES Sul. **Cartilha do meio ambiente**. Disponível em: <https://www.aessul.com.br/site/_pdf/cartilha.pdf>. Acesso em 20 ago. 2019.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 7.500**: Identificação para o transporte terrestre, manuseio, movimentação e armazenamento de produtos. São Paulo, 2013.

BITENCOURT, Celso Lima; QUELHAS, Osvaldo Luis Gonçalves; LIMA, Gilson Brito Alves. Mapa de riscos e sua importância: como aplicá-lo a uma gráfica. **Encontro Nacional De Engenharia de Produção**, v. 19, 1999.

CHAER, L.; DINIZO, R. R. P.; RIBEIRO, E. A. A técnica do questionário na pesquisa educacional. **Evidência**, Araxá, v. 7, n. 7, p.251-266, nov. 2011.

COLACO, Geraldo Alves et al. Avaliação de riscos ambientais, mecânicos e ergonômicos em um laboratório químico de uma Universidade Federal. In: XXXVI Encontro Nacional De Engenharia de Produção, 2016, João Pessoa. **Anais...** João Pessoa: UFPB, 2016. p. 1-14.

COLLI, Walter. **Manual de segurança**. 2004. Disponível em: <<http://www2.iq.usp.br/cipa/manual/manualinteiro.pdf>>. Acesso em: 07 ago. 2019.

COSTALONGA, Ademir Geraldo Cavallari; FINAZZI, Guilherme Antonio; GONÇALVES, Marco Antonio. **Normas de Armazenamento de Produtos Químicos**. Rio de Janeiro: UFRJ, 2010.

DOS SANTOS, N. P. Laboratorio Quimico-Pratico do Rio de Janeiro-Primeira Tentativa de Difusao da Quimica no Brasil (1812-1819). **Quimica Nova**, v. 27, n. 2, p. 342-348, 2004.

FREITAS, Carlos Machado de; AMORIM, Andréa Estevam. Vigilância ambiental em saúde de acidentes químicos ampliados no transporte rodoviário de cargas perigosas. **Informe epidemiológico do SUS**, v. 10, n. 1, p. 31-42, 2001.

GIMENEZ, S. M. N. et al. Diagnóstico das condições de laboratórios, execução de atividades práticas e resíduos químicos produzidos nas escolas de ensino médio de Londrina-PR. **Química Nova na Escola**, v. 23, n. 2, p. 32-36, 2006.

HIRATA, M.H.; MANCINI FILHO, J. B. **Manual de biossegurança**. Barueri: Manole, 2002. 495p.

KATO, Mina; GARCIA, Eduardo Garcia; WÜNSCH FILHO, Victor. Exposição a agentes químicos e a Saúde do Trabalhador. **Revista Brasileira de Saúde Ocupacional**, v. 32, n. 116, p. 6-10, 2007.

MAAR, Juergen Heinrich. Aspectos históricos do ensino superior de química. **Scientiae Studia**, v. 2, n. 1, p. 33-84, 2004.

MACHADO, Patricia Fernandes Lootens; MÓL, Gerson de Souza. Experimentando química com segurança. **Química Nova na Escola**, v. 27, p. 57-60, 2008.

_____. Resíduos e rejeitos de aulas experimentais: o que fazer. **Química Nova na Escola**, v. 29, n. 2, p. 38-41, 2008.

MARINHO, Claudio Cardoso et al. Gerenciamento de resíduos químicos em um laboratório de ensino e pesquisa: a experiência do Laboratório de Limnologia da UFRJ. **Eclética Química**, v. 36, n. 2, p. 85-104, 2011.

MOTTER, Leandro; DALORSOLETA, Andréia Regina Kohls. Gerenciamento de produtos químicos perigosos em uma unidade de tratamento de água no oeste catarinense. **Tecnológica**, v. 2, n. 1, p. 271-287, 2015.

NATIONAL RESEARCH COUNCIL (US). Committee on promoting safe and secure chemical management in developing countries. **chemical laboratory safety and security: a guide to prudent chemical management**. National Academies Press, 2010.

OLIVEIRA, Celia M. et al. **Guia de laboratório para o ensino de Química**: instalação, montagem e operação. Conselho Regional de Química - IV Região. São Paulo, 2007.

REIS, Patricia Moreira dos. **Gerenciamento De Resíduos Químicos Nas Universidades Federais Brasileiras**. 2014. 34 f. TCC (Graduação) - Curso de Química, Universidade Federal de São João Del-rei, São João Del-rei, 2014.

RICHARDSON, R. J. **Pesquisa social**: métodos e técnicas. 3. ed. São Paulo: Atlas, 1999.

SAVOY, Vera L. Noções básicas de organização e segurança em laboratórios químicos. **Biológico**, São Paulo, v. 65, n. 1/2, p. 47-49, 2003.

SCHNEIDER, R.P.; GAMBA, R.C.; ALBERTINI, L.B. **Manuseio de Produtos Químicos**: capítulo 1 fundamentos. São Paulo: ICBII USP, 2010. 39 p. Disponível em: <http://www3.icb.usp.br/corpoeditorial/ARQUIVOS/residuos_quimicos/manual/1_SEGURANCA_NO_MANUSEIO_DE_PRODUTOS_QUIMICOS.pdf>. Acesso em: 08 ago. 2019.

SCHWAHN, Maria Cristina Aguirre; OIAGEN, Edson Roberto. O uso do laboratório de ensino de Química como ferramenta: investigando as concepções de licenciandos em Química sobre o Predizer, Observar, Explicar (POE). **Acta Scientiae**, v. 10, n. 2, p. 151-169, 2012.

SILVEIRA, Fernando et al. Cartilha do meio ambiente. In: **Cartilha do meio ambiente**. ACARPESC, 1985.

SOUZA, Jôsy Suyane de Brito; LIRA, Thacyanne Kataryne Barbosa; DA SILVA, Bruna Tayane. **Noções de gestão ambiental aplicadas aos laboratórios químicos acadêmicos e de pesquisa**. Disponível em: <<http://annq.org/eventos/upload/1330233202.pdf>>. Acesso em: 10 ago. 2019.

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS. **Segurança em Laboratórios Químicos**. Disponível em: <http://www.iqm.unicamp.br/sites/default/files/seg_lab_quimico.pdf>. Acesso em: 08 ago. 2016.

VIEIRA, Rosimara G. L.; BRANCA, M. de O.; MARTINS, Carlos H. G. Riscos físicos e químicos em laboratório de análises clínicas de uma Universidade. **Medicina**, Ribeirão preto, v. 41, n. 4, p. 508-515, 2008.

ZUCCO, César. Química para um mundo melhor. **Química Nova**, v. 34, n. 5, p. 733-733, 2011.

PERFIL DE LEITORES NO CURSO DE LICENCIATURA EM QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO (UFMA) – CAMPUS GRAJAÚ

Data de aceite: 05/12/2019

Data da submissão: 19/11/2019.

Maria Rosa Galvão Pires Neta

Discente da Universidade Federal do Maranhão -
UFMA

Grajaú – Maranhão

Link do currículo lattes: <http://lattes.cnpq.br/7756159322349036>

Amanda Resende Torres

Discente da Universidade Federal do Maranhão –
UFMA:

Grajaú – Maranhão

Link do currículo lattes: <http://lattes.cnpq.br/3226715472705557>

Camila Jorge Pires

Discente da Universidade Federal do Maranhão –
UFMA

Grajaú – Maranhão

Link do currículo lattes: <http://lattes.cnpq.br/9196005975910513>

Rosana Mendes de Matos Privado

Docente da Universidade Federal do Maranhão –
UFMA

Grajaú – Maranhão

Link do currículo lattes: <http://lattes.cnpq.br/8739346338598446>

RESUMO: É por meio da leitura que as pessoas podem ter acesso ao legado cultural.

Tudo que quisermos saber sobre qualquer área do conhecimento pode ser encontrado, aprendido e estudado por meio da leitura, assim, ao longo dos séculos, a humanidade foi acumulando conhecimento e transmitindo o que aprendeu de geração em geração por intermédio dessa prática. É um processo que precisa ser aprendido, pois, como ensina Freire (2005), ler é uma prática que está além da simples capacidade de decodificar signos, que se aprende e se exercita ao longo de toda vida através da leitura do mundo, ou seja, da realidade na qual o leitor/sujeito está inserido e na qual ele constrói suas relações sociais. Foram tais possibilidades que nos induziram a aplicar um questionário aos alunos do curso de Licenciatura em Química, porquanto entendemos que a leitura é de grande importância na promoção de conhecimento para os futuros professores. Cumpre dizer que partimos da hipótese de que a leitura, como um objeto de informações e conhecimentos, necessita ser adotada e adquirida, principalmente, nos cursos de formação de professores, tendo em vista que este profissional tem de ser um leitor habitual. Outrossim, o presente artigo objetiva conhecer e analisar o perfil de leitores no curso de Licenciatura em Química da UFMA – Campus Grajaú – e mostrar a importância de tal hábito para os cursos voltados ao magistério. A propósito, empregamos o método

de levantamento por meio de questionários, sendo os dados analisados sob um procedimento da estatística descritiva (porcentagem) para uma melhor visualização dos dados coletados. A partir das análises do presente trabalho observamos a pouca leitura, quando se trata de algo relacionado ao curso. Desse modo, é preciso ampliar a motivação desses alunos, uma responsabilidade a ser assumida pelo professor de Química.

PALAVRAS-CHAVE: Licenciatura. Leitores. Leitura. Química.

READERS PROFILE IN CHEMICAL LICENSING COURSE OF THE FEDERAL UNIVERSITY OF MARANHAO- (UFMA)- CAMPUS GRAJAÚ

ABSTRACT: It is through reading that people can gain access to the cultural legacy. Everything we want to know about any area of knowledge can be found, learned and studied through reading, thus over the centuries, humanity was accumulating knowledge and transmitting what it learned from generation to generation through this practice. It is a process that needs to be learned because, as Freire (2005) teaches, reading is a practice that is beyond the simple ability to decode signs, learn and exercise throughout life, through the reading of the world, that is, the reality in which the reader / subject is inserted and in which he builds his social relations. It was such possibilities that led us to apply a questionnaire to the undergraduate students in Chemistry, as we understand that reading is of great importance in promoting knowledge for future teachers. It should be said that we start from the hypothesis that reading, as an object of information and knowledge, needs to be adopted and acquired mainly in teacher training courses. given that this professional has to be a regular reader. Also, this article aims to know and analyze the readers profile in the course of Chemistry Degree at UFMA - Campus Grajaú- - and show the importance of such a habit for teaching courses. By the way, we employed the survey method through questionnaires, being the data analyzed under a procedure of descriptive statistics (percentage) for a better visualization of the collected data. From the analysis of the present work we observe the little reading, when it comes to something related to the course. Thus, it is necessary to broaden the motivation of these students, a responsibility to be assumed by the chemistry teacher.

KEYWORDS: Degree. Readers. Reading. Chemistry.

1 | INTRODUÇÃO

É fulcral o hábito da leitura no âmbito acadêmico, pois dinamiza o raciocínio, expande o conhecimento, bem como mune o aluno de uma melhor comunicação, contribuindo para a formação de um bom profissional. À medida que tomamos o hábito pela leitura, formamos diferentes interpretações e conceitos a partir de um determinado conteúdo. Conforme Kunst (*et. al.*, 2014), a prática da leitura possibilita ao estudante o contato com uma nova linguagem, mais específica e, por isso, a leitura, em sala de aula, precisa ser orientada.

É através da leitura que as pessoas têm acesso ao legado cultural da humanidade, construído ao longo dos anos. Tudo que quisermos saber sobre qualquer área do conhecimento pode ser encontrado, aprendido e estudado por meio da leitura, dessa forma, ao longo dos séculos, a humanidade foi acumulando conhecimento e transmitindo o que aprendeu de geração em geração por intermédio dessa prática.

O ato de ler é um processo que precisa ser aprendido. Freire (2005) ensina que ler um texto é uma prática que está além da simples capacidade de decodificar signos, que se aprende e se exercita ao longo de toda vida pela leitura do mundo, ou seja, da realidade na qual o leitor/sujeito está inserido e na qual ele constrói suas relações sociais.

Segundo Carvalho (*et. al*, 2006, p. 20), para uma leitura eficiente na sociedade do conhecimento, “o ser humano precisa realizar leituras diversificadas e de qualidade para sobreviver na era da globalização. O mais importante é saber selecionar as leituras evitando a sobrecarga informacional”, o que resultará num melhor aproveitamento na obtenção da informação.

No presente artigo, propomo-nos a investigar e analisar práticas de leitura de futuros acadêmicos de Química, da Universidade Federal do Maranhão – Campus Grajaú. Em termos mais específicos, procuraremos mostrar o perfil de leitores, mediante a investigação de hábitos, experiências e significações dadas à leitura pelos alunos do curso de Licenciatura em Química. Para isso, partimos das seguintes indagações: Qual é o perfil de leitores de alunos de um curso de Licenciatura em Química? Quais são as experiências de leitura que esses estudantes estão tendo ao longo do curso de Licenciatura em Química?

O diagnóstico da prática nos traz uma análise das necessidades formativas no âmbito da leitura e, ao mesmo tempo, aponta algumas propostas para a formação inicial de professores. Foram tais possibilidades que nos induziram a aplicar um questionário aos alunos do Curso de Licenciatura em Química. Entendemos que esse conhecimento é importante para promover a leitura nos futuros professores de Química.

A priori, partimos da hipótese de que a leitura, como um objeto de informações e conhecimentos, precisa ser adotada e adquirida, mormente, nos cursos de formação de professores, tendo em vista que o futuro docente necessita ser, antes de tudo, um leitor constante.

O trabalho segue dividido em três etapas: primeiramente, focaliza-se na justificativa teórica e metodologia do trabalho, em seguida, são trabalhados os dados dos resultados e as análises do estudo aqui empreendido. Por fim, as considerações finais complementam e ressaltam a importância da leitura nos processos formativos.

2 | A IMPORTÂNCIA DA LEITURA NA GRADUAÇÃO

O hábito da leitura na graduação é algo essencial, uma vez que os alunos necessitam dela para a comunicação escrita, por exemplo artigos e projetos, durante a formação. Em regra, com uma prática frequente da leitura, os discentes conseguem ter uma escrita melhor, uma visão crítica de um determinado assunto e um conceito coerente. Apesar da leitura ter várias feições, lê-se por inúmeras razões, a saber: adquirir conhecimento (informações) ou por entretenimento. Nessa seara, Ricon e Almeida (1991 apud GIRÃO, 2011) comentam que um dos objetivos do ensino é a formação do sujeito leitor na constituição do cidadão crítico, ético, interativo, criativo e capaz de transformar a realidade em que vive.

Mas, como nos adverte Freire (2011, p.72), é preciso superarmos a visão da leitura como um ato simplista, apenas nutricional do conhecimento, concebida essa interação como algo estático e vazio. Necessário se faz buscar a verdadeira interação entre leitor e escritor, porque:

No momento em que o escrevo, tanto quanto no em que os leitores leiam o que estou escrevendo agora, temos de exercer aquela análise crítica antes referida. Isto é, temos de ter, como objeto de nossa reflexão, nossas experiências ou as experiências de outros sujeitos no campo que estamos tentando entender melhor.

Com efeito, a leitura serve ao propósito de levar o indivíduo a descobrir novos mundos, a interpretar a escrita de forma sistematizada e conclusa. A leitura é essencial para a inserção do ser humano na sociedade, e o incentivo a ela deve começar muito cedo, na infância, em que a criança inicia a descoberta do mundo da imaginação. O indivíduo que não busca por compreender a escrita, fecha-se e torna-se prisioneiro em si, já que a leitura é libertadora, sobretudo a partir do momento no qual passa a ser realizada de maneira reflexiva.

Porém, Girão (2011) chama a atenção para o fato de que as aulas da área de conhecimento químico são, geralmente, direcionadas somente para aplicação de definições e de cálculos, deixando em segundo plano a leitura e a contextualização, fundamentais a um real aprendizado dos conteúdos. Nesse sentido, tem se demonstrado que os ingressantes no curso superior apresentam grandes dificuldades em relação à leitura, isto é, não compreendem os textos por eles lidos, textos esses que são indicados por professores e, portanto, indispensáveis para uma boa formação acadêmica.

Segundo Pinheiro e Alves (2012, p. 2449), a leitura “apresenta uma natureza política e ideológica, sendo capaz, em alguns casos, de moldar o indivíduo a agir de acordo com determinado modo de ver o mundo”. Neste contexto, é de se considerar que, de uma forma específica, “[...] a leitura é uma arma que pode ser utilizada para dominar, com o pretexto de que se está possibilitando acesso à informação, muitas

vezes, para justificar e/ou disfarçar ideias autoritárias”.

Conforme Rios (2011), a leitura não deve ser confundida com o simples ato de decodificar sinais gráficos, pelo contrário, é necessário passar pelos planos da inteligência, da interpretação para finalmente chegar à aplicação, podendo ser: icônica, gestual, sonora. Além de ter diferentes códigos (verbal e imagético), tem como finalidade três tipos específicos: formativa, que está ligada à cultura geral, às notícias e informações genéricas; distração ou entretenimento e lazer, a qual é voltada para o deleite; e a informativa. Esta deve seguir fases distintas, a leitura de reconhecimento ou pré-leitura – apresenta uma visão global do assunto para verificar a existência das informações úteis ao seu objetivo específico; a leitura seletiva – seleciona as informações pertinentes à elaboração do trabalho; a leitura crítica ou reflexiva – compreende reflexão, comparação, diferenciação e julgamento das ideias do texto; e a interpretativa – subdividida em três fases: identificação das informações, correlação das informações identificadas com problema a ser investigado, julgamento da veracidade.

Sendo a leitura um instrumento de poder, ocupa espaço no meio social como decodificadora de signos, porém não se limita a isso. Conforme Freire (1992, apud FERREIRA, 2009, p.16), consideram-se os signos como [...] os próprios fatos, acontecimentos, situações reais ou imaginárias em que os sons, paisagens, imagens tendem a melhorar a relação homem-meio-mundo”. Ademais, contribui para a aquisição de uma compreensão de mundo, necessária à atuação consciente no meio social.

Assim, não há como experienciar o conhecimento sem que esteja atrelado ao ato de ler, o qual, em qualquer âmbito da vida, é fundamental para o processo de desenvolvimento, logo precisa estar inserido na formação do futuro professor.

3 | LEITURA EM FOCO: METODOLOGIA DA PESQUISA

A presente pesquisa teve como objetivo conhecer e analisar o perfil de leitores no curso de Licenciatura em Química da Universidade Federal do Maranhão (UFMA) – Campus Grajaú. Para tanto, concentrou-se no contexto da Licenciatura em Química, investigando o perfil dos leitores entre os acadêmicos dessa área. Neste estudo, realizaram-se os seguintes questionamentos: Que leitura o futuro professor realiza? Com que finalidade? Com que apropriações? Em tese, trata-se de uma pesquisa que privilegia um caso particular, com o escopo de colaborar indicando soluções para o problema pesquisado.

Em termos de critérios para o processo investigativo e definição dos sujeitos, elegeu-se um universo de pesquisa com apenas alunos do curso de Licenciatura em Química e com disponibilidade para responder ao questionário. Foram envolvidos

nesse processo 35 alunos, que responderam ao questionário on-line e foram tomados como objeto de investigação.

Na verdade, utilizamos a pesquisa de levantamento com o uso de um questionário on-line (produzido no aplicativo *Google Drive Forms*), enviado aos alunos via *Whatsapp*. Nos questionários, foram solicitadas informações referentes ao que pensam sobre o ato de ler, sobre o que leem e com que frequência e acerca das práticas de leitura vivenciadas atualmente na formação. Foram utilizadas perguntas abertas – também conhecidas como livres ou não. Nas perguntas abertas, os alunos emitiram seus pontos de vista usando linguagem própria.

Na concepção de Gil (2002, p. 50), esse tipo de pesquisa se caracteriza

[...] pela interrogação direta das pessoas cujo comportamento se deseja conhecer. Basicamente, procede-se à solicitação de informações a um grupo significativo de pessoas acerca do problema estudado para, em seguida, mediante análise quantitativa, obterem-se as conclusões correspondentes aos dados pesquisados.

No procedimento para busca de dados, foram mantidos contatos via *Whatsapp* com os licenciados investigados, a fim de convencê-los a participar da pesquisa. Antes de iniciar a aplicação, fez-se a apresentação dos objetivos da pesquisa dentro do questionário e das instruções para preenchimento do questionário, destacando que os sujeitos investigados não seriam identificados.

O tempo de duração para coletar os dados foi de 4 dias, envolvendo a demora dos alunos para responder ao que lhes foi solicitado. Os questionários respondidos foram lidos integralmente. A seguir, agruparam-se as respostas por afinidades para cada questão, sendo os dados analisados empregando-se um procedimento da estatística descritiva (porcentagem), para uma melhor visualização dos dados coletados.

3.1 A leitura sob o ponto de vista dos licenciados em Química

Com vistas à melhor compreensão dos dados e das análises, os resultados serão discutidos segundo os temas estudados na pesquisa, organizados da seguinte forma: o que entendem por leitura; gosto pela leitura; o que leem e com que frequência; e experiências de leitura na formação.

Nos resultados sobre o que entendem por leitura, constatamos que, para 90% dos alunos investigados, ler é uma forma de adquirir conhecimento, base para atingir o sucesso e um ótimo exercício para o cérebro. Já 10% consideraram a leitura uma forma de interpretar algo que está escrito, saber discernir o que se passa em uma leitura, decifrar e entender códigos, decodificar textos e atribuir significados peculiares. É um hábito, uma ação de interpretar símbolos, códigos, linguagem.

Percebe-se que há vários significados e interpretações atribuídos à leitura, mas

todos ressaltam a importância de ler, de interpretar o que se lê e que a leitura pode ser também uma via de acesso para a comunicação. Corroborando essa ideia, Silva (1991) nos ensina que a leitura representa um ato do conhecimento, uma vez que tal ato possibilita a percepção e a compreensão sobre as relações existentes no mundo.

De acordo com os dados, quando perguntados se gostam de ler, a maioria dos alunos entrevistados, 85%, respondeu que sim, pois é lendo que se adquire conhecimento. Entre os alunos que afirmaram gostar muito de ler, afirmaram que costumam ler artigos relacionados ao curso de formação e livros didáticos, por ajudar bastante na produção de trabalhos. Cerca de 20% mencionaram ter um gosto médio pela leitura, ressaltando que preferem um livro de literatura (romance, ficção científica, clássicos, até os infanto-juvenis de aventura), que prende mais a atenção. E 15% dos alunos entrevistados afirmaram não gostar de ler por preguiça ou por não ter o hábito de leitura, no entanto que esse hábito está se desenvolvendo no decorrer da graduação.

Aluno 1: *“Tem sido despertado ao decorrer da graduação”*

Aluno 2: *“O meu hábito com a leitura ainda é limitado somente quando há uma cobrança por parte do que preciso estudar por causa do curso”*

Segundo os resultados, existe a leitura prazerosa e a obrigatória, sendo que a prazerosa, por deleite, não abarca o universo das teorias estudadas no curso (GIRÃO, 2011).

De acordo com os dados analisados concernentes ao que leem e à frequência com que fazem isso, a maioria dos alunos, 69%, realiza leituras de livros didáticos e artigos acadêmicos. 20% afirmaram realizar leituras de clássicos da literatura brasileira, enquanto cerca de 11% leem noticiários. 50% declararam ler livros e artigos diariamente, o que mostra uma grande carga de leitura desses estudantes, e 35% leem obras literárias semanalmente. Apenas 15% leem revistas e noticiários no tempo livre. Muitos alegam que não há tempo para ler, inclusive o que é exigido nas disciplinas específicas do curso.

Aluno 1: *“Gosto muito de ler livros ou conteúdos relacionados a disciplina do meu curso e também costumo ler uma vez por semana livros de romance. E a frequência que eu gosto de ler é quase todos os dias”*

Em relação às práticas de leitura no curso de Licenciatura em Química, informaram que são motivados, mas que a maioria dos docentes só motiva a leitura do livro didático da disciplina lecionada. Cabe destacar que os currículos dos cursos de química no ensino superior, de uma forma geral, estão voltados para a efetivação de habilidades relacionadas aos cálculos, em detrimento de habilidades voltadas para o campo da escrita (QUEIROZ e ALMEIDA, 2004). Entendemos que, por essas razões, a habilidade de leitura vem sendo tratada como algo que não deve ser trabalhado no ensino de Ciências da Natureza.

Queiroz e Almeida (2004, p. 45) apontam a presença da leitura de artigos em diversas etapas de iniciação, como a preparação de projetos, seminários, artigos, trabalhos para congressos, entre outros. Segundo as autoras, o laboratório de pesquisa é um “local de inscrição literária, onde textos são constantemente produzidos e onde é diária a convivência com cópias de artigos publicados em revistas e com ‘preprints’”.

4 | CONSIDERAÇÕES FINAIS

A partir das análises do presente trabalho, tendo em vista a experiência, a importância dada à leitura por um grupo de alunos do curso de licenciatura em Química, da Universidade Federal do Maranhão, observamos que eles leem pouco quando se trata de algo relacionado ao curso. Desse modo, é preciso ampliar a motivação desses alunos, uma responsabilidade a ser assumida pelo professor de Química.

Muitos veem como desnecessário por ser um curso de Química. Todavia, tal hábito é imprescindível na formação de qualquer profissional, sobretudo aqueles da área de licenciatura. Essa prática deve ser habitual, uma vez que estão formando futuros professores, os quais deverão ter capacidade de julgar, avaliar e decidir no campo do domínio técnico e científico. Ademais, não existe uma área (seja de humanas, seja de exatas) na qual o ato de ler deve ser menos importante ou tratado como matéria de segundo plano.

Na verdade, a pesquisa revela a necessidade de desenvolver ações que superem algumas das demandas formativas do professor de Ciências/Química no território da leitura, entre elas, a motivação de professores dos cursos de licenciatura e eventos promovidos pela universidade voltados para a leitura científica. São medidas capazes de conscientizar acerca do papel da leitura, instigar o gosto pelo ato de ler e, conseqüentemente, aperfeiçoar a escrita e alavancar a análise crítica dos textos. Isso, sem dúvidas, tem um efeito positivo na formação do professor.

Cabe aos estudantes de graduação que não possuem o hábito da leitura refletir sobre que tipo de profissional desejam ser e tornar a ação de ler, que é crucial para sua formação como profissional e cidadão, como algo rotineiro. Em outras palavras, deve-se tomar o hábito para si e fazer desta uma ferramenta, já que o magistério não está, nem pode estar isolado da prática da leitura.

Com efeito, a leitura, seja ela em qualquer âmbito da vida humana, escolar ou não, representa um instrumento fundamental para o processo de desenvolvimento, daí a necessidade de fazer parte da formação do futuro professor. Portanto, a leitura só é verdadeira nas universidades quando está presente na vida acadêmica do aluno.

REFERÊNCIAS

- CARVALHO, Lafaiete da Silva et al. A leitura na sociedade do conhecimento. **Revista ACB**, v. 11, n. 1, p. 19-27, nov. 2006. ISSN 1414-0594. Disponível em: <<https://revista.acb.org.br/racb/article/view/459/576>>. Acesso em: 19 nov. 2019.
- FREIRE, Paulo. **Ação cultural para a liberdade e outros escritos**. 14. ed. Rio de Janeiro: Paz e Terra, 2011.
- FREIRE, Paulo. **A importância do ato de ler: em três artigos que se completam**. 46. ed. São Paulo: Cortez, 2005.
- GIL, Antônio Carlos. **Como elaborar projetos de pesquisa**. 4. ed. São Paulo: Atlas, 2002.
- GIRÃO, Luciene Nobre. **A prática de leitura no ensino de química: uma proposta pedagógica de ensino contextualizado**. 2011. Dissertação (Mestrado Profissional em Ensino de Ciências e Matemática) – Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2011. Disponível em: <http://www.repositorio.ufc.br/bitstream/riufc/2546/1/2011_dis_Ingirao.pdf>. Acesso em: 23 mar. 2019.
- FERREIRA, Maria Regina. **A importância da leitura no ensino superior**. 2009. Monografia (Pós-Graduação “Lato Sensu” em Metodologia do Ensino Superior) - Centro Universitário Católico Salesiano *Auxilium* – UNISALESIANO, Lins, São Paulo, 2009. Disponível em: <<http://www.unisalesiano.edu.br/biblioteca/monografias/48999.pdf>>. Acesso em: 23 mar. 2019.
- RIOS, Terezinha Azerêdo. **Ética e competência**. 20. ed. São Paulo: Cortez, 2011.
- QUEIROZ, Salete Linhares. ALMEIDA, Maria José P. M. Do fazer ao compreender ciências: Reflexões sobre o aprendizado de alunos de iniciação científica em química. **Ciência & Educação**, v. 10, n. 1, p. 41-53, 2004. Disponível em: <http://www.scielo.br/pdf/ciedu/v10n1/03.pdf>. Acesso em: 23 mar. 2019.
- SILVA, Ezequiel Theodoro. **Leitura na escola e na biblioteca**. 3. ed. Campinas (SP): Papyrus, 1991.
- KUNST, Raquel. (et al). **A importância da leitura em aulas de química: Um relato reflexivo sobre uma prática realizada**. IV Mostra de Iniciação Científica Júnior, 4., 2014, Chapecó-SC. Disponível em: <<https://www.publicacoeseventos.unijui.edu.br/index.php/salaconhecimento/article/download/3774/3159>>. Acesso em: 23 mar. 2019.
- PINHEIRO, Wellington da Costa. ALVES, Laura Maria da Silva Araújo. A história da leitura contada a partir da ótica dos pensadores da educação brasileira. **IX Seminário Nacional de Estudos e Pesquisas “História, Sociedade e Educação no Brasil”**. Universidade Federal da Paraíba – João Pessoa – 31/07 a 03/08/2012 – Anais Eletrônicos – ISBN 978-85-7745-551-5. P.2448-24469. Disponível em: <http://www.histedbr.fe.unicamp.br/acer_histedbr/seminario/seminario9/PDFs/3.31.pdf>. Acesso em: 23 mar. 2019.

SÍNTESE E FATORES QUE AFETAM O COMPORTAMENTO ASSOCIATIVO DE POLÍMEROS TERMOVISCOSIFICANTES

Data de aceite: 05/12/2019

Nívia do Nascimento Marques

Universidade Federal do Rio Grande do Norte,
Instituto de Química, Laboratório de Pesquisa em
Petróleo – LAPET, Natal-RN

Rosângela de Carvalho Balaban

Universidade Federal do Rio Grande do Norte,
Instituto de Química, Laboratório de Pesquisa em
Petróleo – LAPET, Natal-RN

RESUMO: Sistemas aquosos termoviscosificantes, isto é, formulações em que a viscosidade aumenta com o aumento na temperatura, têm sido amplamente estudados nas duas últimas décadas. Os principais produtos responsáveis por esse comportamento são copolímeros enxertados que consistem em uma cadeia principal solúvel em água e enxertos termorresponsivos, com temperatura consoluta inferior (*LCST – lower critical solution temperature*) em água. Neste trabalho, os principais métodos de obtenção desses materiais e os fatores que afetam seu caráter associativo são abordados.

PALAVRAS-CHAVE: termorresponsivo, copolímero enxertado, associações

ABSTRACT: Thermothickening aqueous systems, this is, formulations in which the viscosity

increases with the increase in temperature, have been widely studied in the last two decades. Graft copolymers composed by a water-soluble backbone and thermoresponsive grafts with lower critical solution temperature (*LCST*) in water are the main products responsible for this behaviour. In this study, the main methods of obtention of these materials and the factors that affect their associative character are discussed.

KEYWORDS: thermoresponsive, graft copolymer, associations

1 | POLÍMEROS RESPONSIVOS

O desenvolvimento de polímeros responsivos a estímulos tem ganhado considerável notoriedade nos últimos anos (GIL; HUDSON, 2004; MOTORNOV; ROITER; TOKAREV; MINKO, 2010; ROY; CAMBRE; SUMERLIN, 2010; ZHAO; NIE; TANG; SUN, 2011), devido à capacidade em alterar as suas estruturas/propriedades em resposta a pequenas mudanças no meio, como variações na temperatura (BAO; LI; LEONG; GAN, 2010; CURTI; MOURA; VEIGA; RADOVANOVIC *et al.*, 2005; LIU; FRAYLICH; SAUNDERS, 2009; YANG; LIANG; LU, 2011), pH (GIL; HUDSON, 2004; MIHAI; STOICA; SCHWARZ, 2011; MOTORNOV; ROITER; TOKAREV;

MINKO, 2010; ROY; CAMBRE; SUMERLIN, 2010; YANG; CHEN; HUANG; BAI *et al.*, 2009; ZHAO; NIE; TANG; SUN, 2011), força iônica (COSTA; CUSTÓDIO; ARIAS; RODRÍGUEZ-CABELLO *et al.*, 2011; LI; LAI; LUO, 2009; LIU, 2011; ZHOU; WANG; HU; LU *et al.*, 2006) e campos magnéticos e/ou elétricos (FERNÁNDEZ-BARBERO; SUÁREZ; SIERRA-MARTÍN; FERNÁNDEZ-NIEVES *et al.*, 2009; HUANG; JUANG, 2011; RISKIN; BASNAR; HUANG; WILLNER, 2007).

A propriedade responsiva desse polímeros é resultado de uma resposta não linear a estímulos externos (GALAEV; MATTIASSON, 1999; GIL; HUDSON, 2004; KUMAR; SRIVASTAVA; GALAEV; MATTIASSON, 2007; MANO, 2008), isto é: pequenas mudanças ocorrem em resposta a um parâmetro externo que esteja variando até que um ponto crítico seja atingido, quando uma ampla mudança ocorre como resultado de uma pequena variação do parâmetro; após a completa transição, não ocorre mais resposta significativa do sistema. Esse fenômeno é causado por uma grande quantidade de interações cooperativas. Apesar da aparente fragilidade das interações que ocorrem em cada mero da cadeia polimérica, quando somadas a centenas e milhares de unidades, essas interações promovem a força motora para o processo de resposta não linear (GALAEV; MATTIASSON, 1999; MANO, 2008). Uma característica em comum desses sistemas reside no fato de que as propriedades macroscópicas podem ser controladas em nível microscópico, através da modificação da estrutura química desses polímeros e consequente modificação da organização das cadeias poliméricas (DIMITROV; TRZEBICKA; MÜLLER; DWORAK *et al.*, 2007).

A sensibilidade à temperatura é uma das características mais interessantes (WEI; CHENG; ZHANG; ZHUO, 2009) e a mais estudada em sistemas poliméricos responsivos (MAHARJAN; WOONTON; BENNETT; SMITHERS *et al.*, 2008). Isto porque, a mudança na temperatura é algo simples de ser controlado e de fácil aplicação em sistemas *in vitro* e *in vivo* (BRUN-GRAEPPPI; RICHARD; BESSODES; SCHERMAN *et al.*, 2010; CHEN; FERRIS; ZHANG; DUCKER *et al.*, 2010; GIL; HUDSON, 2004; HE; KIM; LEE, 2008).

Polímeros responsivos que diminuem a solubilidade com a temperatura apresentam uma temperatura consoluta inferior (*lower critical solution temperature – LCST*). A *LCST* representa o ponto mínimo da curva de composição versus temperatura do diagrama de fases para sistema binário polímero-solvente (WEBER; HOOGENBOOM; SCHUBERT, 2012). A *LCST* pode ser definida como a temperatura na qual a solução polimérica sofre uma transição de fases, passando de um estado em que as cadeias do polímero são solúveis no meio (uma fase), para um estado no qual as cadeias são insolúveis no solvente (duas fases), quando a temperatura do sistema é aumentada. Em baixas temperaturas, as cadeias dos polímeros com *LCST* em água são solúveis graças às interações de hidrogênio que as porções

hidrofílicas do polímero fazem com o solvente. Com o aumento na temperatura, ligações de hidrogênio polímero-solvente enfraquecem, enquanto as interações entre os grupos hidrofóbicos do polímero tornam-se mais fortes, levando a uma contração das cadeias. Mais precisamente, são formadas duas fases em equilíbrio, em que uma tem uma alta concentração de polímero e a outra uma baixa concentração de polímero (BAJPAI; SHUKLA; SAINI; TIWARI, 2010; BAJPAI; SHUKLA; BHANU; KANKANE, 2008; BRUN-GRAEPPPI; RICHARD; BESSODES; SCHERMAN *et al.*, 2010; CHATERJI; KWON; PARK, 2007). Essa transição de fases é reversível, pois quando o estímulo é removido, ou seja, a temperatura é diminuída para um valor inferior à *LCST* do polímero, o mesmo volta a ser solúvel no meio (BAJPAI; SHUKLA; SAINI; TIWARI, 2010).

Como a *LCST* é governada pelo balanço entre as interações atrativas polímero-polímero e polímero-solvente, fatores estruturais que aumentem as interações atrativas polímero-solvente aumentam a *LCST*; já aqueles que aumentam as interações atrativas polímero-polímero diminuem a *LCST* (BRUN-GRAEPPPI; RICHARD; BESSODES; SCHERMAN *et al.*, 2010; LIU; FRAYLICH; SAUNDERS, 2009). Dessa forma, é possível controlar a temperatura de transição por modificação (copolimerização) com polímeros hidrofílicos (aumento na *LCST*) ou hidrofóbicos (diminuição na *LCST*) (ZHANG; ZHOU; ZANG; DAI, 2010).

A *LCST* depende também da massa molar. Foi relatado na literatura que um aumento no comprimento da cadeia polimérica leva a uma diminuição da *LCST* do polímero termorresponsivo poli(*N*-isopropilacrilamida) (BAJPAI; SHUKLA; SAINI; TIWARI, 2010). Quanto menor for a cadeia do polímero, menor o seu caráter hidrofóbico e, dessa forma, maior será a sua *LCST*. Outra abordagem para modificar a temperatura de transição de fases é a presença de sais, tensoativos e cosolventes no meio (BRUN-GRAEPPPI; RICHARD; BESSODES; SCHERMAN *et al.*, 2010).

A capacidade dos sais em aumentar ou diminuir a solubilidade e, conseqüentemente, aumentar ou diminuir a *LCST* dos polímeros termorresponsivos em solução aquosa, pode ser descrita pela série de Hofmeister: $\text{CO}_3^{2-} > \text{SO}_4^{2-} > \text{S}_2\text{O}_3^{2-} > \text{H}_2\text{PO}_4^- > \text{F}^- > \text{Cl}^- > \text{NO}_3^- > \text{Br}^- > \text{I}^- > \text{SCN}^-$. Esta série foi introduzida em 1888 por Franz Hofmeister, que estudou a capacidade de íons em precipitar proteínas da solução aquosa. Com o passar dos anos, outros fenômenos, como a formação de micelas e a transição de fases de macromoléculas, também mostraram seguir a série de Hofmeister (DEYERLE; ZHANG, 2011)

Existem dois grupos distintos que formam essa série: ânions à esquerda são denominadas cosmotrópicos, enquanto os da direita são chamados de caotrópicos. Os ânions cosmotrópicos, fortemente hidratados, tendem a diminuir as interações polímero-solvente, efeito conhecido como “*salting out*”, diminuindo a *LCST*; enquanto os ânions caotrópicos, fracamente hidratados, tender a aumentar a solubilidade do

polímero no meio, efeito conhecido como “*salting in*”. O íon cloreto é considerado o ânion que divide esses dois diferentes comportamentos (DEYERLE; ZHANG, 2011; THORMANN, 2012).

Deyerle e Zhang (2011), por exemplo, estudaram o efeito de diferentes sais da série de Hofmeister na transição de fases do copolímero termorresponsivo poli(óxido de etileno)-*b*-poli(óxido de propileno)-*b*-poli(óxido de etileno). Eles descreveram que, em água, o oxigênio na cadeia do polímero interage com as moléculas do solvente formando uma camada de hidratação ao redor da macromolécula. Nas regiões hidrofóbicas do polímero, por outro lado, existe uma tensão interfacial água/grupos hidrofóbicos, e as moléculas de água formam uma estrutura mantida por ligações de hidrogênio entre elas. Eles concluíram que os ânions caotrópicos, fracamente hidratados, se ligam às regiões hidrofóbicas da macromolécula, aumentando a hidrofobicidade das cadeias e, assim, aumentando a solubilidade do copolímero no meio. Já os íons cosmotrópicos, fortemente hidratados, tendem a se ligar às porções hidrofílicas do polímero, diminuindo as interações polímero-solvente e, dessa forma, diminuindo a temperatura de transição de fases (DEYERLE; ZHANG, 2011).

2 | POLÍMEROS TERMOVISCOFICANTES

Polímeros que apresentam a capacidade de aumentarem a viscosidade com o aumento na temperatura (termoviscosificantes) tem recebido bastante atenção nas últimas décadas, em áreas como a farmacêutica, na liberação controlada de medicamentos e na indústria do petróleo, na recuperação aumentada de petróleo. (CIOCIOIU; STAIKOS; VASILE, 2018; SU; FENG, 2018).

Na recuperação avançada de petróleo, por exemplo, os polímeros são adicionados à água de injeção, a fim de reduzir a mobilidade da água que empurra o óleo do reservatório até o poço produtor (forma de pistão), promovendo maior eficiência de deslocamento e, assim, maior produção de petróleo. Isto porque, o fluido injetado, em vez de escolher os chamados caminhos preferenciais (*fingers* – zonas de alta permeabilidade no reservatório) e se dirigir rapidamente para poços de produção, se difunde mais no meio poroso, aumentando a eficiência de varrido. Entretanto, o polímeros tradicionais diminuem o poder viscosificante e, portanto, a eficiência de recuperação, sob as elevadas temperaturas do reservatório (THOMAS, 2004).

Sendo assim, o ideal é que a viscosidade permaneça constante ou até aumente com o aquecimento. Esta propriedade peculiar, inversa à lei de Arrhenius, pode ser obtida com polímeros especiais, chamados de termoviscosificantes, nos quais as associações são favorecidas com aquecimento e que, em regime semi-diluído, geram o aumento na viscosidade. O comportamento geral é que, quando a temperatura é

elevada, a água se torna um mal solvente para um dos componentes do polímero, que começa a se associar como uma forma de proteção do ambiente desfavorável (AUBRY; BOSSARD; STAIKOS; BOKIAS, 2003; DURAND; HOURDET, 1999; PETIT; KARAKASYAN; PANTOUSTIER; HOURDET, 2007; TIZZOTTI; CREUZET; LABEAU; HAMAIDE *et al.*, 2010).

Na liberação controlada de medicamentos, esses sistemas são interessantes por apresentarem fluidez na temperatura ambiente e, portanto, serem facilmente empurrados pelo embolo de uma seringa para aplicação no corpo humano. Na temperatura do corpo humano, entretanto, essas formulações aumentam a viscosidade, podendo gelificar, fazendo com o que o fármaco seja liberado gradativamente. (LÜ; LIU; NI, 2011; SALAH; SHAMAT; COOK, 2019).

Sistemas termoviscosificantes têm sido observados em soluções aquosas de derivados de celulose (DOELKER, 1993; NISHINARI; HOFMANN; MORITAKA; KOHYAMA *et al.*, 1997), copolímeros em bloco (MORTENSEN; BROWN; JØRGENSEN, 1994), copolímeros aleatórios (ZHANG; ZHOU; ZANG; DAI, 2010), misturas físicas entre polímeros (BOKIAS; HOURDET; ILIOPOULOS; STAIKOS *et al.*, 1997; DE LIMA; VIDAL; MARQUES; MAIA *et al.*, 2012), misturas de polímero/tensoativos (LOYEN; ILIOPOULOS; AUDEBERT; OLSSON, 1995; WANG; LINDELL; OLOFSSON, 1997), oligômeros tensoativos (GREENHILL-HOOPER; O'SULLIVAN; WHEELER, 1988) e copolímeros enxertados (AUBRY; BOSSARD; STAIKOS; BOKIAS, 2003; BERLINOVA; DIMITROV; VLADIMIROV; SAMICHKOV *et al.*, 2001; BERLINOVA; NEDELICHEVA; SAMICHKOV; IVANOV, 2002; CHEABURU; CIOCOIU; STAIKOS; VASILE, 2013; DULONG; MOCANU; PICTON; LE CERF, 2012; DURAND; HOURDET, 2000b; HOURDET; L'ALLORET; AUDEBERT, 1997; HOURDET; L'ALLORET; DURAND; LAFUMA *et al.*, 1998; L'ALLORET; HOURDET; AUDEBERT, 1995; LÜ; LIU; NI, 2011; PETIT; BOUTEILLER; BRÛLET; LAFUMA *et al.*, 2007; PETIT; KARAKASYAN; PANTOUSTIER; HOURDET, 2007; SEETAPAN; MAI-NGAM; PLUCKTAVEESAK; SIRIVAT, 2006; TIZZOTTI; CREUZET; LABEAU; HAMAIDE *et al.*, 2010). Entretanto, boa parte desses sistemas tem sido obtida a partir de copolímeros enxertados (graftizados), que consistem em uma cadeia principal solúvel em água e enxertos termorresponsivos com *LCST* em água. (CIOCOIU; STAIKOS; VASILE, 2018)

Provavelmente, uma das grandes razões pelas quais os copolímeros enxertados sejam um dos mais explorados dentre os materiais termoviscosificantes seja o fato de que com esses sistemas é possível encontrar uma relação mais precisa entre as propriedades termodinâmicas dos componentes, sua estrutura e as propriedades de fluxo com a temperatura, o que permite uma maior previsão do comportamento associativo do copolímero obtido (DURAND; HOURDET, 1999; HOURDET; L'ALLORET; AUDEBERT, 1994; L'ALLORET; HOURDET; AUDEBERT, 1995).

Os principais polímeros utilizados como cadeia principal na preparação dos copolímeros enxertados tem sido o poli(ácido acrílico) e poli(acrilamida parcialmente hidrolisada) (DURAND; HOURDET, 1999; 2000a; b; PETIT; KARAKASYAN; PANTOUSTIER; HOURDET, 2007), a carboximetilcelulose (AUBRY; BOSSARD; STAIKOS; BOKIAS, 2003; BOKIAS; MYLONAS; STAIKOS; BUMBU *et al.*, 2001; LÜ; LIU; NI, 2011; VASILE; BUMBU; DUMITRIU; STAIKOS, 2004), a goma xantana (TIZZOTTI; CREUZET; LABEAU; HAMAIDE *et al.*, 2010), o alginato (CHEABURU; CIOCOIU; STAIKOS; VASILE, 2013; CIOCOIU; STAIKOS; VASILE, 2018) e a quitosana (SEETAPAN; MAI-NGAM; PLUCKTAVEESAK; SIRIVAT, 2006) (Figura 1).

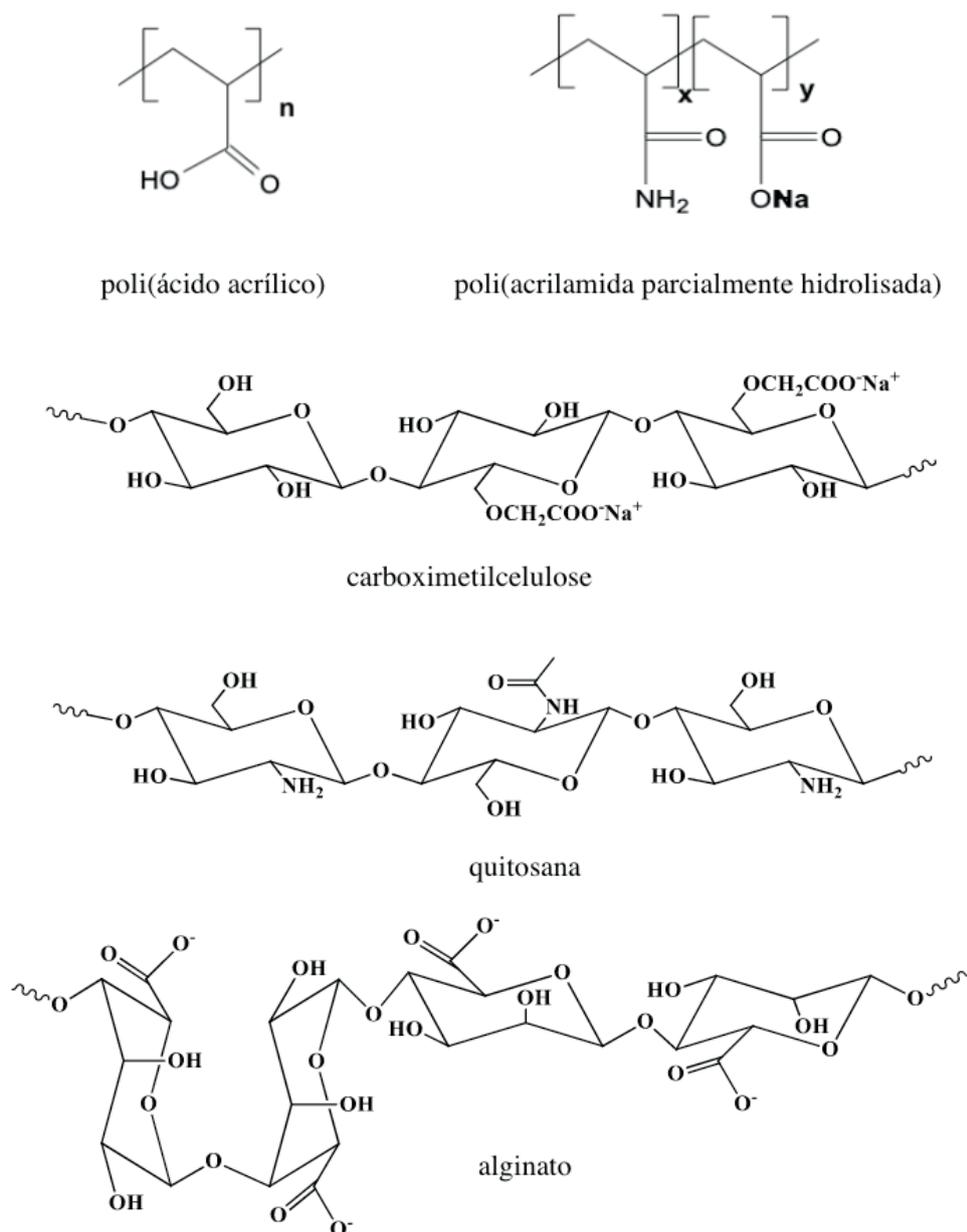


Figura 1- Estrutura química de polímeros comumente utilizados como cadeia principal na produção de copolímeros termoassociativos

Apesar de não apresentar *LCST*, a cadeia principal dos copolímeros termoassociativos enxertados tem importância fundamental no mecanismo de

associação com a temperatura, já que ela é a responsável pela manutenção da rede polimérica no meio aquoso, impedindo ou dificultando a precipitação. Nesse sentido, as características da cadeia principal, tais como tamanho, rigidez e presença de cargas, afetam o processo de associação das cadeias laterais. Por exemplo, enquanto copolímeros de poli(ácido acrílico)-*g*-poli(*N*-isopropilacrilamida) (PAA-*g*-PNIPAM) precipitam a temperatura ambiente em valores de pH inferiores a 4, devido à interações de hidrogênio (CHEN; HOFFMAN, 1995), nos copolímeros de carboximetilcelulose-*g*-PNIPAM (CMC-*g*-PNIPAM) as interações desse tipo não são suficientemente importantes e o copolímero consegue permanecer solúvel mesmo em pH = 3 (BOKIAS; MYLONAS; STAIKOS; BUMBU *et al.*, 2001).

Já os polímeros utilizados como enxertos apresentam uma característica em comum: a sensibilidade à temperatura. Especificamente, eles possuem uma LCST em água. Os principais enxertos dos copolímeros com comportamento termoviscosificante são cadeias de poli(*N*-isopropilacrilamida) (AUBRY; BOSSARD; STAIKOS; BOKIAS, 2003; CHEABURU; CIOCOIU; STAIKOS; VASILE, 2013; DURAND; HOURDET, 1999; DURAND; HOURDET; LAFUMA, 2000; PETIT; BOUTEILLER; BRÛLET; LAFUMA *et al.*, 2007; PETIT; KARAKASYAN; PANTOUSTIER; HOURDET, 2007; TIZZOTTI; CREUZET; LABEAU; HAMAIDE *et al.*, 2010) e derivados de poli(óxido de etileno) (DULONG; MOCANU; PICTON; LE CERF, 2012; HOURDET; L'ALLORET; AUDEBERT, 1997; HOURDET; L'ALLORET; DURAND; LAFUMA *et al.*, 1998; L'ALLORET; HOURDET; AUDEBERT, 1995; TIZZOTTI; CREUZET; LABEAU; HAMAIDE *et al.*, 2010) (Figura 2).

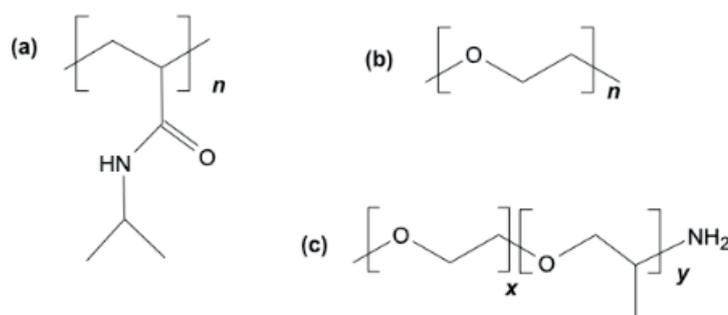


Figura 2 – Estrutura química (a) da poli(*N*-isopropilacrilamida), (b) do poli(óxido de etileno e (c) de copolímero de óxido de etileno com óxido de propileno com terminação amino.

O mecanismo envolvido no aumento da viscosidade das soluções aquosas dos copolímeros contendo enxertos termorresponsivos consiste na associação entre os grupos hidrofóbicos dos enxertos com o aumento na temperatura próximo à LCST, formando microdomínios hidrofóbicos intermoleculares no regime semi-diluído. A precipitação do polímero é impedida ou dificultada pela cadeia principal, gerando um aumento no volume hidrodinâmico das cadeias polímeros, levando ao

comportamento termoviscosificante (SU; FENG, 2018; TIWARI; SHEDGE; FAYIS; BHAT *et al.*, 2018).

Hourdet e colaboradores (1994) sintetizaram copolímeros enxertados termoassociativos tendo cadeia principal o poli (ácido acrílico) e como enxertos cadeias de poli (óxido de etileno) modificadas com terminação amino, a *O*-(2-aminoetil)-*O'*-metilpoli(óxido de etileno). A copolimerização foi realizada através da reação de aminas com ácidos carboxílicos na presença de um agente de acoplamento, a *N,N'*-diciclohexilcarbodiimida (DCCI), em solvente aprótico, a *N*-metil-2-pirrolidona (NMP), a 60 °C, por 24 h, sendo o subproduto, a diciclohexiluréia, removido por filtração do sistema a frio (HOURDET; L'ALLORET; AUDEBERT, 1994).

Soluções aquosas desses copolímeros apresentaram aumento na viscosidade com o aquecimento, sendo a extensão da associação influenciada pela concentração polimérica, razão de graftização e concentração de sais. Por exemplo, com o aumento na extensão da graftização ocorre um aumento mais pronunciado na viscosidade das soluções com a temperatura e uma diminuição na temperatura em que as associações começam a ocorrer.

No mesmo ano, De Vos e colaboradores (1994) publicaram o artigo que descreve a síntese e caracterização de copolímeros enxertados, tendo como cadeia principal uma poliacrilamida parcialmente hidrolisada (5% em mol de COOH), e como enxertos cadeias de poliéteraminas comerciais Jeffamine® M-2070 e Jeffamine® M-600. A Jeffamine® M-2070, um copolímero aleatório composto por meros de óxido de etileno e óxido de propileno, apresenta massa molar numérica média de ~2000 g/mol e estrutura $H_3COCH_2CH_2O(CH_2CH(R)O)_nCH_2CH(CH_3)NH_2$, em que R é H ou CH₃, contendo 24% de meros de óxido de propileno. Já a Jeffamine® M-600 apresenta massa molar numérica média de 597 g/mol e estrutura $H_3COCH_2CH_2O(CH_2CH(CH_3)O)_8CH_2CH(CH_3)NH_2$, contendo 90 % de meros de óxido de propileno. A síntese foi realizada em meio aquoso ácido, através da utilização de uma carbodiimida hidrossolúvel, o hidrocloreto de 1-(3-(dimetilamino)propil)-3-etil-carbodiimida (EDC), juntamente com a *N*-hidroxisuccinimida (NHS). A reologia da poliacrilamida-*g*-Jeffamine® M-2070 em K₂CO₃ 0,5 M no regime diluído demonstrou uma diminuição na viscosidade com o aumento na temperatura, indicando que as interações entre os enxertos são intramoleculares. Já em regime semi-diluído, o sistema gelificou reversivelmente sob temperaturas elevadas, sendo que a viscosidade passou de 10-20 mPa.s na faixa de 20-70 °C para quase 15 Pa.s a 85 °C, o que foi explicado em termos de associações intermoleculares entre as cadeias laterais das poliéteraminas (DE VOS; MÖLLER; VISSCHER; MIJNLIEFF, 1994).

Ampla caracterização do comportamento termoassociativo de copolímeros de poli(ácido acrílico)-*g*-(PNIPAM) (PAA-*g*-PNIPAM) foi relatada na literatura, com vários artigos publicados (DURAND; HOURDET, 1999; 2000a; b; DURAND; HOURDET;

LAFUMA, 2000). A primeira publicação data de 1999, na qual Durand e Hourdet descrevem a síntese, a caracterização e a avaliação do comportamento em meio aquoso destes copolímeros. A preparação dos copolímeros graftizados envolveu: (1) a síntese da PNIPAM com terminação amino, PNIPAM-NH₂, através de polimerização radicalar em meio aquoso, utilizando como iniciadores o par redox persulfato de potássio (KPS)/hidrocloro de 2-aminoetanotiol (AET.HCl), em atmosfera de N_{2(g)}; (2) a síntese do PAA por polimerização via radicais livres, utilizando o par redox persulfato de amônio (APS)/metabisulfito de sódio em meio aquoso com atmosfera de N_{2(g)} (BOKIAS; DURAND; HOURDET, 1998); e (3) a reação de enxertia das cadeias de PNIPAM-NH₂ na cadeia principal de PAA, por meio da presença de um agente de condensação, a diciclohexilcarbodiimida (DCCI), em meio orgânico (*N*-metilpirrolidona). A massa molar da PNIPAM-NH₂ diminuiu de maneira quase linear com o aumento na concentração do AET.HCl, o qual atua como agente de transferência de cadeia. Soluções aquosas em regime semi-diluído dos copolímeros exibiram um grande aumento na viscosidade com o aumento da temperatura, a partir da *LCST* da PNIPAM. A influência de parâmetros físico-químicos (concentração do copolímero, taxa de cisalhamento) e de características estruturais (comprimento da cadeia lateral) no comportamento termoviscosificante foi examinada e interpretada com base na formação de reticulações físicas, formadas a partir de associações hidrofóbicas com o aumento da temperatura (DURAND; HOURDET, 1999).

No ano seguinte, foi relatado o efeito da adição de cosolutos no comportamento associativo dos copolímeros PAA-*g*-PNIPAM em meio aquoso. A adição de um tensoativo aniônico (dodecilsulfato de sódio), por exemplo, promoveu aumento na viscosidade da solução e o aumento na temperatura de associação (T_{ass}), isto é, aumento da temperatura em que os grupos hidrofóbicos do polímero começam a se associar, quando comparada à solução do copolímero apenas em água destilada. O comportamento foi explicado pela associação entre as porções hidrofóbicas do tensoativo com as do copolímero, o que promoveu o aumento na hidrofiliabilidade do material, já que a porção iônica do tensoativo ficou na camada externa da micela e, dessa forma, a presença das cargas também promove maior grau de afastamento entre as cadeias (DURAND; HOURDET, 2000a).

Bokias e colaboradores (2001) prepararam copolímeros de CMC-*g*-PNIPAM e avaliaram o comportamento de agregação em meio aquoso, sob variação no pH e na temperatura. A PNIPAM-NH₂ foi sintetizada por polimerização radicalar em meio aquoso, com o par redox APS/AET.HCl, em atmosfera de N_{2(g)}. A copolimerização por enxertia foi feita através de reação de condensação de PNIPAM com terminação amino com os grupos ácidos do polissacarídeo, na presença do hidrocloro de 1-(3-(dimetilamino)propil)-3-etil-carbodiimida (EDC), em meio aquoso. A caracterização estrutural dos materiais foi feita por espectroscopia na região do

infravermelho, RMN ^1H e análise elementar. Medidas de turbidez em função da temperatura em soluções aquosas diluídas dos copolímeros mostraram que, devido à cadeia rígida e hidrofílica da CMC, separação de fases macroscópica não ocorreu em pH acima de 3. Estudos de fluorescência destas soluções contendo pireno revelaram a formação de microdomínios hidrofóbicos acima da LCST da PNIPAM. Já em regime semi-diluído, a 50 g/L, os microdomínios hidrofóbicos ocorrem por interações intermoleculares, levando à formação de reticulações físicas. O resultado macroscópico nas soluções dos copolímeros foi um aumento pronunciado na viscosidade com o aumento da temperatura (BOKIAS; MYLONAS; STAIKOS; BUMBU *et al.*, 2001).

Seetapan e colaboradores (2006) realizaram a síntese, a caracterização estrutural e avaliação do comportamento reológico em meio aquoso de um copolímero termoassociativo em regime semi-diluído, de quitosana enxertada com PNIPAM, quitosana-*g*-PNIPAM. Com o intuito de melhorar a solubilidade do produto, a quitosana, solúvel apenas em soluções aquosas ácidas, foi previamente despolimerizada, através da adição de NaNO_2 em meio ácido (HCl). Então, a copolimerização foi realizada por radicais livres, com a adição de *N*-isopropilacrilamida à solução aquosa ácida de quitosana de menor massa molar, utilizando nitrato de cério amoniacal como iniciador, em atmosfera de nitrogênio gasoso. A caracterização estrutural foi realizada por espectroscopia na região do infravermelho e RMN de ^1H . As propriedades reológicas em água destilada revelaram que o copolímero a 10 g/L se comportou como uma solução a baixas temperaturas, e como um gel a partir da temperatura de associação, devido à formação de reticulações físicas em resultado da agregação entre os grupos hidrofóbicos da PNIPAM. A maiores concentrações, 20 e 30 g/L, o sistema exibiu suave comportamento elástico, atribuído ao emaranhamento das cadeias a 25 °C. Com o aumento da temperatura a partir da T_{ass} , o sistema exibiu intenso comportamento elástico, devido à formação de reticulações via agregação das cadeias laterais de PNIPAM (SEETAPAN; MAI-NGAM; PLUCKTAVEESAK; SIRIVAT, 2006).

Karakasyan e colaboradores (2008) prepararam copolímeros enxertados por meio da utilização de cadeias de Jeffamine[®] M-2005 enxertos e de três diferentes tipos de polissacarídeos como cadeia principal: carboximetilcelulose, alginato e dextrana modificada com grupos carboxilato. A síntese foi realizada em meio aquoso ácido, através do uso dos agentes de acoplamento EDC/NHS, sendo a temperatura baixa ($T < 10$ °C) para evitar a precipitação da poliéteramina usada, que apresenta LCST na faixa de 18 °C. A Jeffamine[®] M-2005, apresenta meros de oxido de propileno (OP) e oxido de etileno (OE) na proporção 29/6 (OP/OE). Eles observaram que a formação das ligações amida entre o grupo $-\text{NH}_2$ da Jeffamine[®] M-2005 e os grupos carboxilato dos polissacarídeos dependeu da concentração dos reativos no meio, que

foi limitada pela viscosidade do meio reacional. Todos os copolímeros apresentaram comportamento termoviscosificante em regime semi-diluído, sendo que a extensão da viscosificação dependeu mais da porcentagem de enxertia do que do tamanho da cadeia principal.

Wang e colaboradores (2010) exibiram a síntese, caracterização e termoassociação de um copolímero termoviscosificante, o TVP. A preparação envolveu as seguintes etapas: (1) síntese do macromonômero precursor com terminação amino, através da copolimerização da acrilamida com *N*-(1,1-dimetil-3-oxobutil)-acrilamida, em meio aquoso, utilizando o par redox KPS/AET.HCl, em atmosfera de $N_{2(g)}$; (2) reação do macromonômero com terminação amino com o monômero cloreto de acrilóila, em dimetilformamida, sendo o meio purgado com $N_{2(g)}$; (3) reação do novo macromonômero com monômero acrilamida em meio aquoso, utilizando KPS como iniciador, também em atmosfera de $N_{2(g)}$. O comportamento reológico do copolímero foi avaliado em água deionizada, na ausência ou presença de diferentes quantidades de KCl. Também, foi realizada a comparação das suas propriedades reológicas com as de uma poliacrilamida, nas mesmas condições de análise. O copolímero apresentou comportamento termoviscosificante a partir da concentração de 0,5 %, na ausência ou na presença de KCl. Sendo que, quanto maior a concentração de polímero e de sal, maior o comportamento termoviscosificante e menor a T_{ass} . Ao contrário, apesar do aumento na viscosidade com o aumento da concentração polimérica para a poliacrilamida, este homopolímero apresentou aumento na mobilidade de suas cadeias (diminuição da viscosidade das soluções) com o aumento da temperatura e também da presença de sal (WANG; FENG; WANG; LU, 2010).

Só foi encontrado um artigo em que testes de deslocamento em meio poroso foram realizados para avaliar o potencial de aplicação de um copolímero termoviscosificante na recuperação avançada de petróleo, sendo que a síntese e caracterização foram descritas em um artigo prévio (WANG; FENG; WANG; LU, 2010), descrito acima. Os testes de deslocamento revelaram uma recuperação de petróleo de 13,5% para a solução aquosa salina do TVP e uma recuperação de apenas 2,1% para a poliacrilamida parcialmente hidrolisada (HPAM) em solução nas mesmas condições. Esse comportamento foi atribuído à perda de viscosidade das soluções de HPAM nas condições de alta salinidade e temperatura, enquanto o TVP tem comportamento termoviscosificante. A avaliação da reologia tanto do TPV quando da HPAM sob alta temperatura e salinidade confirmaram o aumento da viscosidade das soluções de TVP e o aumento na mobilidade das cadeias de HPAM (CHEN; WANG; LU; FENG, 2012).

Dulong e colaboradores (2012) realizaram a síntese de copolímeros graftizados de Jeffamine® M-2005 enxertada sobre carboximetilpululana, através da utilização

dos ativadores EDC e NHS em meio aquoso ácido, a 4°C (Figura 18). Os copolímeros apresentaram transição sol-gel, sendo que a temperatura da transição dependeu de fatores como concentração polimérica, razão de graftização e solvente (DULONG; MOCANU; PICTON; LE CERF, 2012).

Cheaburu e colaboradores (2013) preparam copolímeros de alginato-*g*-PNIPAM, a partir da reação entre a PNIPAM-NH₂ com o alginato de sódio em meio aquoso. Neste caso, além do EDC, o composto *N*-hidroxibenzotriazol também foi adicionado ao meio reacional, após tentativas sem sucesso de enxertar as cadeias de PNIPAM-NH₂ na cadeia principal de alginato apenas na presença de EDC, como foi realizado no caso da carboximetilcelulose (BOKIAS; MYLONAS; STAIKOS; BUMBU *et al.*, 2001), do poli(ácido acrílico) e do poli(ácido acrílico-*co*- 2-acrilamida-2-metil-1-propano ácido sulfônico) (CHOURDAKIS; BOKIAS; STAIKOS, 2004). A *N*-hidroxibenzotriazol foi sugerida para melhorar a eficiência de graftização, o que de fato ocorreu, com uma enxertia praticamente quantitativa. Medidas de fluorescência das soluções aquosas poliméricas contendo pireno mostraram a formação de microdomínios hidrofóbicos para a PNIPAM e os copolímeros alginato-*g*-PNIPAM, sendo que quanto maior a quantidade de PNIPAM nos copolímeros, maior e mais aguda foi a hidrofobicidade com o aquecimento. O comportamento reológico das soluções dos copolímeros em regime semi-diluído foi estudada em função da temperatura, de forma que quanto maior a quantidade da PNIPAM nos copolímeros, maior foi a associação (CHEABURU; CIOCOIU; STAIKOS; VASILE, 2013).

Gupta e colaboradores (2015) enxertaram cadeias de Jeffamine® M-2005 sobre os polissacarídeos carboximetilguar (CMG-*g*-PEPO) e carboximetiltamarino (CMT-*g*-PEPO), através da utilização dos ativadores EDC e NHS em meio aquoso ácido, a 8°C, durante 16 horas (GUPTA; ARUN TORRIS; WADGAONKAR; RAJAMOHANAN *et al.*, 2015).

Ao contrário dos polissacarídeos precursores, os copolímeros apresentaram propriedades termoviscosificantes em meio aquoso. A influencia da adição de sais e tensoativo na reologia dos copolímeros também foi avaliada. Sendo que a adição de KCl 0,6 M promoveu uma diminuição na temperatura de associação, devido ao aumento da polaridade do meio, que leva a uma diminuição da solubilidade dos enxertos, facilitando a associação; enquanto que a adição de dodecilsulfato de sódio levou a um aumento na temperatura de associação, assim como observado, por exemplo, para os copolímeros de PAA-*g*-PNIPAM (DURAND; HOURDET, 2000a).

Em 2016, nosso grupo de pesquisa descreveu a preparação, caracterização e avaliação em baixas concentrações do comportamento associativo de copolímeros de CMC-*g*-PNIPAM. A preparação da PNIPAM com terminação amino (PNIPAM-NH₂) foi feita por polimerização radicalar em água, usando o par redox KPS/AET. HCl em uma glove box, sob atmosfera de nitrogênio. Em seguida, PNIPAM-NH₂

foi posta para reagir com a CMC em meio aquoso, usando o par EDC/NHS como ativadores. PNIPAM-NH₂ e os copolímeros foram caracterizados por infravermelho e o comportamento térmico no estado sólido foi investigado por termogravimetria. Além disso, o comportamento reológico dos copolímeros a 25 e 60 °C foi avaliado em água a 3 e 7 g/L. A termoassociação dos copolímeros dependeu da quantidade de AET.HCl usado na síntese da PNIPAM-NH₂. Comportamento termoviscosificante foi observado para o copolímero contendo enxerto preparado com a menor quantidade de AET.HCl (enxerto de maior tamanho); a concentração de polímero necessária para obter o aumento de viscosidade com a temperatura foi de 7 g/L, que é muito menor que as concentrações descritas na literatura até então para os copolímeros de PNIPAM. O estudo indicou que um tamanho crítico de cadeia de PNIPAM deve ser enxertado para observar o comportamento termoviscosificante, já que a diferença na viscosidade a 60 °C e a 25 °C vai ficando menor com o aumento no tamanho da cadeia (DO NASCIMENTO MARQUES; DE LIMA; DE CARVALHO BALABAN, 2016).

Em 2018, nosso grupo de pesquisa preparou copolímeros de carboximetilcelulose enxertados com poliéteraminas (óxido de etileno/óxido de propileno =33/10 e 1/9) em água, usando EDC e NHS como agentes de acoplamento. Espalhamento de luz estático foi utilizado para obter massa molar ponderal média (M_w), segundo coeficiente do virial (A_2) e raio de giro (R_g) da CMC seus derivados. As ligações amida formadas pela reação de copolimerização foram observadas por espectroscopia no infravermelho e a porcentagem de graftização foi determinada por RMN de ¹H. Análise termogravimétrica demonstrou que os copolímeros foram termicamente mais estáveis que seus precursores. Espalhamento de luz dinâmico, UV-vis e medidas reológicas revelaram que as propriedades sal e termorresponsivas são ligadas à razão polissacarídeo/poliéteramina e à hidrofobicidade do enxerto. Nenhum dos copolímeros apresentou turvação em água destilada, mas turvaram em meio aquoso na presença de sais. Os copolímeros apresentaram comportamento termoviscosificante em meio salino (força iônica de 1,5 mol/L) a 60 °C. Essa dependência de alta salinidade e alta temperatura para observar aumento na viscosidade com o aquecimento ocorre em função da elevada LCST para essas poliéteraminas e indica que esses copolímeros são bons candidatos para utilização na recuperação aumentada de petróleo (MARQUES; BALABAN; HALILA; BORSALI, 2018)

Também em 2018, nosso grupo avaliou o efeito da enxertia de uma cadeia de poliéteramina mais hidrofílica – Jeffamine® M-1000 (razão óxido de etileno/óxido de propileno = 21/3) – que a do trabalho anterior (MARQUES; BALABAN; HALILA; BORSALI, 2018), no desempenho do copolímero. Foi observado que o copolímero enxertado com a cadeia mais hidrofílica apresentou maior raio hidrodinâmico em meio salino (força iônica de 1,5 mol/L), maior viscosidade, comportamento termoviscosificante mais pronunciado e maior resistência à temperatura e à salinidade

do meio aquoso que o copolímero com a cadeia de menor hidrofiliçidade (PEREIRA; MARQUES; LIMA; VILLETTI *et al.*, 2018)

Mais recentemente, nosso grupo realizou a enxertia da poliéteramina Jeffamine® M-1000 em uma poliacrilamida parcialmente hidrolisada (HPAM) comercial (grau de hidrólise = 14%) em meio aquoso, usando o par EDC/NHS como agentes de acoplamento. Os resultados de UV-Vis revelaram que os copolímeros com diferentes graus de enxertia apresentaram caráter sal e termorresponsivo. A reologia em meio salino (força iônica = 3.75 mol/L) mostrou que, ao contrário da HPAM, os copolímeros apresentaram comportamento termoviscosificante e maior viscosidade que a HPAM a 70 °C, indicando que esses copolímeros também são bons candidatos para utilização na recuperação aumentada de petróleo em condições de alta temperatura e salinidade (DE LIMA; MARQUES; VILLETTI; BALABAN DE, 2019).

3 | CONCLUSÕES

Polímeros termoviscosificantes apresentam uma propriedade peculiar, na qual as associações são favorecidas com aquecimento e que, em regime semi-diluído, geram o aumento na viscosidade. O comportamento geral é que, quando a temperatura é elevada, a água se torna um mal solvente para um dos componentes do polímero, que começa a se associar como uma forma de proteção do ambiente desfavorável. Os polímeros termoviscosificantes mais importantes são os copolímeros enxertados, preparados principalmente por reação de acoplamento, com o auxílio de carbodiimidias, em meio aquoso ou em solvente orgânico. A cadeia principal é formada por um polímero hidrossolúvel, na qual são enxertadas cadeias de um polímero termorresponsivo. Fatores como tamanho do enxerto, proporção enxerto/cadeia principal, hidrofiliçidade do enxerto, concentração polimérica e adição de cosolutos foram investigados e mostraram grande importância no comportamento associativo.

4 | AGRADECIMENTOS

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001. As autoras também agradecem à PETROBRAS pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS

AUBRY, T.; BOSSARD, F.; STAIKOS, G.; BOKIAS, G. Rheological study of semidilute aqueous solutions of a thermoassociative copolymer. **Journal of Rheology**, 47, n. 2, p. 577-587, Mar-Apr 2003.

BAJPAI, A.; SHUKLA, S.; SAINI, R.; TIWARI, A. **Stimule Responsive Drug Delivery Systems: From Introduction to Application**. Shawbury, Shrewbury, Shropshire: iSmithers, 2010.

BAJPAI, A. K.; SHUKLA, S. K.; BHANU, S.; KANKANE, S. Responsive polymers in controlled drug delivery. **Progress in Polymer Science**, 33, n. 11, p. 1088-1118, 2008.

BAO, H.; LI, L.; LEONG, W. C.; GAN, L. H. Thermo-responsive association of chitosan- graft -poly(N-isopropylacrylamide) in aqueous solutions. **Journal of Physical Chemistry B**, 114, n. 32, p. 10666-10673, 2010.

BERLINOVA, I. V.; DIMITROV, I. V.; VLADIMIROV, N. G.; SAMICHKOV, V. *et al.* Associative graft copolymers comprising a poly(N-isopropylacrylamide) backbone and end-functionalized polyoxyethylene side chains. Synthesis and aqueous solution properties. **Polymer**, 42, n. 14, p. 5963-5971, 2001.

BERLINOVA, I. V.; NEDELICHEVA, A. N.; SAMICHKOV, V.; IVANOV, Y. Thermally induced hydrogel formation in aqueous solutions of poly(N-isopropylacrylamide) and fluorocarbon-modified poly(oxyethylene)s. **Polymer**, 43, n. 26, p. 7243-7250, 2002.

BOKIAS, G.; DURAND, A.; HOURDET, D. Molar mass control of poly(N-isopropylacrylamide) and poly(acrylic acid) in aqueous polymerizations initiated by redox initiators based on persulfates. **Macromolecular Chemistry and Physics**, 199, n. 7, p. 1387-1392, // 1998.

BOKIAS, G.; HOURDET, D.; ILIOPOULOS, I.; STAIKOS, G. *et al.* Hydrophobic interactions of poly(N-isopropylacrylamide) with hydrophobically modified poly(sodium acrylate) in aqueous solution. **Macromolecules**, 30, n. 26, p. 8293-8297, 1997.

BOKIAS, G.; MYLONAS, Y.; STAIKOS, G.; BUMBU, G. G. *et al.* Synthesis and aqueous solution properties of novel thermoresponsive graft copolymers based on a carboxymethylcellulose backbone. **Macromolecules**, 34, n. 14, p. 4958-4964, // 2001.

BRUN-GRAEPPPI, A. K. A. S.; RICHARD, C.; BESSODES, M.; SCHERMAN, D. *et al.* Thermoresponsive surfaces for cell culture and enzyme-free cell detachment. **Progress in Polymer Science (Oxford)**, 35, n. 11, p. 1311-1324, 2010.

CHATERJI, S.; KWON, I. K.; PARK, K. Smart polymeric gels: Redefining the limits of biomedical devices. **Progress in Polymer Science**, 32, n. 8-9, p. 1083-1122, 2007.

CHEABURU, C. N.; CIOCOIU, O. N.; STAIKOS, G.; VASILE, C. Thermoresponsive sodium alginate-g-poly(N-isopropylacrylamide) copolymers III. Solution properties. **Journal of Applied Polymer Science**, 127, n. 5, p. 3340-3348, // 2013.

CHEN, G. H.; HOFFMAN, A. S. TEMPERATURE-INDUCED PHASE-TRANSITION BEHAVIORS OF RANDOM VS GRAFT-COPOLYMERS OF N-ISOPROPYLACRYLAMIDE AND ACRYLIC-ACID. **Macromolecular Rapid Communications**, 16, n. 3, p. 175-182, Mar 1995.

CHEN, Q.; WANG, Y.; LU, Z.; FENG, Y. Thermoviscosifying polymer used for enhanced oil recovery: rheological behaviors and core flooding test. **Polymer Bulletin**, p. 1-11, // 2012.

CHEN, T.; FERRIS, R.; ZHANG, J.; DUCKER, R. *et al.* Stimulus-responsive polymer brushes on surfaces: Transduction mechanisms and applications. **Progress in Polymer Science (Oxford)**, 35, n. 1-2, p. 94-112, 2010.

CHOURDAKIS, N.; BOKIAS, G.; STAIKOS, G. Poly(N-isopropylacrylamide) grafted to a strongly charged backbone: Thermoresponsive behavior in aqueous solution. **Journal of Applied Polymer Science**, 92, n. 6, p. 3466-3470, 2004.

- CIOCOIU, O. N.; STAIKOS, G.; VASILE, C. Thermo-responsive behavior of sodium alginate grafted with poly(N-isopropylacrylamide) in aqueous media. **Carbohydrate Polymers**, 184, p. 118-126, 2018. Article.
- COSTA, R. R.; CUSTÓDIO, C. A.; ARIAS, F. J.; RODRÍGUEZ-CABELLO, J. C. *et al.* Layer-by-layer assembly of chitosan and recombinant biopolymers into biomimetic coatings with multiple stimuli-responsive properties. **Small**, 7, n. 18, p. 2640-2649, 2011.
- CURTI, P. S.; MOURA, M. R. D.; VEIGA, W.; RADOVANOVIC, E. *et al.* Characterization of PNIPAAm photografted on PET and PS surfaces. **Applied Surface Science**, 245, n. 1-4, p. 223-233, 2005.
- DE LIMA, B. L. B.; MARQUES, N. D. N.; VILLETTI, M. A.; BALABAN DE, R. C. HPAM-g-PEOPPO: Rheological modifiers in aqueous media of high temperature and high ionic strength. **Journal of Applied Polymer Science**, 2019.
- DE LIMA, B. V.; VIDAL, R. R. L.; MARQUES, N. D. N.; MAIA, A. M. S. *et al.* Temperature-induced thickening of sodium carboxymethylcellulose and poly(N-isopropylacrylamide) physical blends in aqueous solution. **Polymer Bulletin**, 69, n. 9, p. 1093-1101, // 2012.
- DE VOS, S.; MÖLLER, M.; VISSCHER, K.; MIJNLIEFF, P. F. Synthesis and characterization of poly(acrylamide)-graft-poly(ethylene oxide-co-propylene oxide). **Polymer**, 35, n. 12, p. 2644-2650, // 1994.
- DEYERLE, B. A.; ZHANG, Y. Effects of Hofmeister anions on the aggregation behavior of PEO-PPO-PEO triblock copolymers. **Langmuir**, 27, n. 15, p. 9203-9210, 2011.
- DIMITROV, I.; TRZEBICKA, B.; MÜLLER, A. H. E.; DWORAK, A. *et al.* Thermosensitive water-soluble copolymers with doubly responsive reversibly interacting entities. **Progress in Polymer Science**, 32, n. 11, p. 1275-1343, 2007.
- DO NASCIMENTO MARQUES, N.; DE LIMA, B. L. B.; DE CARVALHO BALABAN, R. Carboxymethylcellulose Grafted to Amino-Terminated Poly(N-isopropylacrylamide): Preparation, Characterization and Evaluation of the Thermoassociative Behaviour at Low Concentrations. **Macromolecular Symposia**, 367, n. 1, p. 126-135, 2016. Article.
- DOELKER, E. Cellulose derivatives. **Advances in Polymer Science**, 107, p. 198-265, 1993.
- DULONG, V.; MOCANU, G.; PICTON, L.; LE CERF, D. Amphiphilic and thermosensitive copolymers based on pullulan and Jeffamine®: Synthesis, characterization and physicochemical properties. **Carbohydrate Polymers**, 87, n. 2, p. 1522-1531, // 2012.
- DURAND, A.; HOURDET, D. Synthesis and thermoassociative properties in aqueous solution of graft copolymers containing poly(N-isopropylacrylamide) side chains. **Polymer**, 40, n. 17, p. 4941-4951, // 1999.
- DURAND, A.; HOURDET, D. Thermoassociative graft copolymers based on poly(N-isopropylacrylamide): Effect of added co-solutes on the rheological behaviour. **Polymer**, 41, n. 2, p. 545-557, // 2000a.
- DURAND, A.; HOURDET, D. Thermoassociative graft copolymers based on poly(N-isopropylacrylamide): Relation between the chemical structure and the rheological properties. **Macromolecular Chemistry and Physics**, 201, n. 8, p. 858-868, // 2000b.
- DURAND, A.; HOURDET, D.; LAFUMA, F. Thermoassociative graft copolymers: NMR investigation and comparison with rheological behaviour. **Journal of Physical Chemistry B**, 104, n. 40, p. 9371-9377, // 2000.

FERNÁNDEZ-BARBERO, A.; SUÁREZ, I. J.; SIERRA-MARTÍN, B.; FERNÁNDEZ-NIEVES, A. *et al.* Gels and microgels for nanotechnological applications. **Advances in Colloid and Interface Science**, 147–148, n. 0, p. 88-108, 2009/6// 2009.

GALAEV, I. Y.; MATTIASSON, B. 'Smart' polymers and what they could do in biotechnology and medicine. **Trends in Biotechnology**, 17, n. 8, p. 335-340, 1999.

GIL, E. S.; HUDSON, S. M. Stimuli-responsive polymers and their bioconjugates. **Progress in Polymer Science**, 29, n. 12, p. 1173-1222, 2004.

GREENHILL-HOOPER, M. J.; O'SULLIVAN, T. P.; WHEELER, P. A. The aggregation behavior of Octadecylphenylalkoxysulfonates. I. Temperature dependence of the solution behavior. **Journal of Colloid And Interface Science**, 124, n. 1, p. 77-87, 1988.

GUPTA, N. R.; ARUN TORRIS, A. T.; WADGAONKAR, P. P.; RAJAMOCHANAN, P. R. *et al.* Synthesis and characterization of PEPO grafted carboxymethyl guar and carboxymethyl tamarind as new thermo-associating polymers. **Carbohydrate Polymers**, 117, p. 331-338, 2015.

HE, C.; KIM, S. W.; LEE, D. S. In situ gelling stimuli-sensitive block copolymer hydrogels for drug delivery. **Journal of Controlled Release**, 127, n. 3, p. 189-207, 2008.

HOURDET, D.; L'ALLORET, F.; AUDEBERT, R. Reversible thermothickening of aqueous polymer solutions. **Polymer**, 35, n. 12, p. 2624-2630, // 1994.

HOURDET, D.; L'ALLORET, F.; AUDEBERT, R. Synthesis of thermoassociative copolymers. **Polymer**, 38, n. 10, p. 2535-2547, // 1997.

HOURDET, D.; L'ALLORET, F.; DURAND, A.; LAFUMA, F. *et al.* Small-angle neutron scattering study of microphase separation in thermoassociative copolymers. **Macromolecules**, 31, n. 16, p. 5323-5335, // 1998.

HUANG, S. H.; JUANG, R. S. Biochemical and biomedical applications of multifunctional magnetic nanoparticles: A review. **Journal of Nanoparticle Research**, 13, n. 10, p. 4411-4430, 2011.

KUMAR, A.; SRIVASTAVA, A.; GALAEV, I. Y.; MATTIASSON, B. Smart polymers: Physical forms and bioengineering applications. **Progress in Polymer Science (Oxford)**, 32, n. 10, p. 1205-1237, 2007.

L'ALLORET, F.; HOURDET, D.; AUDEBERT, R. Aqueous solution behavior of new thermoassociative polymers. **Colloid & Polymer Science**, 273, n. 12, p. 1163-1173, // 1995.

LI, H.; LAI, F.; LUO, R. Analysis of responsive characteristics of ionic-strength-sensitive hydrogel with consideration of effect of equilibrium constant by a chemo-electro- mechanical model. **Langmuir**, 25, n. 22, p. 13142-13150, 2009.

LIU, J. Oligonucleotide-functionalized hydrogels as stimuli responsive materials and biosensors. **Soft Matter**, 7, n. 15, p. 6757-6767, 2011.

LIU, R.; FRAYLICH, M.; SAUNDERS, B. R. Thermoresponsive copolymers: From fundamental studies to applications. **Colloid and Polymer Science**, 287, n. 6, p. 627-643, 2009.

LOYEN, K.; ILIOPOULOS, I.; AUDEBERT, R.; OLSSON, U. Reversible thermal gelation in polymer/surfactant systems. Control of the gelation temperature. **Langmuir**, 11, n. 4, p. 1053-1056, 1995.

LÜ, S.; LIU, M.; NI, B. Degradable, injectable poly(N-isopropylacrylamide)-based hydrogels with low gelation concentrations for protein delivery application. **Chemical Engineering Journal**, 173, n. 1, p. 241-250, 2011.

- MAHARJAN, P.; WOONTON, B. W.; BENNETT, L. E.; SMITHERS, G. W. *et al.* Novel chromatographic separation - The potential of smart polymers. **Innovative Food Science and Emerging Technologies**, 9, n. 2, p. 232-242, 2008.
- MANO, J. F. Stimuli-responsive polymeric systems for biomedical applications. **Advanced Engineering Materials**, 10, n. 6, p. 515-527, 2008.
- MARQUES, N. D. N.; BALABAN, R. D. C.; HALILA, S.; BORSALI, R. Synthesis and characterization of carboxymethylcellulose grafted with thermoresponsive side chains of high LCST: The high temperature and high salinity self-assembly dependence. **Carbohydrate Polymers**, 184, p. 108-117, 3/15/ 2018.
- MIHAI, M.; STOICA, I.; SCHWARZ, S. pH-sensitive nanostructured architectures based on synthetic and/or natural weak polyelectrolytes. **Colloid and Polymer Science**, 289, n. 12, p. 1387-1396, Aug 2011.
- MORTENSEN, K.; BROWN, W.; JØRGENSEN, E. Phase behavior of poly(propylene oxide)-poly(ethylene oxide)-poly(propylene oxide) triblock copolymer melt and aqueous solutions. **Macromolecules**, 27, n. 20, p. 5654-5666, 1994.
- MOTORNOV, M.; ROITER, Y.; TOKAREV, I.; MINKO, S. Stimuli-responsive nanoparticles, nanogels and capsules for integrated multifunctional intelligent systems. **Progress in Polymer Science**, 35, n. 1-2, p. 174-211, 2010/2// 2010.
- NISHINARI, K.; HOFMANN, K. E.; MORITAKA, H.; KOHYAMA, K. *et al.* Gel-sol transition of methylcellulose. **Macromolecular Chemistry and Physics**, 198, n. 4, p. 1217-1226, 1997.
- PEREIRA, B. H. D. A.; MARQUES, N. D. N.; LIMA, B. L. B. D.; VILLETTI, M. A. *et al.* Study of the thermoassociative process in carboxymethylcellulose derivatives. **Journal of Molecular Liquids**, 272, p. 1041-1047, 2018. Article.
- PETIT, L.; BOUTEILLER, L.; BRÛLET, A.; LAFUMA, F. *et al.* Responsive hybrid self-assemblies in aqueous media. **Langmuir**, 23, n. 1, p. 147-158, // 2007.
- PETIT, L.; KARAKASYAN, C.; PANTOUSTIER, N.; HOURDET, D. Synthesis of graft polyacrylamide with responsive self-assembling properties in aqueous media. **Polymer**, 48, n. 24, p. 7098-7112, // 2007.
- RISKIN, M.; BASNAR, B.; HUANG, Y.; WILLNER, I. Magnetoswitchable charge transport and bioelectrocatalysis using maghemite-Au core-shell nanoparticle/polyaniline composites. **Advanced Materials**, 19, n. 18, p. 2691-2695, 2007.
- ROY, D.; CAMBRE, J. N.; SUMERLIN, B. S. Future perspectives and recent advances in stimuli-responsive materials. **Progress in Polymer Science**, 35, n. 1-2, p. 278-301, Jan-Feb 2010.
- SALAH, I.; SHAMAT, M. A.; COOK, M. T. Soluplus solutions as thermothickening materials for topical drug delivery. **Journal of Applied Polymer Science**, 136, n. 1, 2019. Article.
- SEETAPAN, N.; MAI-NGAM, K.; PLUCKTAVEESAK, N.; SIRIVAT, A. Linear viscoelasticity of thermoassociative chitosan-g-poly(N-isopropylacrylamide) copolymer. **Rheologica Acta**, 45, n. 6, p. 1011-1018, // 2006.
- SU, X.; FENG, Y. Thermoviscosifying Smart Polymers for Oil and Gas Production: State of the Art. **ChemPhysChem**, 19, n. 16, p. 1941-1955, 2018. Review.
- THOMAS, J. E. **Fundamentos de Engenharia de Petróleo**. 2º edition ed. Rio de Janeiro: Interciência, 2004. 271 p. 85-7193-099-6.

THORMANN, E. On understanding of the Hofmeister effect: How addition of salt alters the stability of temperature responsive polymers in aqueous solutions. **RSC Advances**, 2, n. 22, p. 8297-8305, 2012.

TIWARI, N.; SHEDGE, A.; FAYIS, K. P.; BHAT, S. K. *et al.* Thermo thickening behavior of MPEG-b-PCL grafted Poly(acrylic acid): A molecular insight. **Polymer**, 148, p. 138-148, 2018. Article.

TIZZOTTI, M.; CREUZET, C.; LABEAU, M. P.; HAMAIDE, T. *et al.* Synthesis of temperature responsive biohybrid guar-based grafted copolymers by click chemistry. **Macromolecules**, 43, n. 16, p. 6843-6852, // 2010.

VASILE, C.; BUMBU, G. G.; DUMITRIU, R. P.; STAIKOS, G. Comparative study of the behavior of carboxymethyl cellulose-g-poly(N- isopropylacrylamide) copolymers and their equivalent physical blends. **European Polymer Journal**, 40, n. 6, p. 1209-1215, // 2004.

WANG, G.; LINDELL, K.; OLOFSSON, G. On the thermal gelling of ethyl(hydroxyethyl)cellulose and sodium dodecyl sulfate. Phase behavior and temperature scanning calorimetric response. **Macromolecules**, 30, n. 1, p. 105-112, 1997.

WANG, Y.; FENG, Y.; WANG, B.; LU, Z. A novel thermoviscosifying water-soluble polymer: Synthesis and aqueous solution properties. **Journal of Applied Polymer Science**, 116, n. 6, p. 3516-3524, // 2010.

WEBER, C.; HOOGENBOOM, R.; SCHUBERT, U. S. Temperature responsive bio-compatible polymers based on poly(ethylene oxide) and poly(2-oxazoline)s. **Progress in Polymer Science**, 37, n. 5, p. 686-714, // 2012.

WEI, H.; CHENG, S.-X.; ZHANG, X.-Z.; ZHUO, R.-X. Thermo-sensitive polymeric micelles based on poly(N-isopropylacrylamide) as drug carriers. **Progress in Polymer Science**, 34, n. 9, p. 893-910, 2009.

YANG, K.; LIANG, H.; LU, J. Multifunctional star polymer with reactive and thermosensitive arms and fluorescently labeled core: Synthesis and its protein conjugate. **Journal of Materials Chemistry**, 21, n. 28, p. 10390-10398, 2011.

YANG, X.; CHEN, L.; HUANG, B.; BAI, F. *et al.* Synthesis of pH-sensitive hollow polymer microspheres and their application as drug carriers. **Polymer**, 50, n. 15, p. 3556-3563, 2009.

ZHANG, X.; ZHOU, L.; ZANG, X.; DAI, H. Synthesis and solution properties of temperature-sensitive copolymers based on NIPAM. **Journal of Applied Polymer Science**, 116, n. 2, p. 1099-1105, // 2010.

ZHAO, C.; NIE, S.; TANG, M.; SUN, S. Polymeric pH-sensitive membranes - A review. **Progress in Polymer Science (Oxford)**, 36, n. 11, p. 1499-1520, 2011.

ZHOU, J.; WANG, G.; HU, J.; LU, X. *et al.* Temperature, ionic strength and pH induced electrochemical switching of smart polymer interfaces. **Chemical Communications**, n. 46, p. 4820-4822, 2006.

SÍNTESE DE COMPOSTOS HÍBRIDOS CHALCONAS-DIHIDROPIRIMIDINONAS VIA REAÇÃO DE HUISGEN

Data de aceite: 05/12/2019

Eduardo Bustos Mass

Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Porto Alegre – Rio Grande do Sul

Dennis Russowsky

Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Porto Alegre – Rio Grande do Sul

RESUMO: As chalconas e as dihidropirimidinonas são classes de moléculas que apresentam atividades biológicas variadas como anticâncer, neuroprotetora e anti-inflamatória. A união dessas duas moléculas em uma única entidade pode levar a compostos com ação em diferentes aspectos de uma mesma doença. Com o intuito de associar as atividades de ambas classes de compostos, foi planejada e sintetizada uma biblioteca de compostos híbridos Chalconas-Dihidropirimidinonas. Para isso, foram preparadas uma série de propargilóxi-chalconas e uma série de azido-dihidropirimidinonas que foram conectadas através da reação de cicloadição [3+2] de Huisgen catalisada por cobre (I).

As propargilóxi-chalconas foram sintetizadas em duas etapas através da reação de condensação de Claisen-Schmidt. Paralelamente, foram realizadas as reações multicomponente de Biginelli para a síntese das 6-clorometil-

dihidropirimidinonas, que foram convertidas em 6-azido-dihidropirimidinonas por reações com azida de sódio. Por fim, os compostos híbridos Chalconas-Dihidropirimidinonas foram construídos a partir da reação de cicloadição [3+2] de Huisgen entre as propargilóxi-chalconas e as azido-dihidropirimidinonas em rendimentos que variaram de 62% a 90%.

PALAVRAS-CHAVE: chalconas, dihidropirimidinonas, hibridização molecular, híbridos.

SYNTHESIS OF CHALCONE-DIHYDROPYRIMIDINONE HYBRIDS VIA HUISGEN REACTION

ABSTRACT: Chalcones and dihydropyrimidinones are classes of molecules that show a variety of biological activities, such as anticancer, neuroprotective and anti-inflammatory properties. The link of these two molecules in a single entity can lead to compounds able to act in different aspects of a same disease. In order to combine the activities of both classes of compounds, a library of Chalcone-Dihydropyrimidinone hybrid compound was planned and synthesized. For this, a series of propargyloxy chalcones and azido dihydropyrimidinones were prepared which were connected by the copper-catalyzed Huisgen [3 + 2] cycloaddition reaction [1].

Propargyloxy chalcones were synthesized in two steps by the Claisen-Schmidt condensation reaction. At the same time, Biginelli's multicomponent reactions were performed for the synthesis of 6-chloromethyl dihydropyrimidinones, which were converted immediately to 6-azido dihydropyrimidinones in the reaction with sodium azide. Finally, the Chalcone-Dihydropyrimidinone hybrid compounds were constructed from the Huisgen cycloaddition reaction between propargyloxy-chalcones and azido-dihydropyrimidinones in 62-90% ranging yields.

KEYWORDS: chalcones, dihydropyrimidinones, molecular hybridization, hybrids.

1 | INTRODUÇÃO

1.1 Chalconas

As chalconas são flavonoides de cadeia aberta que contêm dois anéis aromáticos unidos por um sistema carbonílico α,β -insaturado. Esses compostos são importantes na Química Medicinal. Na literatura, são encontrados diversos exemplos desses compostos que apresentam atividade antitumoral (MARTINS *et al.*, 2018; SALUM *et al.*, 2013), neuroprotetora (SAKATA *et al.*, 2017; ZHANG *et al.*, 2018), anti-inflamatória (NOWAKOWSKA, 2007), dentre outras (ZHOU, 2015).

A atividade antitumoral das chalconas está comumente associada a sua habilidade de se ligar ao sítio da colchicina na proteína tubulina, alterando a sua dinâmica de polimerização e despolimerização em microtúbulos (SALUM *et al.*, 2013). A proteína tubulina é um alvo muito importante no tratamento do câncer, pois está relacionada a importantes processos na célula, como mobilidade celular e mitose. Conseqüentemente, alterações no seu funcionamento podem levar as células à apoptose (BROUHARD; RICE, 2018). Na figura abaixo, são apresentados alguns exemplos de chalconas bioativas.

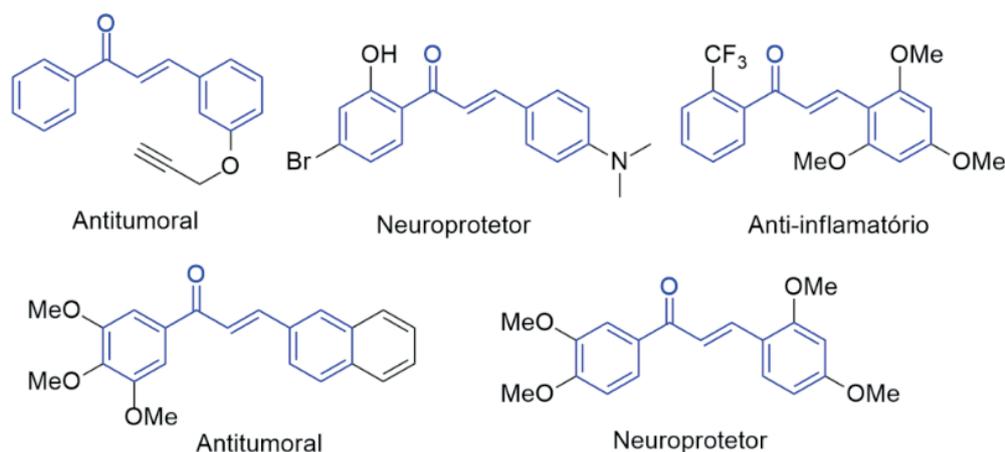
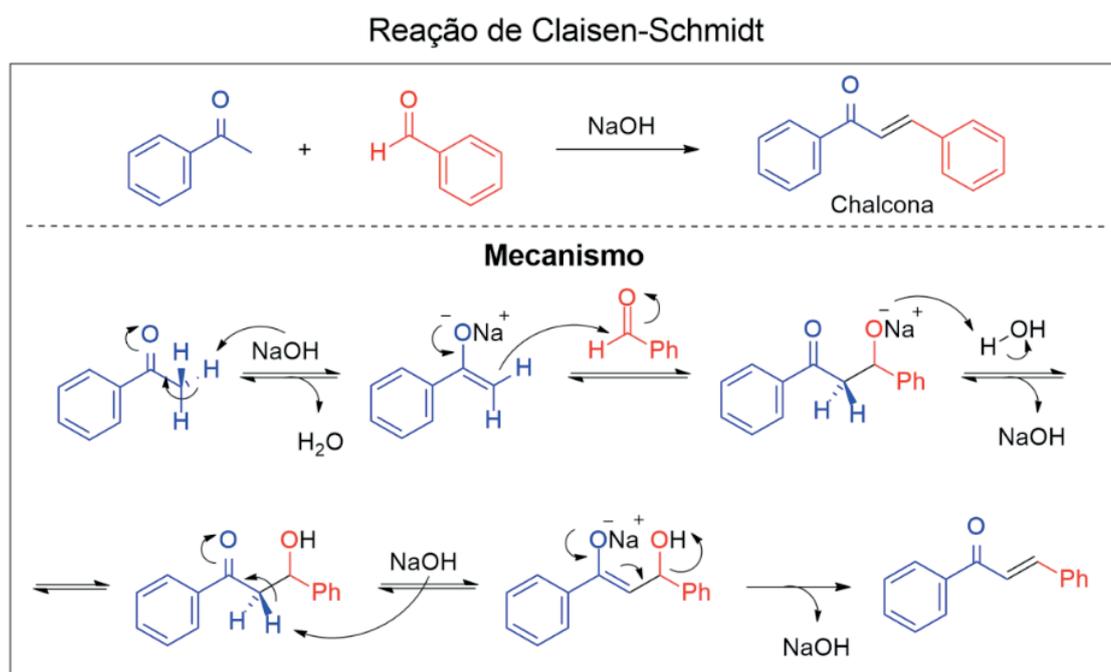


Figura 1. Exemplos representativos de chalconas bioativas.

Diversas rotas sintéticas são descritas para a síntese de chalconas, sendo a condensação de Claisen-Schmidt (condensação aldólica) sob catálise básica,

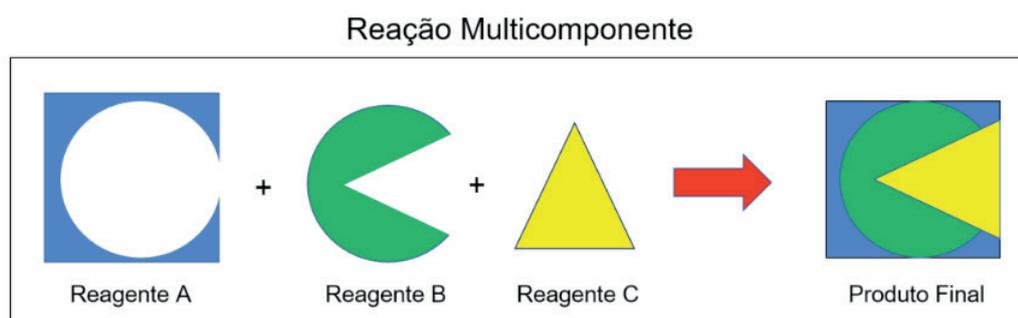
o procedimento mais adotado. As bases mais utilizadas são o hidróxido de sódio (CHANG *et al.*, 2012) e o hidróxido de potássio (BASNET *et al.*, 2007). O mecanismo para a formação do sistema enona via reação de Claisen-Schmidt tradicionalmente proposto pode ser visto no **Esquema 1** (WANG, 2010). Inicialmente a base captura um hidrogênio α -carbonílico da acetofenona, gerando um enolato e água. O enolato realiza um ataque nucleofílico ao carbono carbonílico do benzaldeído, gerando um intermediário que abstrai um hidrogênio da água e forma o produto de adição aldólica β -hidroxicarbonilado. A seguir um hidrogênio α -carbonílico é capturado pela base gerando o enolato correspondente e a hidroxila é então eliminada, dando origem à chalcona.



Esquema 1. Reação de Claisen-Schmidt e seu mecanismo.

1.2 As dihidropirimidinonas e a reação multicomponente de Biginelli

Reações multicomponente são aquelas onde três ou mais compostos são combinados ao mesmo tempo em um único recipiente, para produzir um único produto final que contém a maior parte dos átomos dos reagentes de partida (**Esquema 2**).

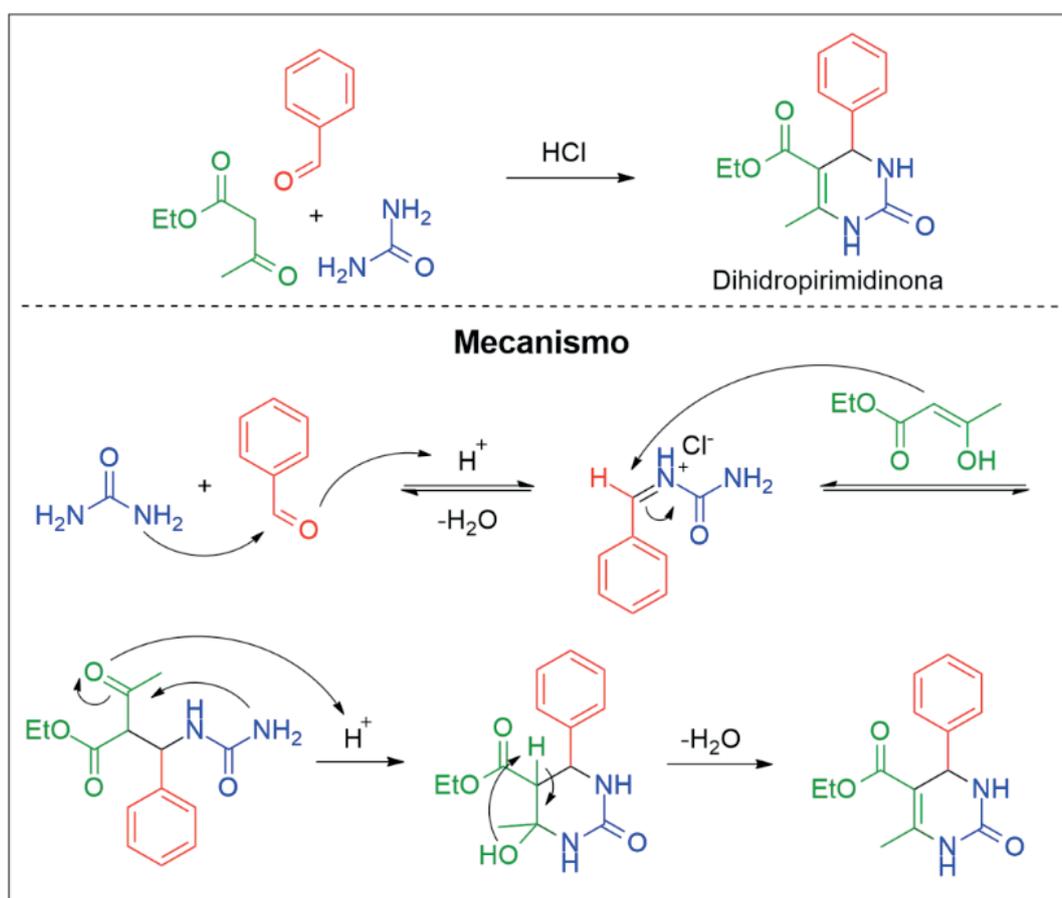


Esquema 2. Esquema genérico para uma Reação Multicomponente

Essa estratégia facilita a criação de bibliotecas de moléculas orgânicas uma vez que exige um tempo menor quando comparado com procedimento análogo realizado em etapas. Esses parâmetros são especialmente atrativos frente à rápida obtenção de famílias de compostos direcionados à investigação de atividades biológicas de interesse. (HERRERA; MARQUÉS-LÓPEZ, 2014).

As dihidropirimidin-2-onas e dihidropirimidin-2-tionas (DHPMs) são compostos heterocíclicos nitrogenados, geralmente produzidos pela reação multicomponente de Biginelli através da condensação entre um aldeído, um derivado de ureia e um composto dicarbonílico.

No **Esquema 3** é apresentada a reação clássica de Biginelli e o seu mecanismo mais favorável por catálise com um ácido de Brønsted (DE SOUZA *et al.*, 2009). Inicialmente a ureia faz uma adição à carbonila do benzaldeído ativado por um catalisador ácido, formando o intermediário que ao eliminar água, gera o cátion *N*-acilimínio. A seguir, o cetoéster na sua forma enólica faz um ataque ao imínio, gerando a espécie do tipo ureído. Em seguida ocorre a ciclização por adição à carbonila, que leva ao intermediário hexahidropirimidinona. Por fim ocorre a desidratação do sistema, produzindo a DHPM.



Esquema 3. Reação multicomponente de Biginelli e seu mecanismo.

Os compostos de Biginelli vêm sendo investigados em pesquisas voltadas

ao desenvolvimento de novos fármacos direcionados ao tratamento do câncer. O Monastrol, uma das dihidropirimidinonas mais estudadas, foi avaliado pela primeira vez como agente antimitótico em 1999. Os pesquisadores descobriram que a molécula é capaz de interromper o ciclo da divisão celular através da inibição da atividade da proteína cinesina Eg5, responsável pela formação dos fusos mitóticos bipolares (MAYER *et al.*, 1999). Trabalhos anteriores desenvolvidos pelo nosso grupo de pesquisa mostraram atividades antiproliferativas promissoras. O Piperastrol, apresentou citotoxicidade contra linhagens de melanoma (UACC-62), câncer de rim (786-O), de mama (MCF-7), de ovário (OVCAR 03) e de cólon (HT-29) (RUSSOWSKY *et al.*, 2006), e o LASOM 65 e o derivado Monastrol graxo mostraram atividade contra gliomas (C6 e U138) (JANDREY *et al.*, 2015; STUEPP *et al.*, 2013). As estruturas desses compostos podem ser vistas na **Figura 2**.

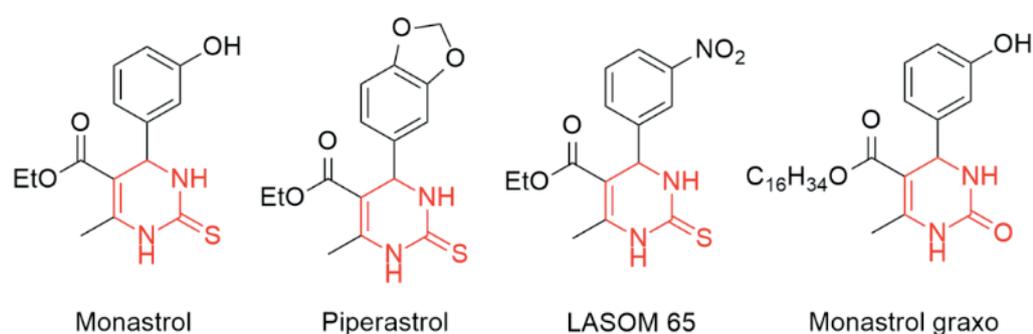


Figura 2. Estruturas de DHPMs com atividade antitumoral.

1.3 Hibridização molecular

A hibridização molecular é uma estratégia de construção de moléculas baseada na conexão de duas ou mais unidades farmacofóricas para a formação de protótipos moleculares bioativos. Farmacóforos são fragmentos moleculares definidos a partir de um conjunto de características estéricas e eletrônicas que garantam a interação supramolecular com um alvo biológico específico (WERMUTH *et al.*, 1998). Esses farmacóforos podem ser combinados uns com os outros de diferentes formas, como por exemplo, através de um conector que não faz parte das moléculas originais. De outra forma, funções químicas estratégicas dos dois farmacóforos podem ser combinadas quimicamente, de modo a construir compostos fundidos. Os farmacóforos podem ainda encontrar-se mesclados, nesse caso as duas estruturas combinam-se de forma que um deles também faça parte do outro. Na **Figura 3** podem ser visualizadas representações desses tipos de híbridos.

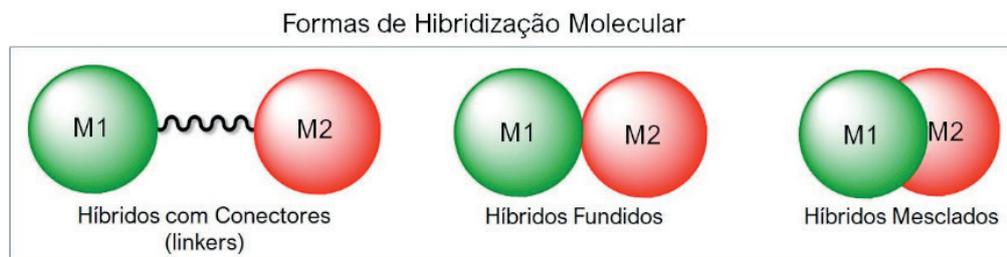


Figura 3. Diferentes formas de Hibridização Molecular.

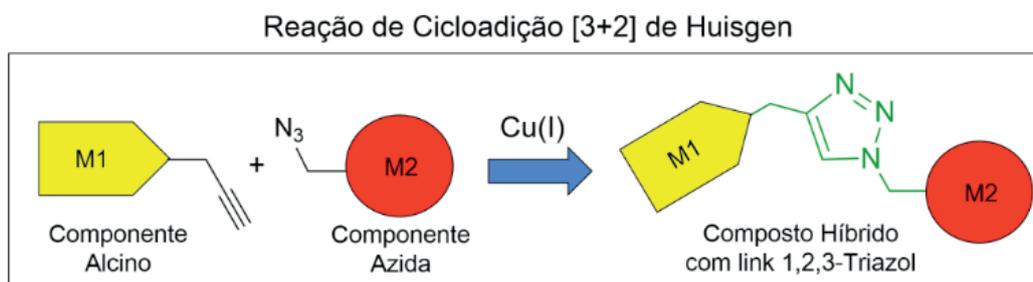
Moléculas construídas dessa forma são denominadas moléculas híbridas e são construídas basicamente por três motivos: 1. para contrabalancear os efeitos colaterais da outra parte do híbrido; 2. para amplificar seus efeitos através da ação em outro alvo e/ou 3. para interagir com múltiplos alvos como uma única molécula (NEPALI *et al.*, 2014). Neste último caso, estes compostos híbridos são chamados de “drogas multifuncionais”. Ao interagir com diferentes alvos como uma única molécula, diminui-se o risco de interação droga-droga e pode-se minimizar a resistência às drogas (MORPHY *et al.*, 2004). Essas questões são importantes quando se enfrenta doenças multifatoriais como o câncer, hipertensão arterial, doença de Alzheimer e Parkinson, pois nelas diferentes condições fisiopatológicas estão presentes e para cada sintoma, uma droga diferente é utilizada (NEPALI *et al.*, 2014). A propriedade da multifuncionalidade surge da interação de substâncias químicas polifuncionalizadas com receptores moleculares variados. Em analogia com o modelo de chave e fechadura, a multifuncionalidade seria a busca de uma chave-mestre que dê acesso à várias portas diferentes (MEDINA-FRANCO *et al.*, 2013).

1.4 Os anéis 1,2,3-triazólicos e a reação de cicloadição [3+2] de Huisgen

Anéis 1,2,3-triazólicos têm sido muito utilizados como forma de conectar as espécies com interesse farmacológico devido à facilidade de serem sintetizados e por possuírem alta estabilidade química, sendo geralmente inertes a condições hidrolíticas, oxidantes e redutoras. Pode-se mencionar também, as suas características aromáticas e a sua habilidade de agir como acceptor de ligações de hidrogênio, o que pode ser útil na interação com sítios específicos das enzimas (KRIVOPALOV; SHKURKO, 2007). Os 1,2,3-triazóis mimetizam as características topológicas e eletrônicas das amidas, função presente nas ligações peptídicas, fazendo com que esses heterociclos nitrogenados possam ser utilizados como isómeros das amidas em compostos potencialmente ativos (ANGELL; BURGESS, 2007).

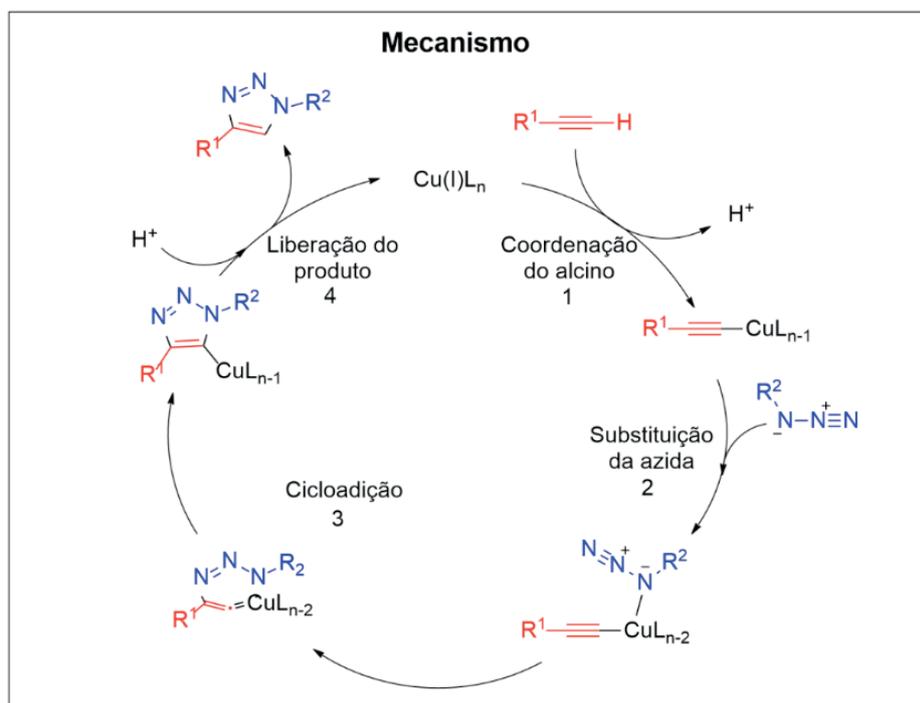
Esses compostos são comumente preparados através da reação de cicloadição [3+2] de Huisgen entre azidas e alcinos. A reação térmica entre uma azida orgânica e um alcino é conhecida desde 1893 e levava a uma mistura dos regioisômeros 1,4 e 1,5 substituídos (FREITAS *et al.*, 2011). Os trabalhos de Sharpless introduziram

uma grande contribuição a esta reação ao adicionar um catalisador de cobre (I), que passou a levar seletivamente à formação do 1,2,3-triazol 1,4-dissubstituído, como mostrado no **Esquema 4** (ROSTOVTSEV *et al.*, 2002).



Esquema 4. Reação de cicloadição [3+2] de Huisgen catalisada por cobre (I) para a formação de 1,2,3-triazóis.

No **Esquema 5** é mostrado o ciclo catalítico dessa reação. A reação se inicia com a coordenação do alcino ao cobre, formando o acetileno de cobre (I). A seguir, a azida é ativada se coordenando ao cobre com a saída de um ligante L do complexo. Na etapa de cicloadição, ocorre a formação de um metalacido, seguida de uma contração de anel, que dá origem ao intermediário trazoíla de cobre. Por fim ocorre a liberação do 1,2,3-triazol com a reconstituição do catalisador (HIMO *et al.*, 2005).



Esquema 5. Mecanismo da cicloadição [3+2] de Huisgen catalisada por cobre (I).

Em 2001, Sharpless criou um conceito chamado “*Click Chemistry*”, usando-o para caracterizar reações rápidas, estereoespecíficas e que apresentam altos rendimentos. Os produtos gerados por esses tipos de reações devem ser facilmente isoláveis, apresentar condições brandas e atóxicas. Esse conceito ajudou a chamar

a atenção dos químicos para reações simples como a de Huisgen, mas de grande utilidade para a construção de famílias de compostos e conexão entre moléculas complexas (KOLB; FINN; SHARPLESS, 2001).

Nesse trabalho, essa estratégia foi utilizada na hibridização molecular de chalconas e dihidropirimidinonas, utilizando um anel 1,2,3-triazólico como elo de conexão.

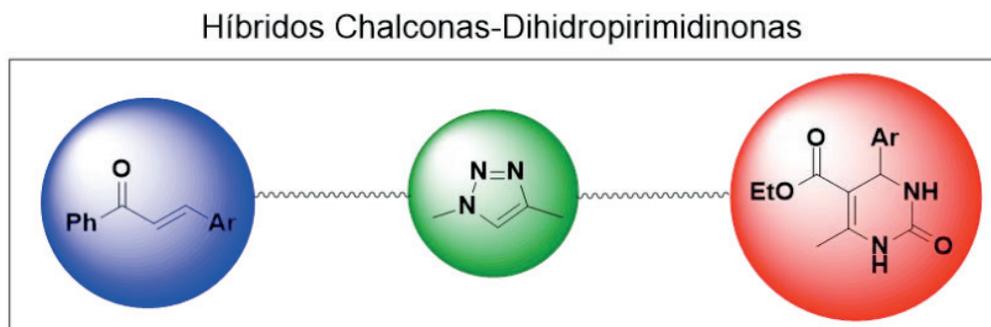
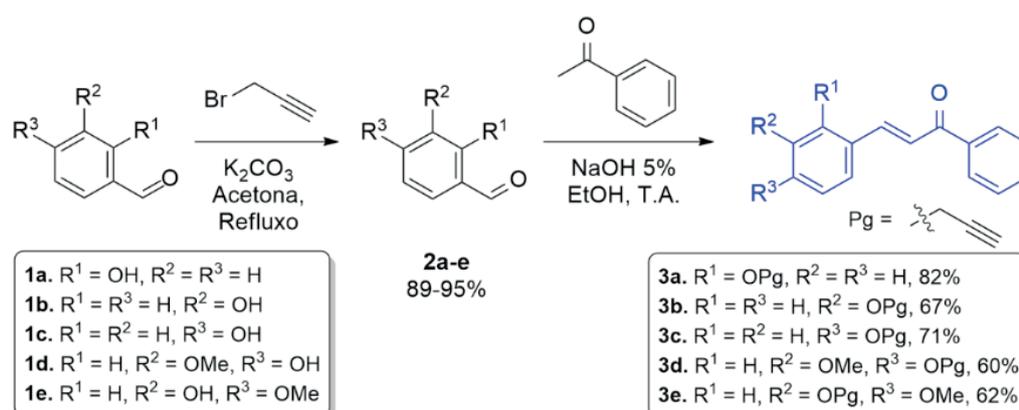


Figura 4. Representação da hibridização entre chalcona e dihidropirimidinona utilizando um conector 1,2,3-triazólico.

2 | SÍNTESE DAS CHALCONAS E DAS DIHIDROPIRIMIDINONAS

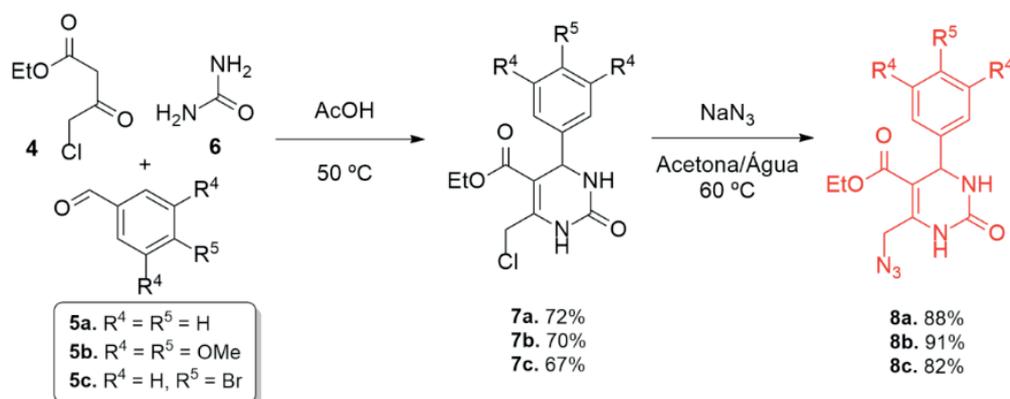
Inicialmente foram sintetizados os propargilóxi-benzaldeídos **2a-e** através da reação de Williamson, que consiste na *O*-alquilação de hidróxi-benzaldeídos (**1a-e**) com brometo de propargila. A seguir foram sintetizadas as chalconas **3a-e** através da reação de condensação de Claisen-Schmidt entre os propargilóxi-benzaldeídos e acetofenona na presença de NaOH em etanol à temperatura ambiente, de acordo com um procedimento experimental já estabelecido (THOMSON; BARBER; DIXON, 2019). A seguir podem ser vistos o esquema reacional com os rendimentos de cada chalcona.



Esquema 6. Metodologia utilizada para sintetizar as propargilóxi-chalconas 3a-e.

A reação de Biginelli foi realizada utilizando ácido acético como solvente e catalisador (LEBED *et al.*, 2009). A reação foi efetuada a 50°C por um período de 48h e as cloro-DHPMs **7a-c** puderam ser obtidas em rendimentos razoáveis de 67-

72%. A seguir foi feita a substituição do cloro por um grupo azida, hábil de realizar a reação de cicloadição desejada. Como fonte de azida utilizamos a azida de sódio, adaptando um procedimento já relatado na literatura (CHEN *et al.*, 2009). As azido-DHPMs **8a-c** foram obtidas em altos rendimentos, como pode ser visto no **Esquema 7**.

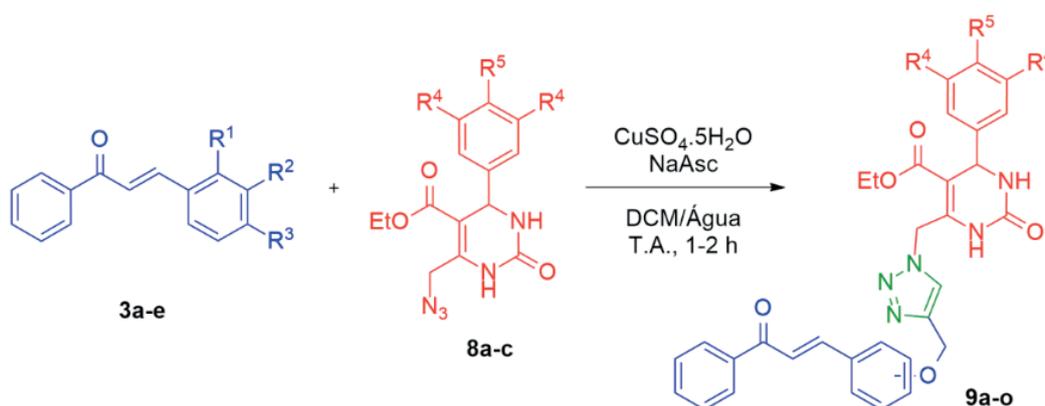


Esquema 7. Síntese das azido-dihidropirimidinonas 8a-c.

3 I SÍNTESE DOS HÍBRIDOS CHALCONAS-DIHDROPIRIMIDINONAS

Experimentos recentes em nosso laboratório mostraram a importância da hibridização molecular para a construção de novas estruturas com atividade biológica. Nesse trabalho, quatro híbridos de Perilil-DHPMs (Dihidropirimidinonas e Álcool Perílico) mostraram potencial atividade antitumoral, apresentando valores de TGI < 10 μ M para diferentes linhagens celulares. (VENDRUSCULO *et al.*, 2018).

Os híbridos Chalconas-Dihidropirimidinonas foram sintetizados através da reação de cicloadição [3+2] de Huisgen catalisada por cobre I. As condições reacionais consistem no uso de uma mistura bifásica diclorometano/água como solvente e uma mistura sulfato de Sulfato de Cobre (II)/Ascorbato de Sódio como sistema catalítico (MORO *et al.*, 2013). A seguir se encontra um esquema geral que mostra como foram obtidos os compostos híbridos seguido de uma tabela onde constam os rendimentos de cada produto.



Entrada	Código	Híbrido	Rendimento
1	9a		75
2	9b		70
3	9c		78
4	9d		90
5	9e		75
6	9f		72
7	9g		70
8	9h		62
9	9i		90
10	9j		85
11	9k		73
12	9l		70
13	9m		72
14	9n		79

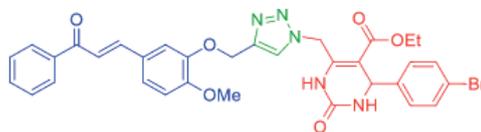


Tabela 1. Metodologia utilizada para a síntese dos híbridos Chalconas-DHPMs 9a-o e valores de rendimentos para cada composto.

4 | CONSIDERAÇÕES FINAIS

A reação de Williamson para a alquilação dos hidróxi-benzaldeídos, a condensação de Claisen-Schmidt para produzir as chalconas, a reação multicomponente de Biginelli para preparar as cloro-DHPMs, a reação de azidação para a preparação das azido-DHPMs e a reação de Huisgen para conectar as chalconas e as DHPMs, todas forneceram bons rendimentos e as caracterizações espectroscópicas dos produtos por Ressonância Magnética Nuclear de ^1H e ^{13}C , Infravermelho e espectrometria de massas de alta resolução (HRMS) foram compatíveis com os resultados obtidos.

A rota sintética convergente planejada para a produção da nova classe de compostos híbridos Chalconas-DHPMs mostrou-se bastante eficiente. Desta maneira, foram construídos sistemas híbridos, altamente funcionalizados, a partir de substratos simples com rendimentos globais para 5 etapas de até 43%.

REFERÊNCIAS

- ANGELL, Y. L.; BURGESS, K. Peptidomimetics via copper-catalyzed azide–alkyne cycloadditions. **Chemical Society Reviews**, v. 36, n. 10, p. 1674, 2007.
- BASNET, A. *et al.* 2,4,6-Trisubstituted pyridines: Synthesis, topoisomerase I and II inhibitory activity, cytotoxicity, and structure-activity relationship. **Bioorganic and Medicinal Chemistry**, v. 15, n. 13, p. 4351–4359, 2007.
- BROUHARD, G. J.; RICE, L. M. Microtubule Dynamics: an interplay of biochemistry and mechanics. **Nature Reviews Molecular Cell Biology**, v. 19, n. 7, p. 451–463, 2018.
- CHANG, M. Y. *et al.* Synthesis of 1,3-diaryl-1H-benzo[g]indazoles. **Tetrahedron**, v. 68, n. 38, p. 7941–7948, 2012.
- CHEN, J. *et al.* A Convergent Route for the Total Synthesis of Malyngamides O , P , Q , and R. **Journal of Organic Chemistry**, v. 74, p. 4149–4157, 2009.
- DE SOUZA, R. O. M. A. *et al.* The three-component biginelli reaction: A combined experimental and theoretical mechanistic investigation. **Chemistry - A European Journal**, v. 15, n. 38, p. 9799–9804, 2009.
- FREITAS, L. B. D. O. *et al.* A reação “click” na síntese de 1,2,3-triazóis: Aspectos químicos e aplicações. **Química Nova**, v. 34, n. 10, p. 1791–1804, 2011.

HERRERA, R. P.; MARQUÉS-LÓPEZ, E. **Multicomponent Reactions: Concepts and Applications for Design and Synthesis**. 2. ed, Hoboken: John Wiley & Sons, Inc., 2015.

HIMO, F. *et al.* Copper (I)-Catalyzed Synthesis of Azoles . DFT Study Predicts Unprecedented Reactivity and Intermediates. **Journal of the American Chemical Society**, v. 127, p. 210–216, 2005.

JANDREY, E. H. F. *et al.* Novel hybrid DHPM-fatty acids : Synthesis and activity against glioma cell growth in vitro. **European Journal of Medicinal Chemistry**, v. 95, p. 552–562, 2015.

KOLB, H. C.; FINN, M. G.; SHARPLESS, K. B. Click Chemistry: Diverse Chemical Function from a Few Good Reactions. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 40, n. 11, p. 2004–2021, 2001.

KRIVOPALOV, V. P.; SHKURKO, O. P. 1,2,3-Triazole and its derivatives. Development of methods for the formation of the triazole ring. **Russian Chemical Reviews**, v. 74, n. 4, p. 339–379, 2007.

LEBED, P. S. *et al.* Synthesis of New Polyfunctional 5,6,7,8-Tetrahydroimidazo-[1,5-c] pyrimidin-5-ones by the Aza-Wittig Reaction Followed by Intramolecular Cyclization and 1,3-Prototropic Shift. **Russian Journal of Organic Chemistry**, v. 45, n. 6, p. 921–927, 2009.

MARTINS, C. T. *et al.* Identificação de novos candidatos a agentes antitumorais. 41^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química - SBQ. **Livro de resumos**, Foz do Iguaçu, PR., 2018.

MAYER, T. U. *et al.* Small Molecule Inhibitor of Mitotic Spindle Bipolarity Identified in a Phenotype-Based Screen. **Science**, v. 286, p. 971, 1999.

MEDINA-FRANCO, J. L. *et al.* Shifting from the single to the multitarget paradigm in drug discovery. **Drug Discovery Today**, v. 18, n. 9–10, p. 495–501, 2013.

MORO, A. V. *et al.* Synthesis and photophysical properties of fluorescent 2,1,3- benzothiadiazole-triazole-linked glycoconjugates: Selective chemosensors for Ni(II). **Tetrahedron**, v. 69, n. 1, p. 201–206, 2013.

MORPHY, R. *et al.* From magic bullets to designed multiple ligands. **Drug Discovery Today**, v. 9, n. 15, p. 641–651, 2004.

NEPALI, K. *et al.* Rational approaches , design strategies , structure activity relationship and mechanistic insights for anticancer hybrids. **European Journal of Medicinal Chemistry**, v. 77, p. 422–487, 2014.

NOWAKOWSKA, Z. A review of anti-infective and anti-inflammatory chalcones. **European Journal of Medicinal Chemistry**, v. 42, n. 2, p. 125–137, 2007.

ROSTOVTSSEV, V. V. *et al.* A stepwise huisgen cycloaddition process: Copper(I)-catalyzed regioselective “ligation” of azides and terminal alkynes. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 41, n. 14, p. 2596–2599, 2002.

RUSSOWSKY, D. *et al.* Synthesis and differential antiproliferative activity of Biginelli compounds against cancer cell lines: Monastrol, oxo-monastrol and oxygenated analogues. **Bioorganic Chemistry**, v. 34, n. 4, p. 173–182, 2006.

SAKATA, R. P. *et al.* Effect on Acetylcholinesterase and Anti-oxidant Activity of Synthetic Chalcones having a Good Predicted Pharmacokinetic Profile. **Medicinal Chemistry**, v. 13, n. 7, p. 654–663, 2017.

SALUM, L. B. *et al.* Cytotoxic 3,4,5-trimethoxychalcones as mitotic arresters and cell migration inhibitors. **European Journal of Medicinal Chemistry**, v. 63, p. 501–510, 2013.

STUEPP, C. S. *et al.* Activity of LaSOM 65, a monastrol-derived compound, against glioblastoma multiforme cell lines. **Anticancer Research**, v. 33, n. 10, p. 4463–4468, 2013.

THOMSON, C. J.; BARBER, D. M.; DIXON, D. J. One-Pot Catalytic Enantioselective Synthesis of 2-Pyrazolines. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 58, p. 2469–2473, 2019.

VENDRUSCULO, V. *et al.* Synthesis of novel perillyl-dihydropyrimidinone hybrids designed for antiproliferative activity. **MedChemComm**, v. 9, n. 9, p. 1553–1564, 2018.

WANG, Z. Claisen-Schmidt Condensation. In: **Comprehensive Organic Name Reactions and Reagents**. 1. ed., Hoboken: John Wiley & Sons, 2010. p. 660–664.

WERMUTH, C. G. *et al.* Glossary of Terms Used in Medicinal Chemistry. **Pure and Applied Chemistry**, v. 70, p. 1129, 1998.

ZHANG, X. *et al.* Multi-targetable chalcone analogs to treat deadly Alzheimer's disease: Current view and upcoming advice. **Bioorganic Chemistry**, v. 80, p. 86–93, 2018.

ZHOU, B. Diverse Molecular Targets for Chalcones with Varied Bioactivities. **Medicinal Chemistry**, v. 5, p. 388–404, 2015.

ESTUDO DA PRODUÇÃO DE CELULASES POR FERMENTAÇÃO EM ESTADO SÓLIDO UTILIZANDO CASCA DE CACAU E BAGAÇO DE CANA COMO SUBSTRATO

Data de aceite: 05/12/2019

Isabela Nascimento Tavares Ferreira

Universidade Federal de Viçosa, Departamento de Química-MG

Viviane Marques de Oliveira

Universidade Federal do Espírito Santo, Departamento de Engenharia Rural-ES

Iara Rebouças Pinheiro

Universidade Federal do Espírito Santo, Departamento de Engenharia Rural-ES

RESUMO: A cadeia produtiva da indústria cacaeira gera um grande volume de rejeito vegetal, de forma que o seu reaproveitamento deve ser realizada de maneira sustentável e economicamente viável, visando reduzir o seu impacto ambiental. A parede celular dos resíduos lignocelulósicos é rica em celulose, composto que pode ser hidrolisado de maneira a transformá-lo em açúcares fermentescíveis por meio da hidrólise enzimática utilizando celulases. Essas enzimas podem ser produzidas por cultivo de fungos filamentosos em estado sólido, utilizando resíduos agroindustriais como suporte e fonte de nutrientes. O presente trabalho objetivou estudar a aplicação da casca de cacau como principal substrato para produzir celulases utilizando o fungo *Trichoderma harzianum* IOC-3844. As condições de estudo

da produção de CMCase e extração das enzimas foram investigadas aplicando-se um planejamento experimental fatorial fracionário 3^{4-1} , de forma a avaliar o efeito das variáveis: tempo de extração, proporção sólido: líquido, umidade do meio fermentado e porcentagem de casca de cacau no meio sólido. A maior produção de CMCase ($8,49 \text{ U.gms}^{-1}$) foi observada para a condição de 60% de casca de cacau, 70% de umidade, proporção sólido: líquido 1:20 e 60 minutos de extração.

PALAVRAS-CHAVE: Resíduos do Cacau, Fermentação em Estado Sólido, Celulases, *Trichoderma*, Extração de Enzimas.

STUDY OF FERMENTATION CELLULASE PRODUCTION IN SOLID STATE USING COCOA PEEL AND SUGAR CANE BAGASSE AS SUBSTRATE

ABSTRACT: The production chain of the cacao industry generates a large volume of plant waste, so that its reuse must be carried out in a sustainable and economically viable way, aiming to reduce its environmental impact. The cell wall of lignocellulosic residues is rich in cellulose, a compound that can be hydrolysed in order to transform it into fermentable sugars by enzymatic hydrolysis using cellulases. These enzymes can be produced by cultivation of filamentous fungi in solid state, using

agroindustrial residues as support and nutrient source. The present work aimed to study the application of cocoa bark as the main substrate to produce cellulases using the fungus *Trichoderma harzianum* IOC-3844. The study conditions of the production of CMCase and enzyme extraction were investigated by applying a 34-1 fractional factorial experimental design, in order to evaluate the effect of the variables: extraction time, solid ratio: liquid, humidity of the medium Fermented and percentage of cocoa peel in the solid medium. The highest production of CMCase (8.49 U. GMS-1) was observed for the condition of 60% cocoa peel, 70% of moisture, solid ratio: 1:20 liquid and 60 minutes of extraction.

KEYWORDS: Residues of the Cocoa, Solid State Fermentation, Celullases. *Trichoderma*, Extraction of Enzymes.

1 | INTRODUÇÃO

As crescentes modernizações das plantas industriais junto ao aumento populacional trouxeram uma grande geração e acúmulo de resíduos agroindustriais que têm se tornado um grande inimigo da preservação ambiental. De forma mais específica, não diferente de todos os setores de produção, a indústria cacaeira também vem, recentemente, passando por modernizações que almejam aumentos de produtividade e qualidade.

Isso tem feito com que a indústria cacaeira gere uma grande quantidade de resíduo vegetal, principalmente proveniente da casca do fruto, que representa aproximadamente 80% da sua composição, sendo obtido por meio da sua quebra e separação das sementes (CEPLAC, 2017).

Para produzir 1 tonelada de amêndoas são geradas 6 toneladas de casca do cacau fresca com cerca de 90% de umidade (SODRÉ; MARROCOS, 2009). Vale ressaltar que a produção de cacau prevista para 2019 é de 250.308 toneladas o que faz com que o Brasil seja responsável pela produção de 4% do cacau que é produzido no mundo ficando em sétimo lugar no *ranking*, atrás de países como Costa do Marfim e Gana (MDIC, 2018; IBGE, 2019). Com base nessas informações, pode-se perceber o quão grande são os resíduos gerados pela indústria cacaeira.

As celulases são enzimas que liberam açúcares fermentescíveis, sendo a glicose a mais importante do ponto de vista industrial, ao degradarem a celulose a partir da hidrólise de sua estrutura. Endoglucanases, exoglucanases e beta-glicosidases são as enzimas que fazem parte do grupo das celulases (CASTRO; PEREIRA JUNIOR, 2009; ZANCHETTA, 2013).

Segundo Zanchetta (2013), os oligossacarídeos (açúcares pequenos) são liberados por meio da endoglucanases que agem na região interna da fibra da celulose. Já as exoglucanases liberam a celobiose, proveniente da união de duas moléculas livres de glicose, que são a ligação de duas glicoses livres, ao agirem na

extremidade das fibras de celulose. As beta-glicosidases rompe a ligação química que gera a celobiose, proporcionando glicoses (livres). A Figura 1 exemplifica a ação das referidas enzimas.

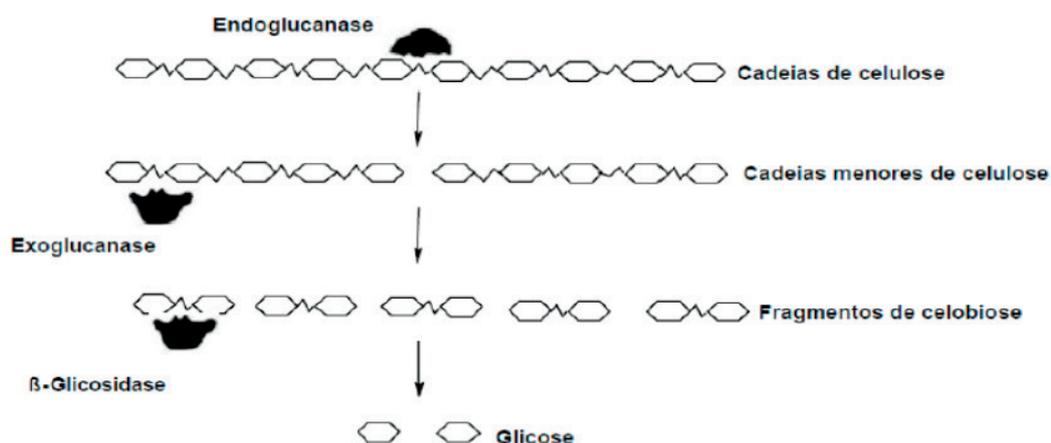


Figura 1: Ação das celulasas sobre a molécula de celulose (ZANCHETTA, 2013).

Uma forma de se obter as celulasas são por meio da fermentação em estado sólido (FES), que tem como características ser de fácil operação, não é necessário uma agitação vigorosa, como nos cultivos líquidos, que podem levar a uma grande ruptura celular e os procedimentos de purificação são mais baratos. (De Jesus et al., 2018).

Dessa forma, este trabalho investigou uma alternativa para reduzir o custo de produção das enzimas celulolíticas e, conseqüentemente, o seu valor comercial, a partir da utilização de resíduos da agroindústria cacauera como substrato em um processo de FES. Vale salientar que a publicação de dados relacionados ao uso de resíduos de cacau para produção de celulasas é bastante escasso na literatura científica e por isso destaca-se a importância da produção de celulasas por meio do cultivo em estado sólido aplicando fungos da espécie *Trichoderma*, utilizando os resíduos da indústria cacauera.

2 | METODOLOGIA

2.1 Microrganismo

Os microrganismos utilizados no processo fermentativo são da espécie *Trichoderma harzianum* IOC-3844, obtidos liofilizados da Coleção de Culturas de Fungos Filamentosos da Fundação Oswaldo Cruz (Fiocruz/ CCFF), localizada no Rio de Janeiro – RJ. Para realizar o estoque foi empregada a metodologia de Kilikian et al. (2014). Para o inóculo, foi utilizado 0,1 g do estoque suspenso em solução salina descrita por Urbánszki et al. (2000).

2.2 Matéria-Prima

2.2.1 Casca de cacau e bagaço de cana-de-açúcar

As cascas de cacau empregadas nos ensaios experimentais foram fornecidas pela Agroindústria Chocolates Espírito Santo, na cidade de Iconha, situada na região sul do Espírito Santo. Enquanto que os bagaços de cana empregadas nos ensaios experimentais foram fornecidos pelos comerciantes das cidades de Alegre e Jerônimo Monteiro, no Espírito Santo.

2.2.2 Pré- tratamento das matérias-primas

A casca de cacau in natura foi submetida a um processo de pré-tratamento físico de trituração em uma forrageira, a fim de reduzir sua granulometria. Posteriormente, tanto a casca de cacau quanto o bagaço de cana-de-açúcar, que estavam acondicionados sob refrigeração a 4 °C e previamente triturados, foram levados para secagem em estufa a 105 °C por cerca de 8 horas. Depois disso, foram novamente triturados em um moinho de facas e peneirados, manualmente, para obtenção do diâmetro de partícula inferior a 10 mesh.

2.3 Teste cinético

Para verificar a cinética de produção de celulases, realizou-se um cultivo em frascos de 500 ml com 10 g de material sólido na proporção 40:60 (CC:BC) e 60% de umidade inicial, com 0,1 g de inóculo do estoque de *T. harzianum* IOC-3844. Os frascos foram mantidos em estufa a 30 °C, sendo retirado um frasco a cada 24 horas para que se realizasse a extração de celulases. Para tal empregou-se a proporção de sólido-líquido de 1:20 e três tempos de extração diferentes, 20, 40 e 60 minutos. Após esses tempos, empregou-se a metodologia proposta por (SALOMÃO et al., 2019) e o sobrenadante foi utilizado para a realização de ensaios de atividade de carboximetilcelulase.

2.4 Planejamento experimental para a extração de enzimas

Para o estudo da extração das celulases produzidas por fermentação em estado sólido do resíduo agroindustrial de casca de cacau, foi realizado um planejamento fatorial fracionário do tipo 3^{4-1} , totalizando 27 ensaios, sendo estes realizados apenas no terceiro dia de fermentação. Pela tabela 1, têm-se as variáveis empregadas no planejamento, enquanto na Tabela 2 é mostrado os experimentos de forma codificada.

VARIÁVEL	(-1)	(0)	(1)
UMIDADE (%)	50	60	70
CASCA DE CACAU (CC) (%)	40	50	60
TEMPO DE EXTRAÇÃO (min)	20	40	60
PROPORÇÃO SÓLIDO-LÍQUIDO (S:L)	1:10	1:15	1:20

Tabela 1 - Variáveis do planejamento experimental da extração.

2.5 Atividade de carboximetilcelulase (CMCase)

Para a obtenção do valor de CMCase baseou-se na metodologia de Ghose (1987). Os valores obtidos foram expressos na unidade de atividade por grama massa seca (U.gms^{-1}).

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Teste cinético

Pela Figura 2 é possível os resultados obtidos pelo teste cinético para o *T. harzianum* IOC-3844.

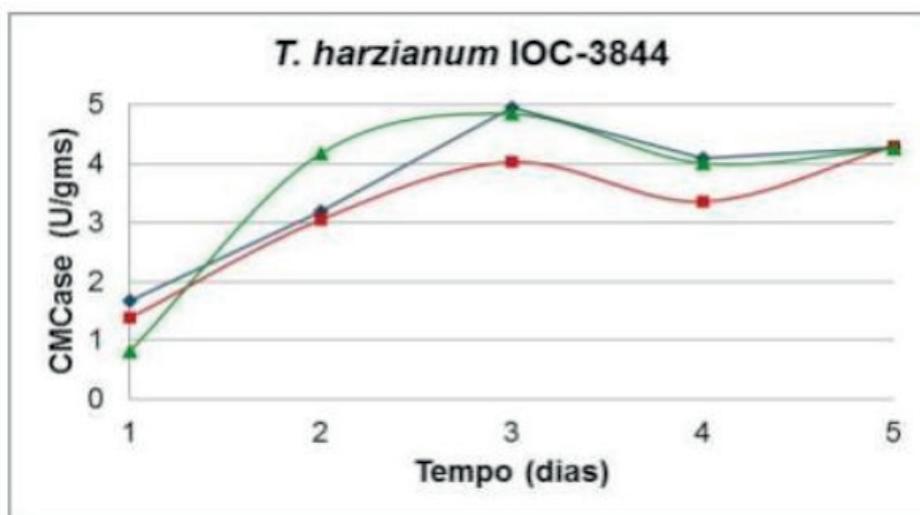


Figura 2: Atividade enzimática para *T. harzianum* IOC-3844 nos tempos de 20 (◆), 40 (■) e 60 (▲) minutos.

De acordo com os resultados, no terceiro dia de cultivo obteve-se o maior valor para CMCase ($4,95 \text{ U gms}^{-1}$). A partir desse resultado as condições para extração das enzimas foram realizadas apenas para o tempo de 72 horas de cultivo.

3.2 Planejamento Experimental Extração de Enzimas

Para uma melhor interpretação dos dados experimentais observados, foram realizadas algumas análises estatísticas em *software* para avaliar a influência dos fatores do planejamento e de suas combinações nas atividades enzimáticas.

A Tabela 2 representa as variáveis empregadas no planejamento fatorial fracionário do tipo 3^{4-1} e as respostas obtidas para a atividade enzimática (CMCase). Por meio da Tabela 3, tem-se a ANOVA, na qual se obtém que a regressão é estatisticamente significativa, uma vez que o valor de p é menor que o nível de significância de 5% ($0,0041 < 0,05$). Além disso, a falta de ajuste do modelo em relação aos dados experimentais se mostrou não significativa, já que o valor de p é maior que o nível de significância de 5% ($0,27 > 0,05$).

Experimento	Umidade	CC	Tempo	S:L	CMCase
1	0	1	0	1	2,52
2	1	1	-1	1	5,95
3	1	-1	0	-1	3,27
4	-1	-1	0	1	2,37
5	-1	-1	-1	-1	2,43
6	-1	0	-1	1	1,56
7	-1	-1	1	0	2,09
8	0	-1	1	-1	2,32
9	1	1	1	-1	3,00
10	1	-1	-1	0	2,15
11	1	0	-1	-1	2,97
12	1	0	0	1	4,88
13	-1	0	0	0	1,61
14	0	-1	-1	1	3,94
15	-1	1	1	1	4,50
16	1	-1	1	1	2,93
17	1	1	0	0	4,53
18	0	-1	0	0	2,93
19	0	1	-1	-1	1,36
20	-1	0	1	-1	0,92
21	0	1	1	0	2,30
22	-1	1	-1	0	1,88
23	-1	1	0	-1	2,12
24	0	0	1	1	2,15
25	1	0	1	0	4,19
26	0	0	-1	0	1,62
27	0	0	0	-1	1,22

Tabela 5: Atividades enzimáticas CMCase obtidas no planejamento experimental.

Fatores	GL	Soma quadrática	Média quadrática	F _{calculado}	p
Regressão	4	19,25	4,81	5,22*	0,0041
Resíduo	22	20,29	0,92		
Falta de ajuste	19	25,07	1,32	1,37 ^{n.s}	0,27
Erro Puro	8	14,48	1,81		
Total	26	39,54			

Tabela 3: Tabela ANOVA ao nível de 5% de significância para atividade de CMCCase.

* Significativo ($p < 0,05$); n.s: Não significativo ($p > 0,05$); GL: graus de liberdade.

Por meio dos valores t e dos valores p apresentados na Tabela 4, pode-se determinar a significância de cada coeficiente. É sabido, que quanto maior a magnitude do valor obtido pelo teste t e menor o valor p, têm-se uma alta significância do correspondente coeficiente. Pode-se observar que a variável com maior efeito foi o termo quadrado da umidade (X_1^2). Além disso, vê-se que o efeito linear da umidade (X_1) e da proporção sólido-líquido (X_4) são mais significativo que outros fatores, o que pode ser percebido pelo diagrama de Pareto (Figura 3) que indica que ao aumentar o teor de umidade e a proporção sólido-líquido, aumenta-se o valor de CMCCase (TANYILDIZI; ÖZER e ELIBOL, 2005).

Termo do modelo	Parâmetro estimado	Erro padrão	Valor de t	Valor de p
INTERCEPT	1,84	0,55	3,35	0,0058
X₁	0,80	0,22	3,57	0,0038
X₁²	0,70	0,39	1,81	0,0954
X₂	0,21	0,22	0,93	0,3728
X₂²	0,58	0,39	1,48	0,1638
X₃	0,03	0,22	0,13	0,8956
X₃²	-0,15	0,39	-0,38	0,7118
X₄	0,62	0,22	2,78	0,0167
X₄²	0,21	0,39	0,55	0,5951
X₁X₂	0,28	0,28	1,00	0,3375
X₁X₃	-0,11	0,28	-0,40	0,6966
X₁X₄	0,18	0,28	0,63	0,5404
X₂X₃	0,19	0,28	0,68	0,5067
X₂X₄	0,41	0,28	1,45	0,1724
X₃X₄	-0,04	0,28	-0,15	0,8851

Tabela 4: Ajuste dos quadrados mínimos e estimativas de parâmetros (significância dos coeficientes da regressão).

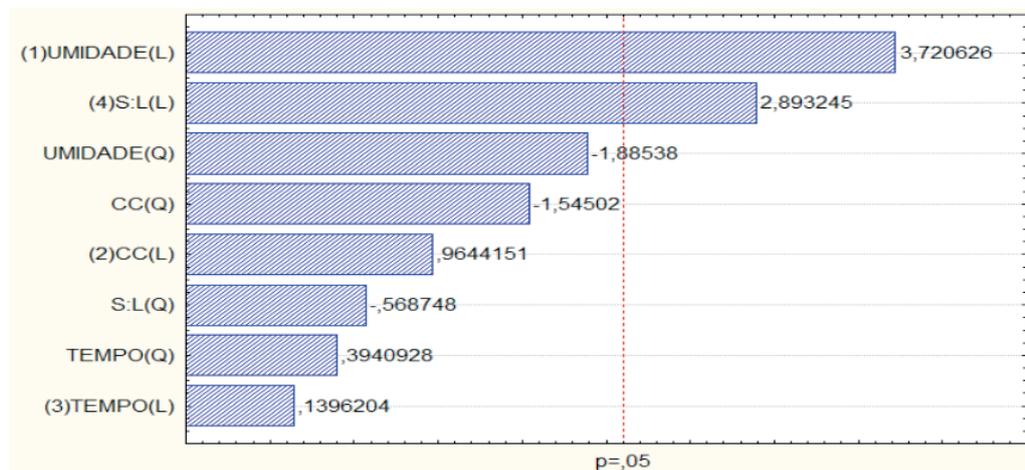


Figura 3: Diagrama de Pareto para o planejamento experimental do tipo 3^{4-1} para estudo da extração das celulases.

Esse mesmo comportamento foi obtido por Mélo (2016) cujo planejamento para a extração mostrou que o maior valor para a atividade enzimática ($2,15 \text{ U.g}^{-1}$) foi obtido para proporção sólido: líquido 01:45 (+1), tempo de 45 minutos (+1) e 150 rpm (+1). E, para Oliveira et al. (2018), obteve o maior valor para CMCCase ($0,233 \pm 0,008 \text{ UI.ml}^{-1}$) no experimento no qual foi empregado o maior teor de umidade inicial (75%). Em relação ao tempo de extração não ser uma variável significativa, o mesmo foi observado por Poleto et al. (2017), variações no tempo de extração de 15 a 120 minutos não apresentou diferenças significativas para o valor de pectinase total (U.ml^{-1}), uma vez que os valores encontrados ficaram próximos a $5,5 \text{ U.ml}^{-1}$. Além disso, o autor concluiu que em poucos minutos (60 minutos), a etapa de extração pode ser concluída.

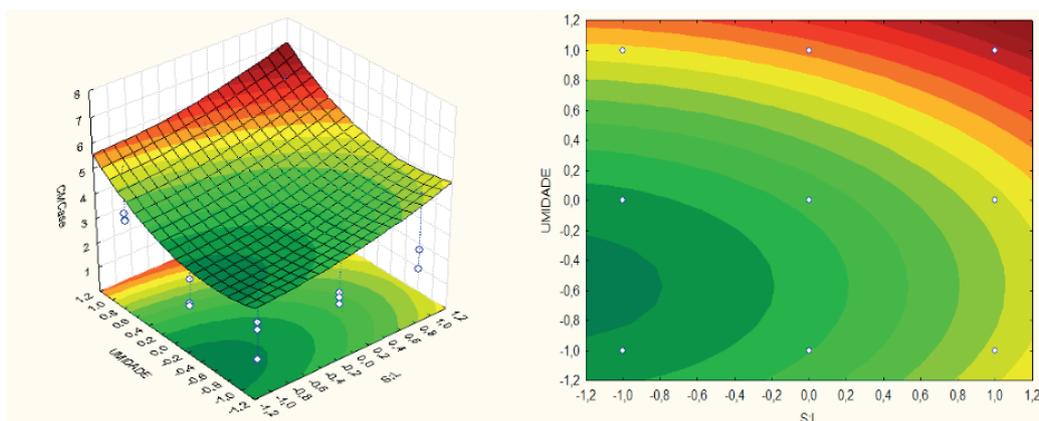


Figura 4: Superfície de resposta: influência das variáveis umidade e proporção sólido-líquido (S:L) sobre a atividade enzimática, carboximetilcelulase (CMCase), fixado o tempo e o percentual de casca de cacau no ponto central 0 (40 minutos e 60%, respectivamente).

A superfície de resposta 3D e os gráficos de contorno 2D são as representações gráficas da equação de regressão, $\text{CMCase} = 1,84 + 0,8*U + 0,71*U^2 + 0,62*S:L + 0,21*S:L^2$, no qual U é a umidade e S:L é a proporção sólido-líquido. Ambos gráficos

são apresentados na Figura 4. O principal objetivo da superfície da resposta é buscar eficientemente os valores ótimos das variáveis, de modo que a resposta seja maximizada (TANYILDIZI; ÖZER e ELIBOL, 2005).

Analisando a Figura 4, vê-se que a proporção sólido: líquido e a umidade são as variáveis que influenciam na atividade enzimática, corroborando com a análise do diagrama de Pareto. Além disso, observa-se quanto maior for o volume de solvente (para uma mesma massa de fermentado) e maior o teor de umidade durante a extração, maior é a atividade enzimática obtida, pois se operando no nível +1 (01:20 e 70%, respectivamente) obtém-se atividades enzimáticas acima de $8,49 \text{ U.gms}^{-1}$, conforme é mostrado na Figura 5.

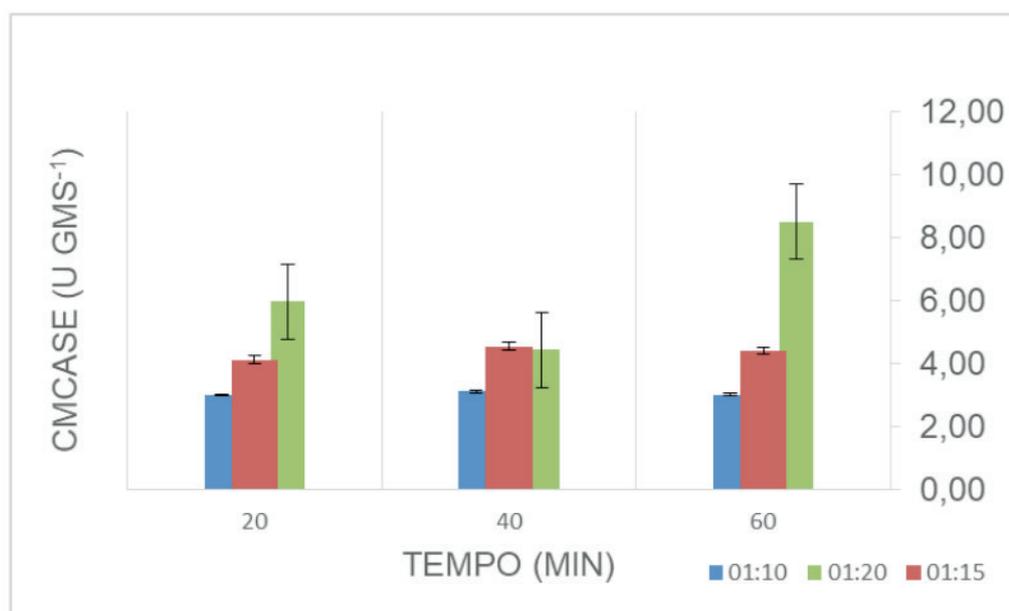


Figura 5: Experimento realizado na seguinte condição: 70% de umidade (+1), 60% de casca de cacau (+1), 60 min de extração (+1) e proporção sólido líquido igual a 01:20 (+1).

4 | CONCLUSÕES

A avaliação dos resultados encontrados mostraram que o teor de umidade e a proporção sólido-líquido são as variáveis que mais influenciaram a produção de CMCase. Enquanto que o tempo de extração e o percentual de casca de cacau não apresentaram significância para a atividade enzimática. Além disso, o maior valor para CMCase obtido foi de $8,49 \text{ U.gms}^{-1}$ para as condições experimentais de 70% de umidade, 60% de casca de cacau na composição do substrato, tempo de extração de 60 minutos e proporção sólido: líquido 1:20. Essas condições são equivalentes às condições reportadas pela literatura para produção de celulasas. Portanto, este trabalho permitiu observar que os resíduos de cacau possuem potencial para serem aplicados na produção de celulasas e que a ampliação de escala desse processo deve ser estudada a fim de desenvolver um processo de baixo custo para produção

de enzimas.

REFERÊNCIAS

CASTRO, A. M. de; PEREIRA JUNIOR, N. **Produção, propriedades e aplicação de celulases na hidrólise de resíduos agroindustriais**. Química Nova, Rio de Janeiro, v. 33, n. 1, p.181-188, 25 nov. 2009.

CEPLAC. Comissão Executiva do Plano da Lavoura Cacaueira. Disponível em: http://www.ceplac.gov.br/paginas/cbc/paginas/palestras/P7_3.pdf. Acesso em 25 abr. 2017.

De Jesus, J. N., Cavalcante, P. A. W., Almeida, C. M. S., De Oliveira, T. S., Varandas, V. S., Coêlho, D. F., ... De Souza, R. R. (2018). **Imobilização da celulase presente em caldo fermentado em um suporte a base de quitosana**. *Scientia Plena*, 14(6), 1–9. <https://doi.org/10.14808/sci.plena.2018.064202>

GHOSE, T. K. **Measurement of cellulase activities**. Pure and Applied Chemistry, v. 59, n. 2, 1987.

IBGE. (2019). *Indicadores IBGE - Levantamento Sistemático da Produção Agrícola (Janeiro/2019)*. 85. Retrieved from <https://biblioteca.ibge.gov.br/index.php/biblioteca-catalogo?view=detalhes&id=72415>

KILIKIAN, B. V. et al. **Filamentous fungi and media for cellulase production in solid state cultures**. Brazilian Journal of Microbiology. v.45, n.1, p. 279–296. 2014.

MÉLO, B. C. A. **Produção de celulases por fermentação em estado sólido em resíduo de acerola (*Malpighia sp.*) utilizando *Trichoderma reesei***. 2017. 116 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2016.

MDIC. (2018). *Estudo de Competitividade do Cacau e Chocolate no Brasil : Desafios na Produção e Comércio Global*. 1–128.

Oliveira, S. D et al. (2018). **Utilization of agroindustrial residues for producing cellulases by *Aspergillus fumigatus* on Semi-Solid Fermentation**. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6(1), 937–944. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.12.038>

Poletto, P; POLIDORO, T. A; ZENI, M. ; DA SILVEIRA, M. M. **Evaluation of the operating conditions for the solid-state production of pectinases by *Aspergillus niger* in a bench-scale, intermittently agitated rotating drum bioreactor**. *Lebensmittel-Wissenschaft + Technologie / Food Science + Technology*, v. 79, p. 92-101, 2017.

SALOMÃO, G. S. B.S; AGNEZI, J. C; PAULINO, L. B.; HENCKER, L. B.; DE LIRA, T. S.; TARDIOLI, P.W.; PINOTTI, L. M. **Production of cellulases by solid state fermentation using natural and pretreated sugarcane bagasse with different fungi**. *BIOCATALYSIS AND AGRICULTURAL BIOTECHNOLOGY*, 2019.

Sodré, G. A., & Marrocos, P. C. L. (2009). *Manual da produção vegetativa de mudas de cacauero*.

URBÁNSZKI K, SZAKACS G, TENDERDY RP. **Standardization of the filter paper activity assay for solid substrate fermentation**. *Biotechnology Letters*, v. 22. 2000.

ZANCHETTA, A. **Celulases e suas aplicações**. 2013. Disponível em: <http://www.rc.unesp.br/ib/ceis/mundoleveduras/2013/Celulases.pdf>. Acesso em: 02 nov. 2017.

OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE MICROESFERAS DE QUITOSANA: UM ESTUDO PARA LIBERAÇÃO DE FÁRMACOS ANTI-INFLAMATÓRIOS

Data de aceite: 05/12/2019

Maria Helena de Sousa Barroso

Universidade Federal de Jataí, Curso de Química, Jataí-GO

Michelle Lemes Pereira

Universidade Federal de Jataí, Curso de Biomedicina, Jataí-GO

Karla da Silva Malaquias

Universidade Federal de Jataí, Curso de Química, Jataí-GO

RESUMO: Neste trabalho as microesferas de quitosana (QUI) foram preparadas a partir de um sistema simples de gotejamento (coagulação) e estocadas em água. As microesferas foram reticuladas com glutaraldeído (GA) obtendo QUI-GA e secas em temperatura ambiente. A quitosana utilizada para a produção das microesferas foi obtida por desacetilação de quitosana comercial. O grau de desacetilação da quitosana foi determinado por titulação potenciométrica. As microesferas foram caracterizadas quanto ao grau de intumescimento, densidade aparente, diâmetro médio e testes de solubilidade. Um estudo preliminar de encapsulação dos fármacos anti-inflamatórios naproxeno e aceclofenaco foi realizado nas microesferas de QUI e QUI-GA. Este estudo mostrou que não foi possível

quantificar a quantidade encapsulada dos fármacos nas microesferas pela técnica de UV-Vis, por provavelmente devido à saturação das microesferas quantidade muito pequena do fármaco não podendo ser determinada por esta técnica. Os ensaios de liberação consequentemente não foram realizados em virtude da dificuldade de quantificar a quantidade incorporada.

PALAVRAS-CHAVE: Quitosana, microesferas, anti-inflamatórios não esteroidais e encapsulação,

ABSTRACT: In this work the chitosan microspheres (CHI) were prepared from a simple drip system (coagulation) and stored in water. The microspheres were crosslinked with glutaraldehyde (GA) obtaining CHI-GA and dried at room temperature. The chitosan used for the production of the microspheres was obtained by deacetylation of commercial chitosan. The degree of chitosan deacetylation was determined by potentiometric titration. The microspheres were characterized by swelling degree, bulk density, mean diameter and solubility tests. A preliminary encapsulation study of naproxen and aceclofenac anti-inflammatory drugs was performed on the CHI and CHI-GA microspheres. This study showed that it was not possible to quantify the encapsulated number of drugs in the microspheres by the UV-Vis

technique, probably because due to the saturation of the microspheres very small amount of the drug could not be determined by this technique. The release assays were therefore not performed due to the difficulty of quantifying the amount incorporated

1 | INTRODUÇÃO

1.1 Liberação Controlada de Fármacos

Os métodos convencionais de administração de fármacos estão associados a uma série de desvantagens, como a necessidade de múltipla dosagem, ampla variação da concentração no plasma (Figura 1, curva a), sua distribuição inadequada no sítio de ação compromete o nível terapêutico, com oscilações de concentração que podem variar desde aquelas sem eficácia até concentrações maiores iniciando os sintomas de toxicidade ou intensificação de reações colaterais (BAKER, 1987). A introdução dos sistemas de liberação controlada tem como objetivo manter a concentração dos fármacos dentro dos níveis terapêuticos (Figura 1, curva b), com concentrações consideravelmente menores, redução dos efeitos colaterais e maior conforto para o paciente e, principalmente, liberar a droga mais seletivamente para um sítio específico (THACHARODI & RAO, 1996).

A tecnologia de liberação controlada geralmente utiliza polímeros sintéticos, naturais e cerâmicas, na sua maioria, materiais biodegradáveis e já aprovados para uso humano (STEVENSON & SEFON, 1996; GRUND et al., 2011). Dentre os vários materiais utilizados atualmente, destaca-se a quitosana (AZEVEDO et al., 2007., LIMA, 2010., MOURA, 2012) devido à sua biocompatibilidade, à facilidade de obtenção em várias formas (filmes, membranas, géis microesferas, etc.), a sua biodegradabilidade, que pode ser controlada por agentes de reticulação (GONÇALVES et al., 2005), e por ser susceptível às modificações químicas para produção de matrizes mais eficientes para liberação controlada (LARANJEIRA & FÁVERE, 2009)

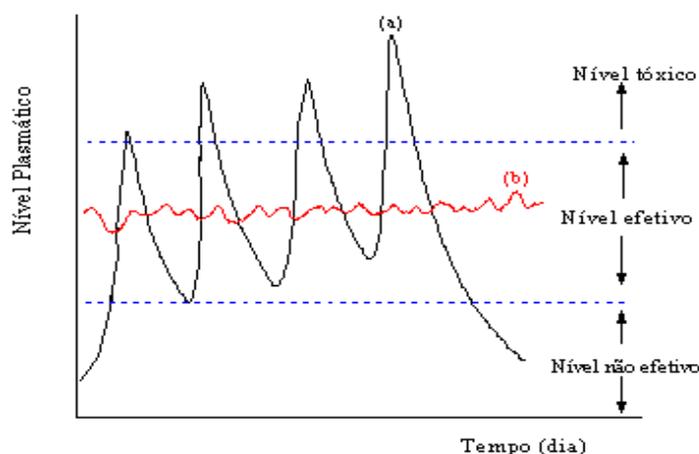


Figura 1- Concentração hipotética de um fármaco em uma formulação convencional (a) comparado com um sistema de liberação controlada (b) Fonte: THACHARODI & RAO, 1996

A quitosana é um derivado da quitina (Figura 2) biopolímero encontrado em invertebrados marinhos, insetos, fungos e leveduras (LARANJEIRA & FÁVERE, 2009; AZEVEDO et al., 2007). A estrutura química da quitina consiste de várias unidades monoméricas do tipo 2-acetoamido-2-deoxi-D-glicose combinadas entre si por ligações β - (1 \rightarrow 4).

A quitosana é obtida pela N-desacetilação da quitina, quer seja por tratamento com bases fortes, quer seja por métodos microbiológicos (AZEVEDO et al., 2007 e CAMPANHA FILHO et al., 2007), resultando na estrutura β -(1 \rightarrow 4) - 2-acetoamido-2-desoxi-glicopirranose (Figura 3).

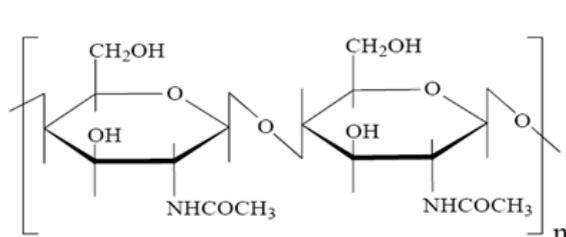


Figura 2- Estrutura química da quitina

Fonte: SANTOS (2003).

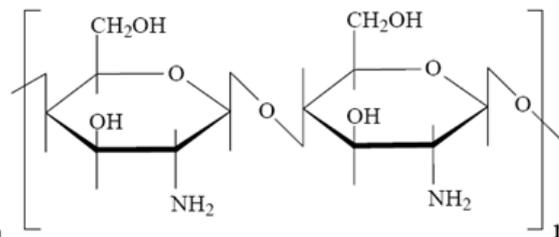


Figura 3- Estrutura química da quitosana

Fonte: SANTOS (2003).

As propriedades da quitosana, como pureza, viscosidade, grau de desacetilação, peso molecular e estrutura do polímero, dependem das fontes de matéria-prima e métodos de fabricação. Neste âmbito, é válido ressaltar que o polímero obtido deve ser caracterizado adequadamente, pois estas propriedades podem influenciar na biodegradabilidade do mesmo, principalmente na acessibilidade enzimática, influenciando na hidrólise do polissacarídeo (VEIGA, 2011).

A principal característica que pode afetar a propriedade da quitosana como sistemas de liberação de fármaco é o grau de desacetilação (SINHA, et al., 2004, MOORE & ROBERTS, 1980) uma vez que controla a fração de grupos amino livres que podem estar disponíveis para interagir com os grupos reativos dos fármacos em solução. A quitosana possui diferentes grupos funcionais, como hidroxilas e aminas, que podem sofrer reação com outros grupamentos químicos, aumentando sua eficiência e capacidade de adsorção e liberação de fármacos (RINALDO, 2006).

A utilização da quitosana como sistemas de liberação de fármacos surgiu desde a década de 1980 e representa biomateriais utilizados como agente facilitador na entrega de drogas sistêmicas e locais, capaz de proporcionar uma taxa de liberação controlada e prolongada da droga com o mínimo de efeito colateral (MOURA, 2012).

Uma ampla revisão das inúmeras possibilidades de aplicações da quitina e da quitosana foi apresentada recentemente (AZEVEDO, 2007). Foi destacada a versatilidade física que pode ser obtida a partir desses polímeros como a obtenção de fibras, filmes, géis, microesferas e membranas. Dentre esses inúmeros estudos,

destacam-se a liberação controlada de diclofenaco de sódio em microesferas de quitosana com diferentes agentes reticulantes (GONÇALVES et al., 2005); a liberação controlada de oxitetraciclina em matriz de alginato e quitosana (KLEINUBING et al., 2012); sistemas microparticulados e de filmes a base de quitosana e corante natural cúrcuma (PARIZE, 2009).

Microesferas de quitosana têm sido usadas como potencial carreador para liberação controlada de fármacos e macromoléculas, vetorização, aumento de biodisponibilidade de substâncias degradáveis e aumento da absorção de substâncias hidrofílicas através de camadas epiteliais (HUANG et al., 2003). Neste contexto, a quitosana vem sendo utilizada como excipiente para modificar a liberação de fármacos em formulações de administração oral, nasal, transdérmica e tópica e na obtenção de nanopartículas para a veiculação de proteínas, vacinas e DNA (SILVA et al., 2006]. Ainda, como sistemas de liberação de fármacos, as microesferas de quitosana, têm sido utilizadas com sucesso para muitos fármacos, como por exemplo, fosfato sódico de prednisolona, indometacina, oxitetraciclina, progesterona, amoxicilina, metronidazol, entre outros (ROSA & MATTÉ, 2013).

Um estudo realizado com insulina em microesferas de quitosana administrada por via oral mostrou um efeito antihiperlicêmico em ratos com diabetes induzida demonstrando desta forma o potencial destas partículas em aumentar a biodisponibilidade de substâncias degradáveis (JAMEELA & JAYAKRISHNAN, 1995)

A preparação de microesferas de quitosana reticuladas é uma estratégia para incrementar a capacidade de adsorção da quitosana, uma vez que as microesferas possuem uma área superficial cerca de 100 vezes maior do que a quitosana em flocos (BARROS et al., 2006, TORRES et al., 2005). A reticulação das cadeias de quitosana com o reagente bifuncional glutaraldeído (Figura 4), torna o polímero insolúvel em meio ácido e melhora a sua resistência à degradação química e biológica.

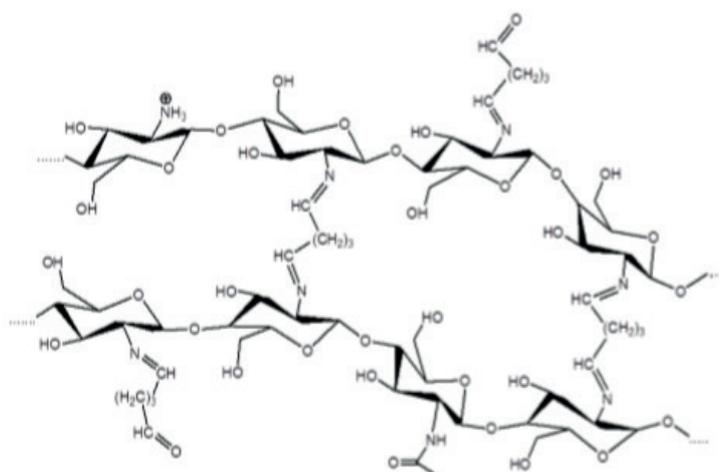


Figura 4 – Estrutura da quitosana reticulada com glutaraldeído

Fonte: LINS (2012)

Esta reticulação é feita através da **Base de Schiff**, um grupo funcional que contém um carbono ligado por meio de uma ligação dupla a um nitrogênio e este por sua vez a um grupo arila ou alquila, o que torna a Base de Schiff uma imina estável (GONSALVES et al., 2011).

Os fármacos utilizados neste trabalho foram os anti-inflamatórios não esteroidais aceclofenaco e naproxeno (Figura 5)

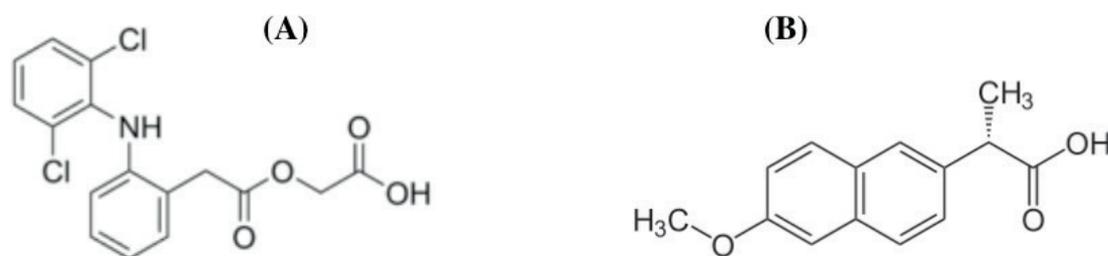


Figura 5- Estruturas químicas (A) Aceclofenaco e (B) naproxeno

O objetivo deste trabalho consistiu na preparação e caracterização de microesferas de quitosana (QUI) com e sem reticulação química por GA (QUI-GA) para posteriores estudos de encapsulação e liberação dos fármacos anti-inflamatórios não esteroidais naproxeno e aceclofenaco.

2 | METODOLOGIA

2.1 Desacetilação da Quitina

A reação de desacetilação foi realizada em meio alcalino com solução de hidróxido de sódio 50% (CAMPANA FILHO et al., 2007; DAMIAN et al., 2009). A quitosana comercial foi previamente dissolvida em ácido acético e adicionada vagarosamente na solução de hidróxido de sódio, para obtenção de uma suspensão finamente dividida, segundo a reação mostrada na Figura 6.

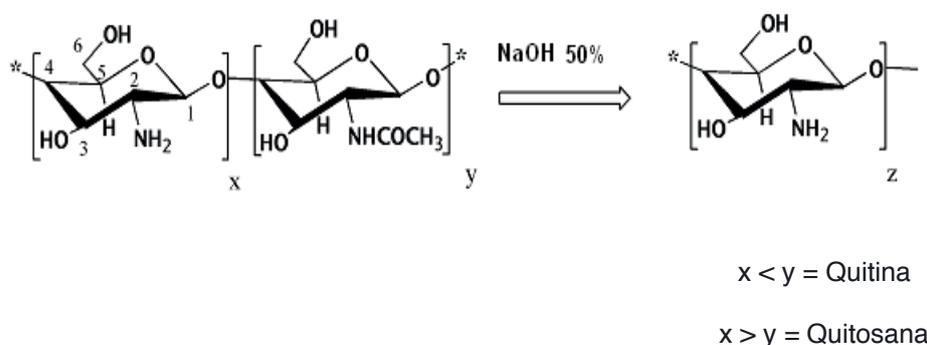


Figura 6- Esquema da desacetilação da quitina para formação de quitosana

Fonte: (Adaptado de AIROLDI., 2008).

2.2 Caracterização da Quitosana

2.2.1 Grau de desacetilação da quitosana

O grau de desacetilação da quitosana foi estimado a partir de titulação potenciométrica. O método potenciométrico foi publicado por Broussignac (1968) e Muzzarelli (1990). Para o procedimento, aproximadamente 0,5g de quitosana foi dissolvido em 30mL de HCl 0,1M à temperatura ambiente. A partir da titulação desta solução com uma solução de hidróxido de sódio 0,1M previamente padronizada, a derivada primeira da curva de pH em função do volume de base fornece dois pontos de inflexão que permitem determinar o volume de hidróxido de sódio necessário para desprotonação dos grupos amino da quitosana (Figura 8). O grau de desacetilação foi determinado a partir da relação abaixo (BISKUP et al., 2012).

$$D = \frac{N_{\text{NaOH}} \times (V2 - V1) \times 161}{M} \times 100 \quad \text{Equação 1}$$

Onde:

N_{NaOH} : Concentração de NaOH (mol/L)

$V1$: Volume em litros de NaOH para neutralizar o excesso de HCl.

$V2$: Volume em litros de NaOH usados para neutralizar a amostra de quitosana protonada.

M : Massa da amostra (g).

161 : Massa molar do monômero ($C_6H_{11}O_4N$)

2.2.2 Espectroscopia de infravermelho

Para a obtenção do espectro de infravermelho da quitosana, foi preparada uma pastilha com 120mg de KBr e 40 mg de quitosana previamente seca em estufa a 80°C por 12 horas. A amostra foi analisada na região entre 400-4000 cm^{-1} . (espectrofotômetro FTIR, Série 4000-JASCO). O espectro de infravermelho foi comparado com o espectro de uma amostra padrão de quitosana.

2.3 Preparação de microesferas de quitosana (QUI)

A obtenção das microesferas foi feita por um sistema de gotejamento. Esse sistema foi montado com base em outros sistemas já descritos na literatura, porém com algumas adaptações (DIAS et al., 2008).

Inicialmente preparou-se uma solução de quitosana usando 4,0 g de quitosana dissolvida em 100 mL de CH_3COOH 2%. Em seguida, essa solução foi resfriada e com o auxílio de uma bomba peristáltica gotejou-se em uma solução de NaOH 2 mol.L^{-1} mantida sob leve agitação. As microesferas obtidas foram lavadas com água destilada até pH 7,0.

2.3.1 Tratamento das microesferas de QUI com GA

As microesferas obtidas foram colocadas em contato com uma solução de GA 2,5 % (m/v) para a reticulação, a mistura foi mantida sob agitação e a temperatura ambiente. Após 24h, as microesferas foram lavadas com água deionizada para retirar o excesso do agente reticulante. A secagem das microesferas foi feita em dessecador contendo sílica. As microesferas foram então separadas em: (a) microesferas de quitosana (QUI) (b) microesferas de quitosana reticuladas com GA (QUI-GA).

2.3.2 Caracterização das Microesferas

2.3.2.1 Microscopia eletrônica de Varredura (MEV)

A observação da superfície das microesferas de QUI e QUI-GA após secagem foi realizada utilizando um microscópio eletrônico de Varredura-JSM-610LV. As amostras recobertas com carbono em um metalizador Bal-Tec SCD-050.

2.3.2.2 Microscopia Óptica

Os diâmetros das microesferas foram medidos utilizando uma câmera digital com micrômetro Olympus SC30 acoplado ao fotomicroscópio Óptico Olympus CX-41.

2.3.2.3 Determinação da densidade aparente das microesferas

Foi medido 0,5mL de microesferas foram colocadas em cadinho de porcelana e dessecados a 105°C por 24 h. Em seguida, as microesferas foram resfriadas em dessecador e pesadas. O procedimento foi realizado em triplicata

2.3.2.4 Teste de Solubilidade microesferas de QUI e QUI-GA

Para realização destes testes as microesferas de QUI e QUI-GA foram secas a 85°C por 24h e mantidas em dessecador. Aproximadamente 40 mg de microesferas foram tratadas com solução de ácido acético 1mol/L por 24h, filtradas, lavadas com água destilada, secas a 85°C por 24h e finalmente pesadas. O procedimento foi feito em triplicata.

2.3.2.5. Espectroscopia de infravermelho

Os espectros de infravermelho das microesferas de quitosana foram obtidos como descrito anteriormente para a quitosana pura.

2.3.3 Encapsulação dos Fármacos

Para a encapsulação, foram feitas soluções dos fármacos, aceclofenaco em

etanol pH 6,0 e naproxeno em tampão fosfato salino (PBS) pH 7,4 e em água pH 5,7. Posteriormente essas soluções foram adicionadas nas microesferas de QUI e QUI-GA. Após intervalos de tempo de 1 a 72h sob agitação em banho ultrassônico a 37°C, as microesferas foram centrifugadas, e o fármaco quantificando por método indireto (ATCHE, 2000) no sobrenadante a partir de leituras em UV-Vis em comprimento de ondas que variaram entre 250 e 360 nm.

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Caracterização da quitosana

3.1.1 Grau de desacetilação da quitosana

A titulação foi realizada em presença de um excesso de HCl. De acordo com a Figura 7, podem ser identificadas três regiões no gráfico de pH em função do volume de base. A primeira região corresponde ao volume de hidróxido de sódio necessário para a neutralização do ácido em excesso. A segunda região corresponde à neutralização dos prótons dos grupos amino da quitosana. A terceira região corresponde ao volume de base em excesso (região 3 da Figura 7). Com esses dados foi possível obter o gráfico da primeira derivada pH/V no qual é possível a identificação de dois picos que correspondem aos dois pontos de inflexão. Pela diferença desses pontos obteve-se o volume de base necessário para neutralizar os grupos amino passíveis de protonação cujo valor foi utilizado para calcular o GD. O resultado obtido foi 83,1% de desacetilação da quitosana. Esse GD maior que 50% indica que a desacetilação da quitosana comercial foi eficiente, ou seja, houve uma substituição relevante dos grupos $-\text{COCH}_3$ pelo $-\text{H}$ (Figura 6)

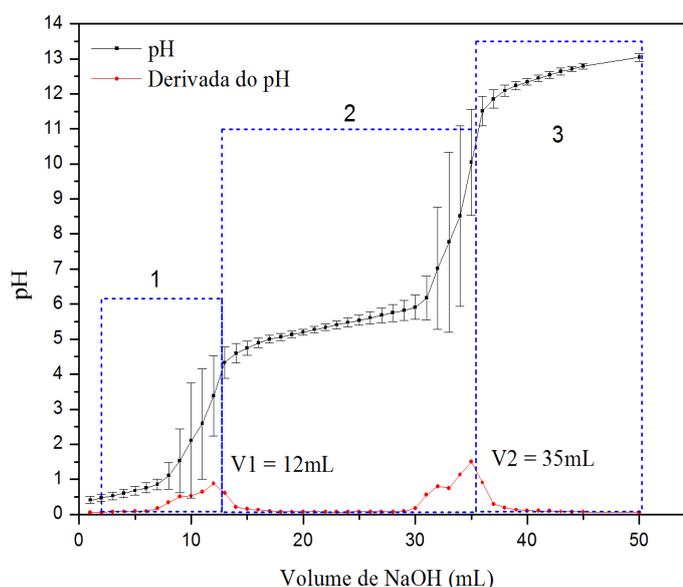


Figura 7- Curva de titulação potenciométrica da quitosana desacetilada, onde 1, 2 e 3 referem-se à primeira, segunda e terceira região respectivamente

3.1.2 Espectroscopia de infravermelho

O espectro de infravermelho da quitosana (Figura 8) apresentou as seguintes bandas características: estiramento axial de -OH entre 3417 cm^{-1} , (esta banda se encontra sobreposta a banda de estiramento N-H), deformação axial do C=O do grupo amida por volta de $1659,45\text{ cm}^{-1}$, deformação angular de N-H por volta de $1555,31\text{ cm}^{-1}$, deformação angular do -CN de amida por volta de $1537,95\text{ cm}^{-1}$, deformações angulares de CH_3 por volta de $1386,68\text{ cm}^{-1}$ e bandas características de polissacarídeos entre $900\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$. Essas bandas são muito semelhantes às encontradas na literatura (SANTOS, et al 2003)

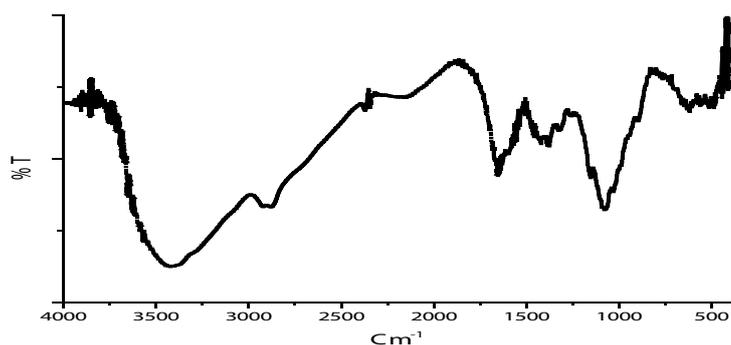


Figura 8- Espectro de Infravermelho da Quitosana

3.2 Caracterização das microesferas de QUI e QUI-GA

As microesferas obtidas a partir do sistema de gotejamento foram caracterizadas por:

3.2.1 Microscopia eletrônica de Varredura (MEV)

As micrografias de microscopia eletrônica de varredura da microesfera de quitosana estão mostradas na Figura 9. As imagens mostraram que a quitosana apresentou morfologia de microesferas, porém não estavam homogêneas e nem uniformes com diâmetro que variaram entre $50\text{ a }200\mu\text{m}$.

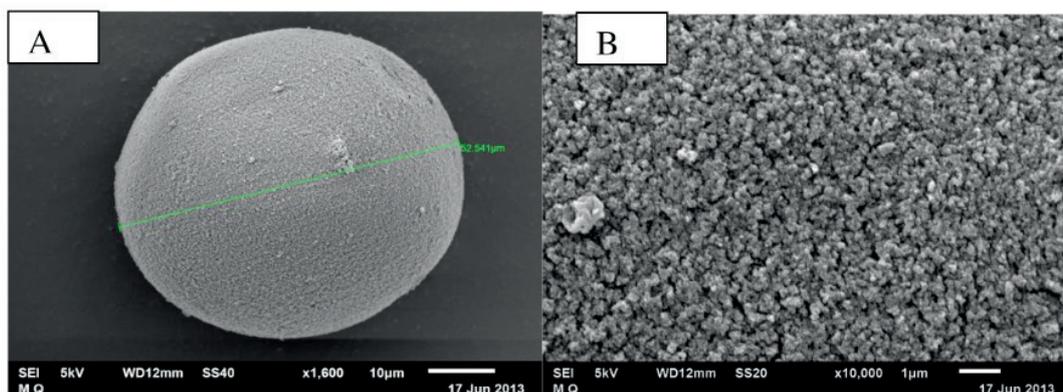


Figura 9 - Imagens das microesferas de quitosana obtidas por microscopia eletrônica de varredura.

Por comparação com imagens de microesferas de quitosana encontradas na literatura, nota-se que as imagens obtidas neste trabalho são semelhantes para este tipo de material, portanto, mesmo com essas variações no tamanho e na morfologia, pode se comprovar o sucesso desse sistema de baixo-custo para a obtenção de microesferas de quitosana. As microesferas apresentaram morfologias típicas de materiais microporosos. Em relação à porosidade externa das microesferas de quitosana, observou-se que os poros são bastante irregulares (Figura 9), não sendo possível estimar um tamanho médio para os poros das microesferas de quitosana.

3.2.2 Microscopia Óptica

A Figura 10 apresenta uma microfotografia na qual se observa os tamanhos e as formas de algumas microesferas de QUI (a e b) e QUI-GA (c e d). Nota-se que parte do material seco não é perfeitamente esférico, apresentando formatos ovais e/ou bastante irregulares, porém mantendo as características de microesferas. Aparentemente as microesferas tratadas com GA (Figura 10c e 10d) mostraram um aumento na rugosidade da superfície em relação às microesferas de quitosana. Porém não houve mudanças significativas na superfície das microesferas reticuladas.



Figura 10- Imagens das microesferas de quitosana obtidas por microscopia óptica. (a) e (b) microesferas de Quitosana e (c) e (d) microesferas tratadas com GA

3.2.3 Teste de solubilidade das microesferas

Para verificar a eficiência da reticulação, as microesferas QUI e QUI-GA foram submetidas a um teste de solubilidade como descrito no procedimento 2.3.2.4. As tabelas 1 e 2 mostram os resultados obtidos para estes testes respectivamente.

Comparando as tabelas 1 e 2 nota-se que as microesferas QUI-GA tiveram uma perda de massa de 45,8 %, que é bem menor do que a perda de massa das microesferas QUI, que foi de 100 %. Isso indica que a reticulação foi eficiente, pois as microesferas apresentaram uma boa resistência ao pH ácido. Ao usar microesferas de quitosana como sistemas de liberação de fármacos, deve-se pensar na biodegradabilidade destas microesferas que é controlada pelo o grau de reticulação.

Amostra	Massa inicial da amostra (g)	Massa recuperada (g)	Perda de massa (g)	Perda de massa (%)
1	0,0400	0,0	0,0400	100
2	0,0405	0,0	0,0405	100
3	0,0403	0,0	0,0403	100
Média	0,0402	0,0	0,0402	100

Tabela 1: solubilidade das microesferas de QUI

Amostra	Massa inicial da amostra (g)	Massa recuperada (g)	Perda de massa (g)	Perda de massa (%)
1	0,0400	0,0215	0,0185	46,3
2	0,0404	0,0220	0,0184	45,5
3	0,0400	0,0217	0,0183	45,7
Média	0,0401	0,0217	0,0184	45,8

Tabela 2: solubilidade das microesferas de QUI-GA

3.2.4 Densidade aparente das microesferas

Os resultados obtidos das densidades das microesferas de QUI e QUI-GA estão mostrados nas tabelas 3 e 4 respectivamente. Conforme o esperado, as microesferas QUI-GA apresentaram densidades ligeiramente maiores que as microesferas de QUI sem tratamento com GA.

Amostra	Volume da amostra (mL)	Massa da amostra (g)	Densidade (g/mL)
1	0,5	0,2948	0,5890
2	0,5	0,3063	0,6130
3	0,5	0,3063	0,6113
Média	0,5	0,3025	0,6005

Tabela 3: Densidade das microesferas de QUI

Amostra	Volume da amostra (mL)	Massa da amostra (g)	Densidade (g/mL)
1	0,5	0,3159	0,632
2	0,5	0,3254	0,651
3	0,5	0,3288	0,658
Média	0,5	0,3234	0,647

Tabela 4: Densidade das microesferas QUI-GA

3.3 Encapsulação dos fármacos

3.3.1 Encapsulação dos Naproxeno em QUI e QUI-GA

Não foi possível quantificar a quantidade do fármaco que foi encapsulado, pois as análises no UV-Vis mostraram anomalias nos espectros, um aumento nas absorbâncias e conseqüentemente nas respectivas quantidades dos fármacos. Uma vez que se o fármaco da solução tivesse incorporado nas microesferas haveria uma diminuição das absorbâncias no sobrenadante, mas o que ocorreu foi o inverso. A Figura 11.1a mostra os espectros do naproxeno (NPX) em PBS nas microesferas. Na tentativa de explicar o que estava acontecendo, foi feito um experimento paralelo com as microesferas em PBS sem o naproxeno (QUI) (Figura 11.1b).

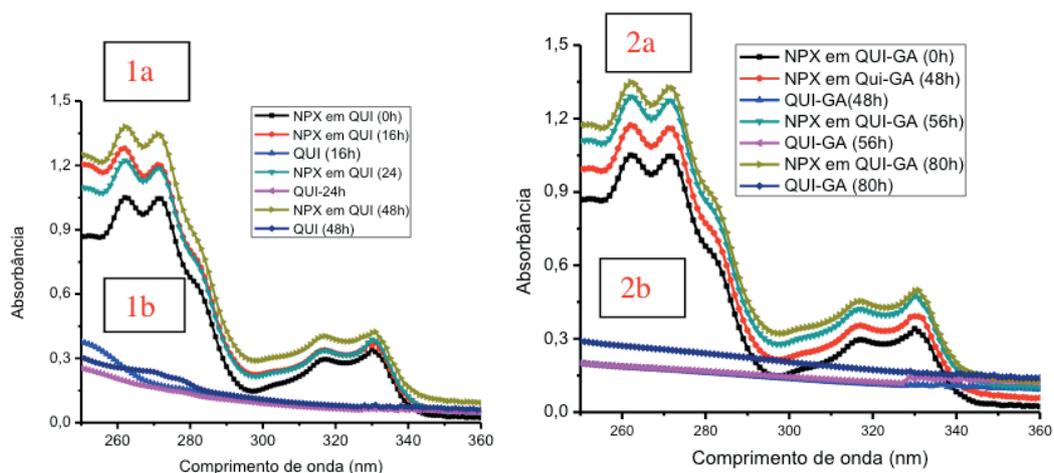


Figura 11- (1a) Espectros do NPX em PBS em QUI. (1b) Espectros das microesferas sem o fármaco (QUI) (2a) Espectros do NPX em PBS em QUI-GA (2b) Espectros das microesferas sem o fármaco (QUI-GA)

Os espectros das microesferas sem o fármaco mostraram um ligeiro aumento nas absorbâncias, o que causou estranheza, pois análises de soluções de quitosana em UV-Vis mostraram que ela absorve ligeiramente em comprimentos de onda de 199,0 nm (LIU et al.,2006) Este aumento nos valores das absorbâncias, quando as microesferas permanecem por períodos de tempos maiores nas soluções dos fármacos e sem o fármaco, ou seja, somente em PBS pode estar relacionado com a diminuição da estabilidade dessas microesferas, não sendo possível de quantificar

pela técnica do UV-Vis. Um comportamento similar aconteceu com as microesferas tratadas com GA (Figura 11.2a e 11.2b). As Figuras 12a e 12b é o resultado da diminuição das absorbâncias das soluções das microesferas com o fármaco e sem o fármaco em PBS, mostrando que apesar desse procedimento ainda não foi possível quantificar o fármaco evidenciado que um estudo detalhado da estabilidade das microesferas nas soluções estudadas deverá ser feito com o intuito de otimizar o experimento de encapsulação e conseqüentemente da liberação.

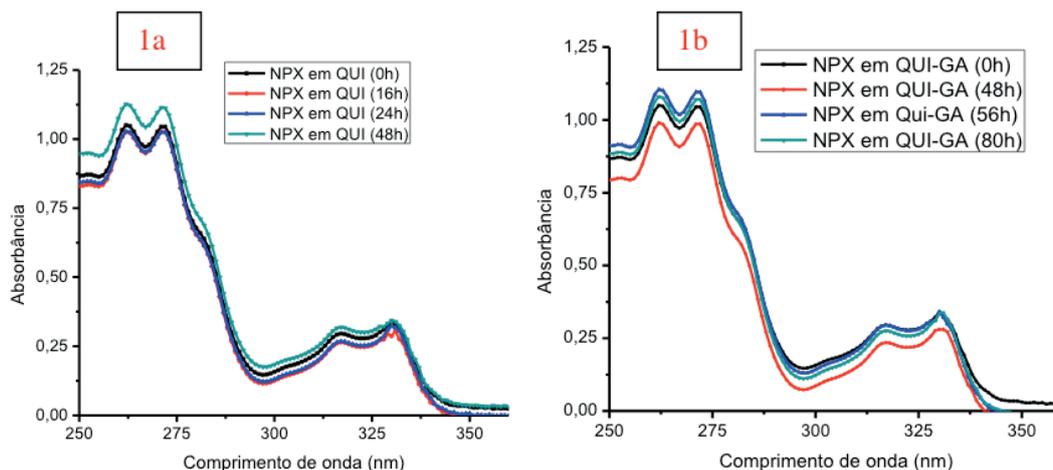


Figura 12- **(1a)** Espectros do NPX em PBS em QUI. **(1b)** Espectros do NPX em PBS em QUI-GA

Foi feita uma nova tentativa de encapsular o NPX nas microesferas, imaginando que o aumento das absorbâncias e a provável instabilidade das microesferas com o passar do tempo poderia estar relacionado com o pH, pensou-se que no pH 7,4, a amostra poderia estar degradando e provavelmente causando um espalhamento das partículas e com isso causando variações nas absorbâncias e conseqüentemente impedindo de observar se o fármaco foi incorporado e se foi, de quantificá-lo. Foi feita a encapsulação do NPX em água pH 5,5 como mostrado na Figura 13 e, novamente os resultados se repetiram.

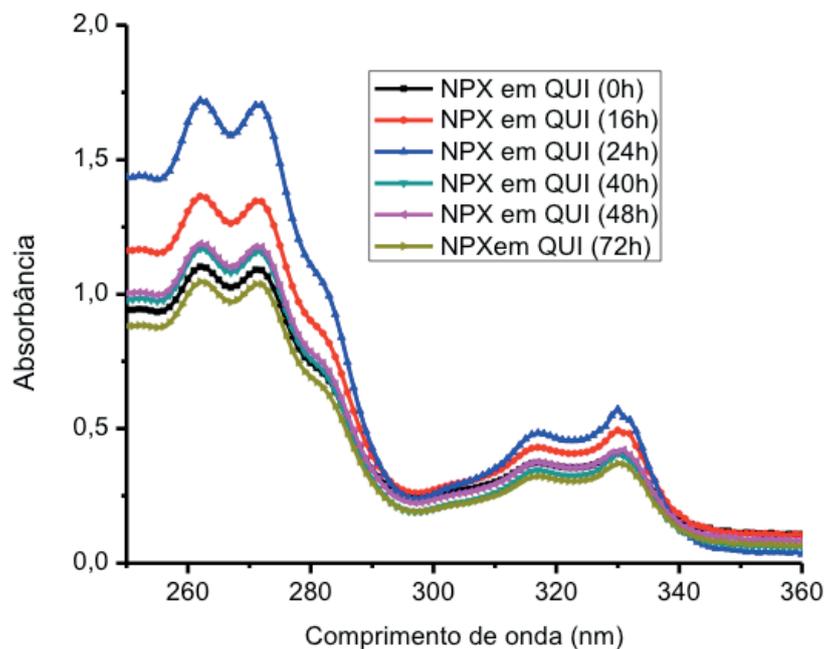


Figura 13- Espectros do NPX em Água em QUI.

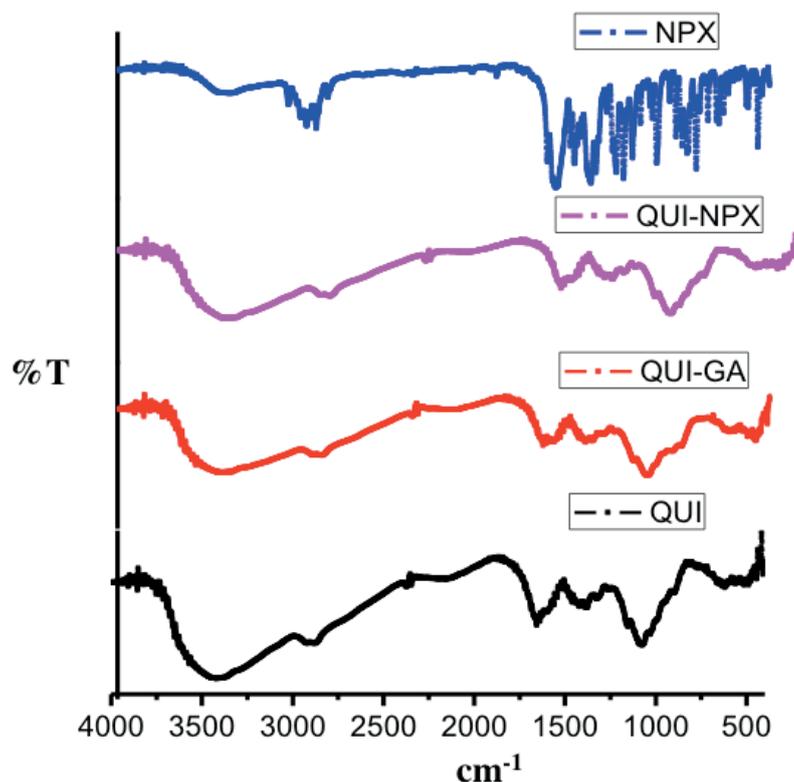


Figura 14- Espectros do NPX em Água em QUI.

Com o objetivo de mostrar que o naproxeno havia sido encapsulado nas microesferas foi feito os espectros das microesferas que havia submetido ao procedimento de encapsulação. O espectro das microesferas de quitosana e naproxeno (QUI-NPX) (Figura 14) não mostrou nenhuma banda que identificasse a presença do mesmo. O espectro das microesferas tratadas com glutaraldeído

(QUI-GA) também não mostrou um aumento da banda em 1651 cm^{-1} sugerindo um aumento dos grupos amidas evidenciando a reação de reticulação.

3.3.2 Encapsulação do Aceclofenaco em QUI e QUI-GA

Para encapsulação do fármaco Aceclofenaco foi feita uma solução em etanol pH 6,0 e adicionou em 50 mg de microesferas de QUI e QUI-GA. As Figuras 15 (A) e (B) mostram que resultados semelhantes à encapsulação do naproxeno foram obtidos, ou seja, mostrou um aumento nas absorbâncias e a impossibilidade de encapsulação do fármaco.

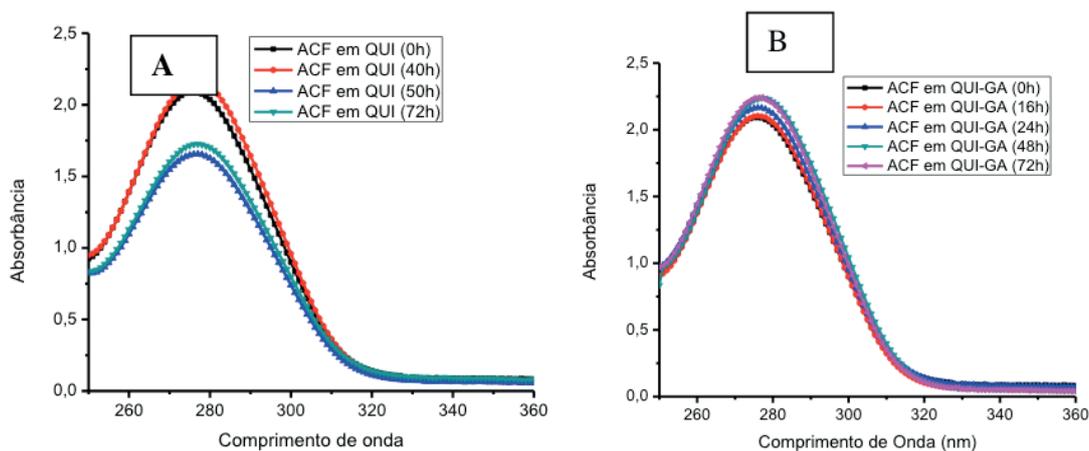


Figura 15- Espectros do UV-Vis do aceclofenaco em microesferas de Quitosana (A) QUI (B) QUI-GA

4 | CONCLUSÃO

- Foi possível obter as microesferas de QUI e QUI-GA e caracterizá-las por diversas técnicas. Ambas apresentaram boas características, ou seja, apresentaram alta porosidade, diâmetros em escala micrométrica, boa resistência na presença de pH ácido.

- Não foi possível evidenciar que os fármacos estudados, naproxeno e aceclofenaco em diversas condições experimentais foram encapsulados nas microesferas de QUI e QUI-GA.

- A impossibilidade de averiguar a encapsulação e conseqüentemente a quantificação dos fármacos pode estar relacionada com a diminuição da estabilidade das microesferas e provável espalhamento das partículas.

- Estudos detalhados da estabilidade das microesferas serão realizados para otimizar o experimento e nova tentativa de encapsulação desses fármacos será realizada.

REFERÊNCIAS

- ATCHE, J.; LARANJEIRA, M, C. M.; FÁVERE, V. T.; KIMURA, I. Y.; PEDROSA, R. C. Liberação controlada da eosina impregnada em microesferas de copolímero de quitosana e poli (ácido acrílico). **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 10, nº 3, p. 116-121, 2000.
- AZEVEDO, V. V. C.; CHAVES S. A.; BEZERRA, D. C.; LIA FOOK M. V.; COSTA, A. C. F. Quitina e Quitosana: aplicações como biomateriais. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v.2, p.27-34,2007
- BAKER, R. **Controlled release of biologically active agents**. New York: Willey-Interscience, 1987, 279p.
- BARROS, F. C. F.; CAVALCANTE, R.N.; CARVALHO, T. V.; DIAS, F. S.; QUEIROZ, D. C.; VASCONCELLOS, L. C. G.; NASCIMENTO, R. F. Produção e caracterização de esferas de quitosana modificada quimicamente. **Rev. Iberoamericana de Polímeros**, v. 7, p. 232 – 246, 2006
- BISKUP, R. C.; JAROSIŃSKA, D.; ROKITA, B.; ULAŃSKI, P.; ROSIAK, J. Determination of degree of deacetylation of chitosan - comparison of methods, **Progress on Chemistry and Application of Chitin and Its ...**, v. XVII, p. 5-20, 2012
- BROUSSIGNAC P. **Chimie et Industrie- Genie Chimique**. v. 99, p.124, 1968
- CAMPANA FILHO et al. **Extração, estrutura e propriedades de α e β -quitina**. Química Nova, v. 3, n. 3, p. 644-650, 2007.
- DAMIAN, C.; BEIRÃO, L. H.; FRANCISCO, A.; ESPÍRITO SANTO, M. L. P.; TEIXEIRA, E. Quitosana: um amino polissacarídeo com características funcionais. IN: **Alim. Nutr.** Araraquara, v. 16, n. 2, p. 195-205, 2005
- GONÇALVES, V.L., LARANJEIRA, M. C. M., FÁVERE, V. T. Effect of Crosslinking Agentes on Chitosan Microspheres in Controlled Release of Diclofenac Sodium. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, V.15, p. 6-12, 2005
- GONSALVES, A. A.; ARAÚJO, C. R. M.; SOARES, N. A.; GOULART, M. O. F.; ABREU, F. C. Diferentes estratégias para a reticulação de quitosana. **Quim. Nova**, v. 34, p. 1215-1223, 2011
- GRUND. S.; BAUER, M.; FISCHER, D. Polymers in drug delivery-State of the art and future trends. **Advanced Engineering Materials**, v.3, p.61-87, 2011.
- HUANG, Y.C., CHIANG, C.H., YEH, M.K. Optimizing formulation factors in preparing chitosan microparticles by spray-drying method. **Journal of Microencapsulation**, v. 20. n. 2, p. 247 – 260, 2003 b.
- JAMEELA, S.R., JAYAKRISHNAN, A; Glutaraldehyde cross-linked chitosan microspheres as a long acting biodegradable drug delivery vehicle: studies on the I vitro release of mitoxantrone and in vivo degradation of microspheres in rat muscle. **Biomaterials**, Vol 16, p. 769-775, 1995
- KLEINUBING, S.; A., SERAPHIM, D. C.; MEI, L. H. I.. **Desenvolvimento de um sistema de liberação controlada de oxitetraciclina microparticulada em matriz de alginato e quitosana**. Anais do Congresso Latino Americano de Órgãos Artificiais e Biomateriais (COLAOB). p1-10. 2012
- LARANJEIRA, M.C.M; FÁVERE, V.T. **Quitosana: biopolímero funcional com potencial industrial biomédico**. Química Nova. v.32 n. 3. São Paulo, 2009.
- LIMA, R.S.C. **Desenvolvimento de Sistemas de Liberação Controlada de Fármacos: Quitosana/Insulina**. Tese (Doutorado em Engenharia de Processos). Universidade Federal de Campina Grande, 2010, 112 p

LINS, L.C.V. Micropartículas compostas de PHB/cetoprofeno recobertas com quitosana reticulada. Tese de doutorado, 2012

LIU, D.; WEY, Y.; YAO, P.; JIANG, L. Determination of the degree of acetylation of chitosan by UV-spectrofotometry using dual standardas. **Carbohydrate Research**, v.341, p.782-785.2006

MOORE, G. K.; ROBERTS, G. A. F. Determination of degree of N-acetylation of chitosan **International Journal Biology Macromolecules**, v. 2, p. 115- 116, 1980

MOURA, M. J. Aplicações do quitosano em libertação controlada de fármacos: algumas considerações. **Enciclopédia biosfera, Centro Científico Conhecer**, V.8, p. 1489-1509, 2012

MUZZARELLI, R.A.A. "**Chitin**". Ed. Pergamon Press, England, (1978). MATHUR, N.K.; NARANG, C.K. "**Chitin and Chitosan**", J. Chem. Educ. v. 67, p. 938 (1990).

PARIZE, A.L. Desenvolvimento de sistemas particulados e de filmes de a base quitosana e corante cúrcuma. Tese de Doutorado. Florianópolis. 2009.

PRADO, A. G.S.; PESCARA, I. C.; ALBUQUERQUE, R. D. A.; HONORAT, F. N. E.; ALMEIDA, C. M.; sistema de baixo custo para a produção de microesferas de quitosana. **Revista Analytica** • N°44. p.62-66. 2010•

RINAUDO, M. Chitin and chitosan: properties and applications. **Progress in Polymer Science**. v.31, p. 603-632, 2006

ROSA, S.; MATTÉ, G. M., A tecnologia da microencapsulação através das microesferas de quitosana. **Revista Iberoamericana de Polímero**. v.14 n.5, p. 206 a 218, 2013.

SANTOS, J.E.; SOARES, J.P.; DOCKAL, E.R.; CAMPANA, S.P.; CAVALHEIRO, E.T. Caracterização de quitosanas comerciais de diferentes origens. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, vol. 13, p. 242, 2003.

SILVA, H. S. R.C.; SANTOS, K. S. C. R.; FERREIRA, E. I. Quitosana: Derivados hidrossolúveis, aplicações farmacêuticas e avanços. **Quim Nova**, v. 29, n 4, p. 776-785, 2006.

SINHA, V.R., SINGLA, A.K., WADHAWAN, S., KAUSHIK, R., KUMRIA, R; Chitosan microspheres as a potential carrier for drugs, **International Journal of Pharmaceutics**, Vol. 274, p. 1-33, 2004

STEVENSON, W.T.K.E.; SEFON, M.V. Recent developments in polymer-based controlled-release technology for therapeutic purposes. **TRIP**, v.2, n.3, p.104-106, 1996.

TORRES, M. A.; VIEIRA, R. S.; BEPPU, M. M.; SANTANA, C. C. Microesferas de quitosana modificadas quimicamente. In: **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, vol. 15, n° 4, p. 306-312, 2005.

THACHARODI, D.; RAO, K.P. Rate-controlling biopolymer membranes as transdermal delivery systems for nifedipine: development and in vitro evaluations. **Biomaterials** v.17, p.1307-11 (1996)

VEIGA, S. C. P. **Estudos físico-químicos de N-acetilação de quitosanas em meio homogêneo**. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade de São Paulo-Campus São Carlos. 103p.2011

PROSPECÇÃO TECNOLÓGICA DE BIOCOMPÓSITOS À BASE DE QUITOSANA E HIDROXIAPATITA PARA APLICAÇÕES NA ENGENHARIA TECIDUAL ÓSSEA

Data de aceite: 05/12/2019

Adonias Almeida Carvalho

Instituto Federal do Piauí – IFPI (Campus Piripiri)
Piripiri – Piauí

Ricardo Barbosa de Sousa

Instituto Federal do Tocantins – IFTO (Campus Araguaína)
Araguaína – Tocantins

Jean Claudio Santos Costa

Universidade Federal do Piauí – UFPI
Teresina – Piauí

Mariana Helena Chaves

Laboratório de Produtos Naturais
Universidade Federal do Piauí – UFPI
Teresina – Piauí

Edson Cavalcanti da Silva Filho

Laboratório Interdisciplinar de Materiais Avançados
Universidade Federal do Piauí – UFPI
Teresina – Piauí

RESUMO: Os biocompósitos são uma classe de materiais estruturais oriundos da combinação de dois ou mais materiais componentes, visando aperfeiçoar suas propriedades, tal como a combinação da quitosana com a hidroxiapatita. Foram realizadas buscas por depósitos de patentes nas bases *European Patent Office* (EPO), *United States Patent and*

Trademark Office (USPTO) e Instituto Nacional de Propriedade Industrial do Brasil (INPI) e de artigos na *Web of Science*, com coleta de dados no mês de outubro de 2019. A China foi o país que mais publicou artigos científicos e mais depositou patentes. O depósito de patentes se destacou a partir de 2007 e as publicações de artigos a partir de 2009. A área de Ciência de Materiais se destacou com artigos publicados sobre o tema. A classificação de patente mais abundante foi à classe A61 relacionada a finalidades médicas, odontológicas ou higiênicas).

PALAVRAS-CHAVE: Biocompósito. Hidroxiapatita. Quitosana.

TECHNOLOGICAL PROSPECTION CHITOSAN AND HYDROXYAPATITE-BASED BIOCOMPOSITES FOR BONE TISSUE ENGINEERING PURPOSES

ABSTRACT: Biocomposites are a class of structural materials derived from the combination of two or more component materials, aiming to perfect the properties, such as by combining chitosan to hydroxyapatite. Researches were made for patent deposits at the European Patent Office (EPO), United States Patent and Trademark Office (USPTO) and National Institute of Industrial Property of Brazil (INPI) and articles in the Web of Science, with data

collection in the month of October of 2019. China was the country that most published scientific articles and more deposited patents. The patent filing stood out from 2007 and the publications of articles from 2009. Materials Science area stood out with published articles on the subject. The most abundant patent classification was Class A61 related to medical, dental or hygienic purposes.

KEYWORDS: Biocomposite. Hydroxyapatite. Chitosan.

1 | INTRODUÇÃO

A engenharia de tecidos aplicada à substituição e/ou regeneração óssea tem se revelado uma área promissora como alternativa para contornar limitações de terapias convencionais, a fim de solucionar problemas relacionados à maior incidência de doenças que causam perda de massa óssea, como infecções, tumores e traumas, à escassez de doadores e possibilidade de rejeição no uso clínico de enxertos ósseos (FRAGAL et al., 2016; RIBEIRO et al., 2015). Associando-se princípios da engenharia e biologia, com o intuito de recriar ou reparar tecidos danificados, a demanda pelo desenvolvimento de uma variedade de biomateriais, naturais e sintéticos, ativos funcionalmente, tem sido crescente. A escolha de um polímero com propriedades físico-químicas e biocompatibilidade adequadas é uma etapa crítica para aplicações na engenharia de tecidos (RAINA et al., 2016).

Entre estes polímeros, tem se dado atenção a polímeros naturais, tais como a quitosana, [β -(1-4)-2-amino-2-desoxi-D-glicose], que é um polissacarídeo catiônico obtido pela desacetilação de unidades monoméricas da quitina (N-acetil-D-glucosamina), a qual é um dos polissacarídeos mais abundantes encontrados na natureza. A quitina é encontrada no exoesqueleto de crustáceos, em especial artrópodes marinhos como camarão, lagosta e caranguejos, além de várias espécies de insetos, sendo, portanto, considerada um produto oriundo de fontes renováveis (JEONG et al., 2017; CAZÓN et al., 2017).

Nas últimas décadas, a quitosana tem sido amplamente investigada e utilizada por suas aplicações clínicas e biomédicas associadas à sua biodegradabilidade, biocompatibilidade, biofuncionalidade e não-toxicidade. É amplamente empregada na fabricação de curativos, como agente hemostático, em sistemas para liberação controlada de fármacos, como agente antimicrobiano, potencial conservante de alimentos e na engenharia de tecidos (RADHAKUMARY; ANTONY; SREENIVASAN, 2011).

Embora apresente todas as vantagens, anteriormente mencionadas a quitosana não possui resistência mecânica adequada para aplicações na engenharia tecidual óssea, sendo, portanto, promissora sua combinação com biocerâmicas como a hidroxiapatita. A hidroxiapatita, $[\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2]$, é um material bioativo

popular utilizado no tratamento de danos e defeitos ósseos. É uma biocerâmica biocompatível, biodegradável, não-tóxica e que estimula o crescimento ósseo, em especial por osteocondução, contribuindo para a otimização da fixação de implantes. Possui similaridade à apatita biológica presente em ossos e dentes, podendo ser natural ou sintética, esta última sendo sintetizada na razão Ca/P = 1,67, que favorece os mecanismos de crescimento ósseo. Uma grande vantagem da utilização de hidroxiapatita na engenharia do tecido ósseo é que além de biocompatibilidade com os tecidos duros, como o tecido ósseo, há biocompatibilidade com tecidos moles como a gengiva, pele e músculos (IBRAHIM et al., 2017; RIBEIRO et al., 2015). Além da sua utilização na engenharia do tecido ósseo, a hidroxiapatita e outros fosfatos de cálcio tem utilização vasta no revestimento de próteses e como cimentos em procedimentos de restauração dentária (SANTOS; OSAJIMA; SILVA FILHO, 2016).

Os compósitos constituem uma categoria de materiais estruturais que envolvem a combinação de dois ou mais materiais componentes, objetivando aperfeiçoar as propriedades físico-químicas, estruturais e funcionais do material resultante (SHACKELFORD, 2008). Associando materiais poliméricos naturais, como a quitosana, à hidroxiapatita, é possível obter biocompósitos que forneçam suporte físico, porosidade adequada e propriedades mecânicas ajustáveis para crescimento e proliferação celulares, o que consiste em um elemento básico da engenharia de tecidos. Diversos trabalhos na literatura, descrevem o desenvolvimento destes biocompósitos, em especial, para aplicações em engenharia tecidual óssea (YAO et al., 2016; SARTORI et al., 2017; LI et al., 2017).

Este trabalho tem como objetivos principais realizar a busca de anterioridade em bases de dados de patentes e artigos científicos das aplicações de biocompósitos à base de quitosana e hidroxiapatita em engenharia do tecido ósseo.

2 | METODOLOGIA

Neste trabalho, foi realizada uma prospecção com base em patentes e artigos científicos do estado da técnica da utilização de compósitos à base de quitosana e hidroxiapatita com potencial clínico para regeneração óssea. As buscas de patentes foram realizadas nas bases gratuitas INPI (Instituto Nacional de Propriedade Industrial, base brasileira), EPO (*European Patent Office*, escritório europeu) e USPTO (*United States Patent Trademark Office*, base norte-americana). A busca por artigos científicos foi realizada na *Web of Science*, considerados válidos artigos publicados entre 2009 e 2019. A pesquisa foi feita empregado as palavras-chave no campo “Resumo/Abstract” “quitosana”, “hidroxiapatita”, “quitosana e hidroxiapatita”, “osteoindução”, “oss*” e os equivalentes em língua inglesa, em outubro de 2019.

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Métodos de síntese de compósitos de quitosana/hidroxiapatita

São descritos na literatura diversos métodos para síntese de hidroxiapatita e fabricação de compósitos de quitosana/hidroxiapatita. A princípio, é necessário considerar a forma em que se almeja obter o compósito final, tais como *scaffolds* (suportes porosos estruturais), discos, filmes, hidrogéis, pós, entre outros. Normalmente, a potencial aplicação a que se destina o material compósito norteará a forma e, também o método de síntese escolhido. Nos compósitos de quitosana/hidroxiapatita, a quitosana, que corresponde à matriz, possui diversos usos desde excipientes farmacêuticos até aplicações em engenharia de tecidos. Entretanto, a flexibilidade deste biopolímero limita suas aplicações, uma vez que isoladamente não suporta cargas de forma similar ao osso natural, de modo que a hidroxiapatita, a carga do compósito, além de similaridade à porção mineral dos ossos, contribui com resistência e dureza, além de ser bioativo e favorecer a osteocondução, no caso de aplicações em engenharia do tecido ósseo (KOHR; LIMA, 2003; RESWAN et al., 2006). Dentre os métodos de preparação destes compósitos, a literatura destaca a precipitação química *in situ* em que a hidroxiapatita é sintetizada durante a manufatura do biopolímero. Subsequentemente, dependendo da forma do compósito final, são empregados outros métodos como o método de evaporação do solvente, liofilização, separação de fases induzida termicamente, todos estes com adaptações nos parâmetros de síntese (DZIADEK; STODOLAK-ZYCH; CHOLEWA-KOWALSKA, 2017).

3.2 Prospecção Tecnológica do Biocompósito

O número de artigos científicos publicados na *Web of Science* entre os anos de 2009 e 2019, assim como o número de patentes depositadas nas bases INPI, EPO e USPTO para os termos de busca pré-selecionados são apresentados na Tabela 1. Para todas as bases pesquisadas, a frequência de patentes depositadas e de artigos publicados utilizando a palavra-chave “quitosana” na base INPI e “*chitosan*” nas demais bases foi bastante expressiva, tendo especial atenção a base EPO, por conter mais de 10000 patentes envolvendo competências tecnológicas que utilizam este biopolímero. Esta frequência pode ser atribuída à relativa abundância natural do precursor da quitosana, a quitina, e principalmente à atividade antimicrobiana da quitosana frente a ampla variedade de fungos e bactérias, o que confere a este material importantes aplicações industriais como filmes para embalagem de alimentos (CAZÓN et al., 2017) e biocurativos. Utilizando a palavra-chave “hidroxiapatita” na base INPI e “*hydroxyapatite*” nas demais bases, constatou-se uma frequência de resultados superior a 6700 patentes. Sabe-se que a hidroxiapatita foi e continua sendo

extensivamente pesquisada por sua semelhança à apatita biológica, constituinte de ossos e dentes, desempenhando um importante papel na indução dos processos de osteogênese, osteocondução e osteoindução e osteointegração (SETHU et al., 2017).

Palavras-chave	INPI	EPO	USPTO	Web of Science ¹
quitosana/ <i>chitosan</i>	282	>10000	1190	55914
hidroxiapatita/ <i>hydroxyapatite</i>	121	8694	641	31122
quitosana/ <i>chitosan</i> AND hidroxiapatita/ <i>hydroxyapatite</i>	3	343	4	1824
(quitosana/ <i>chitosan</i> AND hidroxiapatita/ <i>hydroxyapatite</i>) osteoindução/ <i>osteoiduction</i>	0	3	1	20
(quitosana/ <i>chitosan</i> AND hidroxiapatita/ <i>hydroxyapatite</i>) AND oss*/ <i>bone</i>	2	161	1	1238

Tabela 1. Bases de dados, palavras-chave e frequência de patentes depositadas e artigos científicos publicados entre 2009 e 2019¹.

Associando a propriedade antimicrobiana, osteocompatibilidade e biocompatibilidade da quitosana com a biocompatibilidade e osteocondução da hidroxiapatita é possível fabricar compósitos que funcionem como suportes físicos para regeneração de ossos e tecidos (LAI et al., 2015). Ao cruzar os termos de busca “quitosana” e “hidroxiapatita” (*chitosan/hydroxyapatite*) nas diferentes bases, o número de patentes tornou-se bem mais discreto, totalizando 207 patentes depositadas na base EPO. Frequências menos expressivas para o número de patentes foram encontradas para o cruzamento destas palavras-chave com o termo “oss*/*bone*” (102 registros na base EPO) e principalmente com o termo “osteoindução/*osteoiduction*” (nenhum registro na base EPO), quando comparados ao número de artigos da base *Web of Science* (935 registros), o que sugere que apesar do relevante número de pesquisas científicas que demonstram a viabilidade do uso clínico destes compósitos, o desenvolvimento de produtos (inovação tecnológica) como próteses, curativos, entre outras aplicações, ainda é incipiente, principalmente no Brasil, cuja base (INPI) registra os mais baixos números de patentes.

Os dados da evolução anual nos pedidos de patentes associados ao compósito (quitosana e hidroxiapatita) revelam que os primeiros pedidos de patente datam de 1987 (Figura 1). Dos primeiros registros de pedido de patente até meados de 2006 observa-se número pouco expressivos de depósito. O período de 2007 a 2017 mostra um significativo crescimento no número de pedidos de patentes, especialmente nos anos de 2017 (53 depósitos), 2018 (48 depósitos) e 2016 (44 depósitos). Estes dados estão de acordo com o período que se intensificaram os estudos com

este compósito, especialmente na forma de cimento ósseo e otimização de suas propriedades osteoindutoras.

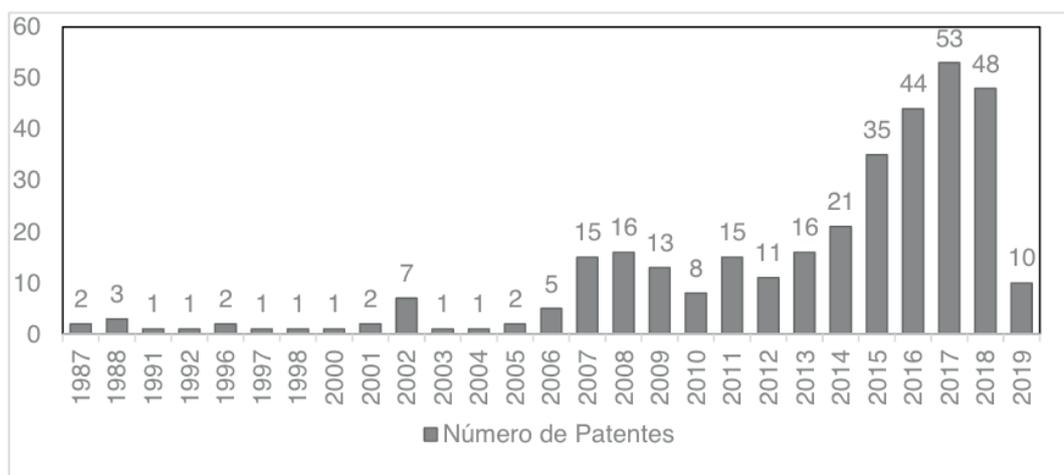


Figura 1. Evolução anual do número de depósitos de patentes, utilizando a palavra-chave quitosana/chitosan e hidroxiapatita/hydroxyapatite.

O número de artigos científicos relacionados ao compósito (quitosana e hidroxiapatita) no período de 2009 a 2019, evidencia o crescimento do número de publicação a partir de 2011 (113 artigos publicados), chegando a ápice de publicações nos anos de 2016 a 2018 (Figura 2). O aumento do número de artigos publicados bem como do número de patentes depositadas, no período supracitado, está ligado aos atuais investimentos em âmbito tecnológico na área e a intensificação dos estudos odontológicos e ortopédicos associados a estes compósitos.

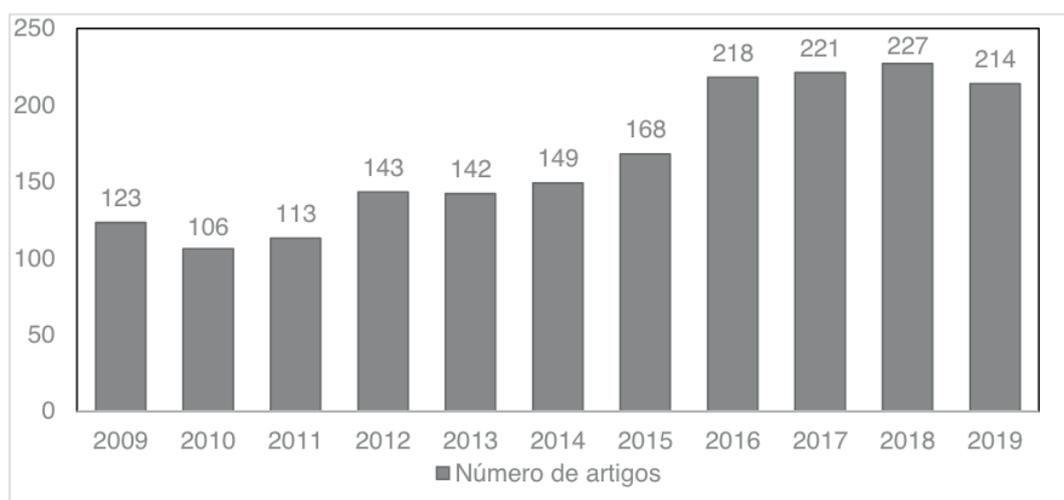


Figura 2. Número de artigos publicados nos últimos 10 anos (2009-2019), utilizando a palavra-chave Quitosana/Chitosan AND Hidroxiapatita/Hydroxyapatite, na base de dados Web of Science

Dentre os maiores depositantes estão os povos da China (270 depósitos), Coreia do Sul (17 depósitos) e Japão (13 depósitos), juntos correspondem a 89,5% de todos os pedidos de patentes relacionados ao tema. Em seguida, os Estados

Unidos (2,9%), a Organização Mundial de Propriedade Intelectual (2,4%), Rússia (1,8%) e Brasil (0,9 %) respondem por 8% dos depósitos mundial de patentes associadas ao compósito de quitosana e hidroxiapatita (Figura 3). As duas potências mundiais que lideram o número de depósitos de patentes, dispõem de tecnologias e financiamentos advindos da iniciativa privada, o que leva a direcionar pesquisas voltadas para a descoberta ou otimização das propriedades e aplicações dos compósitos, corroborando para com os resultados observados.

O Brasil ocupa 15^a posição em número de publicações de artigos em periódicos científicos envolvendo o biocompósito (quitosana e hidroxiapatita) com um total de 39 artigos científicos publicados entre os anos de 2009 e 2019. As primeiras posições em número de publicações envolvendo os termos supracitados estão a China (640 artigos), Índia (205 artigos) e Estados Unidos (159 artigos), estes países juntos correspondem a 50,2% dos artigos publicados em periódicos, observando a faixa temporal proposta (Figura 4). Em seguida, Irã (6,5%), Coreia do Sul (4,5%), Japão (3,3%) e Alemanha (3,2%) respondem por 17,5% dos artigos publicados. Os dados relacionados a depósitos de patentes e publicação de artigos científicos aponta a China como expoente em pesquisa relacionada ao tema abordado. Supõe-se, por estes resultados, que países mais desenvolvidos e com notória tradição científica detêm certo pioneirismo, em relação a países emergentes como o Brasil, no que concerne à proteção de sua pesquisa.

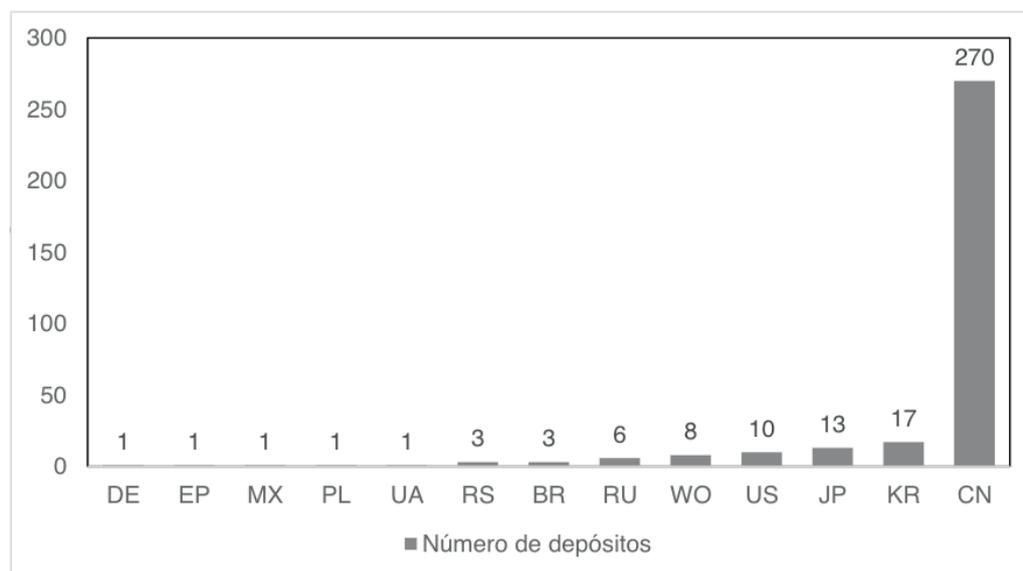


Figura 3. Distribuição de patentes depositadas por país envolvendo o compósito (quitosana e hidroxiapatita). LEGENDA: WO: Org. Mund. Prop. Intelectual; CN: China; JP: Japão; US: Estados Unidos; RU: Rússia; EP: Org. Mundial de patentes; KR: República da Coreia; DE: Alemanha; MX: México; BR: Brasil; UA: Ucrânia; RS: Sérvia; PL: Polônia.

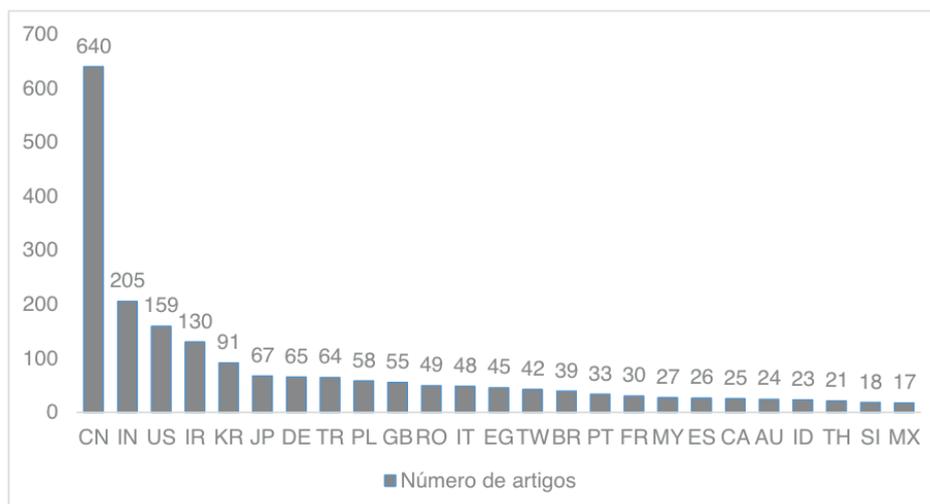


Figura 4. Distribuição de artigos publicados por país envolvendo o compósito (Quitosana e Hidroxiapatita) entre 2009 e 2019. CN: China; US: Estados Unidos; KR: Coréia do Sul; DE: Alemanha; GB; PL: Polônia; RO: Romênia; EG: Egito; BR: Brasil; FR: França; ES: Espanha; AU: Austrália; TH: Tailândia e MX: México.

Ao considerarmos as grandes áreas nas quais foram publicados artigos na *Web of Science* no período de 2009 a 2019, com o termo “quitosana AND hidroxiapatita”, constata-se que a área de Ciência de Materiais ocupa o primeiro lugar em publicações envolvendo o biocompósito com um total de 982 artigos publicados (31,7%). Estes dados estão associados com o crescimento de pesquisas na área de engenharia de materiais buscando aplicação na área ortopédica e odontológica (Figura 5). Em seguida, observamos que as áreas de Engenharia, Química e Ciência dos Polímeros figuram com 497 (16,1%), 441 (14,2%) e 356 (11,5%) artigos publicados, respectivamente, na referida faixa de tempo. Menos expressivamente aparecem ainda as áreas de Biofísica com 44 artigos (1,4%), Medicina com 38 artigos (1,2%) e Odontologia com 27 artigos (0,9%).

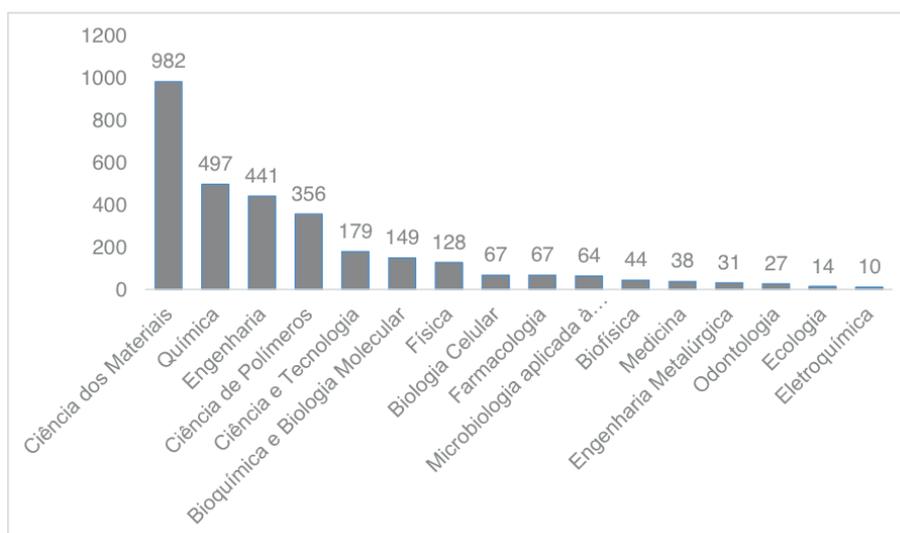


Figura 5. Áreas que mais publicaram artigos com o compósito (quitosana e hidroxiapatita), na base *Web of Science*.

As principais classificações das patentes pesquisadas nas bases INPI, EPO e USPTO, com as palavras-chave “quitosana/chitosan E hidroxiapatita/hydroxyapatite” são apresentadas na Figura 6 e seus os códigos de classificação internacional são descritos na Tabela 2. Pela análise da Figura 7, os códigos de classificação que apresentaram ocorrência mais frequente foram A61, C08, B01, C04, A23, C02 e C25. O código de classificação internacional A61 (com 1061 ocorrências) está relacionado a aplicações em ciência médica e veterinária e de higiene que englobam próteses, aparelhos ortopédicos e de enfermagem, dispositivos anticoncepcionais, bandagens, curativos ou almofadas absorventes entre outros. As demais classificações demonstram a versatilidade que apresentam os compósitos à base de quitosana/hidroxiapatita em diversas aplicações. Em seguida observou-se uso do compósito em compostos macromoleculares (C08, com 249 ocorrências), em aparelhos físicos e químicos em geral (B01, com 56 ocorrências) e em tratamento de água e de água de resíduos (C02, com 28 depósitos).

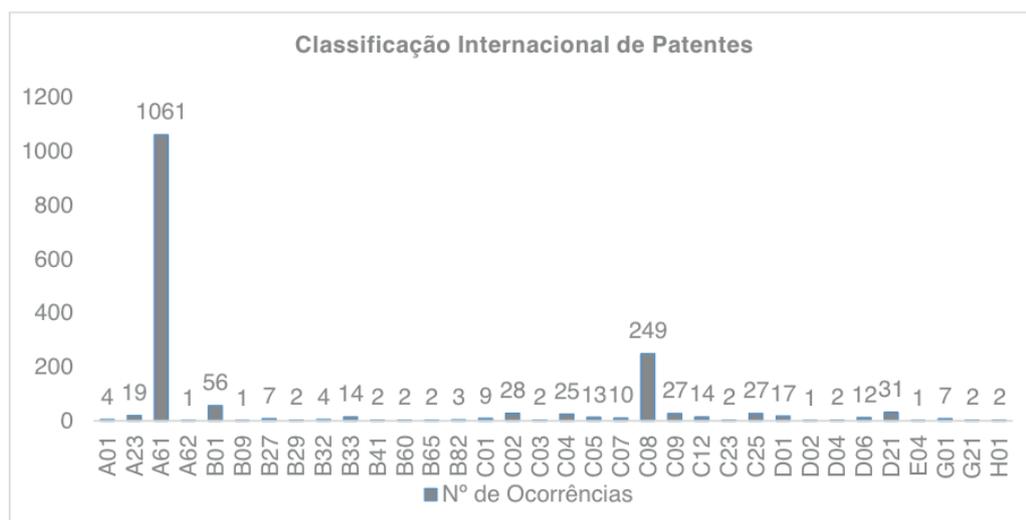


Figura 6. Patentes depositadas por código de classificação internacional.

Código Internacional	Descrição do código
A23	Alimentos e seu tratamento
A61	Ciência médica e veterinária e higiene
B01	Processos ou aparelhos físicos ou químicos em geral
C02	Tratamento de água, água de resíduos, água de resíduos ou bosque
C04	Cimentos; concreto; pedra artificial; cerâmica; refratários
C08	Compostos macromoleculares orgânicos; sua preparação ou trabalho químico
C25	Processos eletrolíticos ou eletroforéticos

Tabela 02. Principais códigos de classificação internacional e sua descrição para as competências pesquisadas.

4 | CONCLUSÃO

Este estudo revelou as tendências tecnológicas dos países depositantes de patentes e publicadores de artigos científicos, inclusive permitiu identificar os anos que mais apresentam depósitos de patentes e publicação de artigos, promovendo um mapeamento do desenvolvimento científico e tecnológico do biocompósito quitosana e hidroxiapatita. A China foi o país que mais publicou artigos científicos e mais depositou patentes. O depósito de patentes envolvendo o compósito teve grande impulso a partir de 2007, chegando ao auge em 2017 com 53 depósitos de patentes, enquanto publicações de artigos com tema foi impulsionado a partir de 2009, com auge em 2018 (227 artigos). A área de Ciência de Materiais teve destaque especial com 982 artigos publicados sobre o tema. Em relação à classificação internacional de patentes, observa-se que dentre as classes nas quais as patentes estão categorizadas, destacam-se a A61 (aplicações médicas englobando próteses e aparelhos ortopédicos) com 271 pedidos de patentes, seguida da C08 (compostos macromoleculares). Sendo assim, pode-se firmar que a principal aplicação do compósito se dá na área de Ciência Médica e Veterinária e Higiene.

As buscas realizadas na base de dados *Web of Science*, EPO, USPTO e INPI revelaram que o número de artigos científicos envolvendo os termos propostos são muito maiores do que o número de patentes depositadas, o que sugere que apesar do relevante número de pesquisas científicas que demonstram a viabilidade do uso clínico destes compósitos, o desenvolvimento de produtos patenteáveis, como próteses, curativos, entre outras aplicações, ainda é incipiente.

5 | AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a CAPES, CNPq e INCTBioNat (465637/2014-0) pelo apoio financeiro e pela bolsa de M. H. Chaves (302470/2018-2).

REFERÊNCIAS

CAZÓN, P. et al. Polysaccharide-based films and coatings for food packaging: A review. **Food Hydrocolloids**, v. 68, p. 136-148, 2017.

DZIADEK, M.; STODOLAK-ZYCH, E.; CHOLEWA-KOWALSKA, K. Biodegradable ceramic-polymer composites for biomedical applications: a review. **Materials Science and Engineering C**, v. 71, p. 1175-1191, 2017.

FRAGAL, E. H. et al. Hybrid materials for bone tissue engineering from biomimetic growth of hydroxyapatite on cellulose nanowhiskers. **Carbohydrate Polymers**, v. 152, p. 734-746, 2016.

IBRAHIM, M. Z. et al. Biomedical materials and techniques to improve the tribological, mechanical and biomedical properties of orthopedic implants - a review article. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 714, p. 636-667, 2017.

- JEONG, K. J. et al. In vivo study on the biocompatibility of chitosan–hydroxyapatite film depending on degree of deacetylation. **Journal of Biomedical Materials Research A**, v. 105A, n. 6, p. 1637-1645, 2017.
- LAI, G. J.; SHALUMON, K. T.; CHEN, J. P. Response of human mesenchymal stem cells to intrafibrillar nanohydroxyapatite content and extrafibrillar nanohydroxyapatite in biomimetic chitosan/silk fibroin/nanohydroxyapatite nanofibrous membrane scaffolds. **International Journal of Nanomedicine**, v. 10, p. 567-584, 2015.
- LI, X. et al. Biocompatibility and physicochemical characteristics of poly(ϵ -caprolactone)/poly(lactide-co-glycolide)/nano-hydroxyapatite composite scaffolds for bone tissue engineering. **Materials and Design**, v. 114, p. 149-160, 2017.
- RADHAKUMARY, C.; ANTONY, M.; SREENIVASAN, K. Drug loaded thermoresponsive and cytocompatible chitosan based hydrogel as a potential wound dressing. **Carbohydrate Polymers**, v. 83, p. 705-713, 2011.
- RAINA, D. B. et al. Biocomposite macroporous cryogels as potential carrier scaffolds for bone active agents augmenting bone regeneration. **Journal of Controlled Release**, v. 235, p. 365-378, 2016.
- RIBEIRO, M. et al. Development of silk fibroin/nanohydroxyapatite composite hydrogels for bone tissue engineering. **European Polymer Journal**, v. 67, p. 66-77, 2015.
- SANTOS, M. V. B.; OSAJIMA, J. A.; SILVA FILHO, E. C. Hidroxiapatita: suporte para liberação de fármacos e propriedades antimicrobianas. **Cerâmica**, v. 62, p. 256-265, 2016.
- SARTORI, M. et al. A new bi-layered scaffold for osteochondral tissue regeneration: in vitro and in vivo preclinical investigations. **Materials Science and Engineering C**, v. 70, p. 101-111, 2017.
- SHACKELFORD, J. F. **Ciência dos Materiais**. Tradução de Daniel Vieira. 6. ed. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2008.
- YAO, M. Z. et al. Fabrication and characterization of drug-loaded nano-hydroxyapatite/polyamide 66 scaffolds modified with carbon nanotubes and silk fibroin. **International Journal of Nanomedicine**, v. 11, p. 6181-6194, 2016.

OTIMIZAÇÃO DE PROCESSAMENTO DE COMPONENTES AERONÁUTICOS FABRICADOS EM COMPÓSITOS POLIMÉRICOS VIA ESTUDOS REOCINÉTICOS

Data de aceite: 05/12/2019

Michelle Leali Costa

Depto. de Materiais e Tecnologia – Faculdade de Engenharia – UNESP, Guaratinguetá – SP

Mirabel Cerqueira Rezende

Instituto de Ciência e Tecnologia/UNIFESP-São José dos Campos - SP

Edson Cochieri Botelho

Depto. de Materiais e Tecnologia – Faculdade de Engenharia – UNESP, Guaratinguetá – SP

O artigo apresentado a seguir é baseado em diversos estudos que os autores têm realizado na área de compósitos poliméricos e, especificamente, refere-se à palestra convidada apresentada pela Michelle Leali Costa, no 14º Congresso Brasileiro de Polímeros em Águas de Lindoia, SP; no Capítulo 4.2 do Livro: Compósitos Estruturais: Tecnologia e Prática, de autoria de Mirabel Cerqueira Rezende; Michelle Leali Costa; e Edson Cochieri Botelho; Editora Artliber, 2011 e no artigo publicado no Journal of Materials Science, "Monitoring of cure kinetic prepreg and cure cycle Modeling" v. 41, p. 4349-4356, 2006, dos mesmos autores.

RESUMO: Os compósitos poliméricos aeronáuticos podem ser produzidos por inúmeras formas, mas as mais utilizadas são via moldagem por compressão a quente ou em autoclave, onde as condições de processamento podem ser otimizadas a partir do conhecimento físico-químico da matriz polimérica. O comportamento cinético da reação de polimerização/cura ocorre concomitantemente às alterações na sua

reologia, sendo comum denominar o fenômeno de comportamento reo-cinético. Uma variedade de técnicas experimentais tem sido desenvolvida para acompanhar as reações de polimerização/cura de matrizes poliméricas, sendo as mais usadas as de análise térmica e as reológicas. A calorimetria exploratória diferencial (DSC) encontra diversas aplicações em diferentes indústrias, sendo utilizada na determinação da cinética de cura, do grau de cristalinidade, do ponto de fusão e da temperatura de transição vítrea (T_g) de polímeros, por exemplo. Já a análise reológica é utilizada na determinação de tempos e temperaturas de gelificação, vitrificação e viscosidade, entre outras. Com o objetivo de minimizar as perdas em componentes fabricados em compósitos, hoje de difícil reaproveitamento, devido às características da matriz polimérica e dos reforços, estudos têm sido realizados para entender a tecnologia de processamento de materiais compósitos. A etapa de polimerização/cura da matriz é um dos passos mais importantes no processamento de compósitos poliméricos. O uso inadequado de um ciclo de polimerização/cura pode acarretar na formação de regiões no laminado com distribuição heterogênea de resina/reforço, formação de vazios e microtrincas. A ocorrência destes defeitos pode comprometer o uso final de um componente, com o aumento de rejeitos de elevado valor agregado.

PALAVRAS-CHAVE: estudo reo-cinético; compósitos poliméricos; processamento

OPTIMIZATION OF AERONAUTICAL COMPONENT PROCESSING PROCESSING BY POLYMERIC COMPOSITES VIA REO-KINETIC STUDIES

ABSTRACT: Aeronautical polymeric composites can be produced in numerous ways, but the most commonly used are by hot compression molding or autoclave, where processing conditions can be optimized based on the physicochemical knowledge of polymeric matrix. The kinetic behavior of the polymerization/cure reaction occurs concomitantly with changes in its rheology, and this phenomenon is commonly named as reo-kinetic behavior. A variety of experimental techniques have been developed to accompany polymerization/curing reactions of polymeric matrices, the most used being thermal and rheological analyses. Differential scanning calorimetry (DSC) finds several applications in different industries, being used in the determination of cure kinetics, degree of crystallinity, melting point, and vitreous transition temperature (T_g) of polymers, for example. The rheological analysis is used in the determination of time and temperature of gelling and vitrification and viscosity, among others. In order to minimize losses in components made of composite, which today are difficult to reuse, due to the characteristics of the polymeric matrix and reinforcements, studies have been conducted to understand the technology of composites processing. The matrix polymerization/curing step is one of the most important in the processing of polymeric composites. Inadequate use of a polymerization/curing cycle can result in the formation of regions in the laminate with heterogeneous distribution of resin/reinforcement, formation of voids and microcracks. The occurrence of these defects may compromise the end use of a component, with the increase of tailings with high added value.

KEYWORDS: reo-kinetic study; polymeric composites; processing

1 | INTRODUÇÃO

A cura de uma matriz polimérica (resina) é um passo determinante na manufatura de compósitos termorrígidos reforçados com fibras. A qualidade dos compósitos é controlada em grande parte pelos parâmetros do ciclo de cura: tempo, temperatura e pressão, bem como pela adequada combinação desses fatores e do estabelecimento de sua sequência de utilização. Tradicionalmente, a manufatura de compósitos poliméricos apenas segue o ciclo de cura sugerido pelo fornecedor do pré-impregnado. Esse ciclo é geralmente determinado em uma situação ideal, onde a resina ainda está na condição de recém-sintetizada, condição essa que pode não ser representativa do estágio de cura da resina quando essa chega nas instalações onde ocorre a manufatura dos laminados ou dos componentes. Em geral, é aconselhável que o processador do compósito avalie em que estágio de cura se encontra a matriz polimérica, antes de finalizar a polimerização em autoclave ou em prensas. Isso é necessário para verificar a processabilidade do material e para otimizar os ciclos

de cura, especialmente se a resina tiver sido exposta à temperatura ambiente por muitas horas [Jang, 1994; Peters, 1998; Shin, Hahn, 2000].

Testes laboratoriais de processabilidade objetivam determinar como uma amostra se comporta durante um ciclo de manufatura simulado. Esses testes usam pequenas quantidades de material e, em equipamentos adequados, realiza-se uma programação de tempo e temperatura controlados a razões de aquecimento constantes, simulando as condições de cura em autoclave. A função do teste de processabilidade é conhecer as cinéticas de cura, os limites da estabilidade térmica e estabelecer ciclos de cura adequados, que levem à produção de compósitos poliméricos que atendam aos requisitos de qualidade e de desempenho final exigidos.

Nesse contexto, a análise térmica é muito utilizada para se estabelecer os mecanismos e as ordens de reação de cura de resinas poliméricas. As matrizes poliméricas são comumente classificadas em termos do seu limite de temperatura de processamento ou da sua temperatura de serviço, buscando sempre a sua maior estabilidade quando em serviço. As técnicas de calorimetria exploratória diferencial (DSC) e reologia estão entre as ferramentas mais importantes nos ensaios de processabilidade e os ensaios envolvendo essas técnicas são conhecidos como reo-cinéticos [Jang, 1994; Peters, 1998; Shin, Hahn, 2000; Ellis, 1993; Costa et al., 2005; Costa, Pardini, Rezende, 2005].

Os ensaios reo-cinéticos descrevem o grau de cura do sistema polimérico e indicam as temperaturas de início, máximo e final de cura. A função do estudo de processabilidade é encontrar a faixa ótima de processamento, que é resultante da adequada combinação do tempo e temperatura de processamento, pressão para consolidação, fluxo de resina e cura química do compósito laminado. Esses estudos de processabilidade devem vir sempre acompanhados por análises químicas apropriadas [Botelho, Rezende, Scherbakoff, 2002; Botelho, Nogueira, Rezende, 2002; Bretas, D'Avila, 2000; Botelho, Rezende, Scherbakoff, 2000; Costa et al., 2003; Lee, We, 2000; Phillips, Glauser, Manson, 1997; Costa et al., 2005b; Malek, 1992; Montserrat et al., 1995; Costa, 1998; Costa, Rezende, Almeida, 2001].

Um modelo cinético de cura adequado é crucial para identificar corretamente o calor gerado no processamento do compósito. No presente item, um modelo da cinética de cura é apresentado pelo estudo de um pré-impregnado de fibra de carbono/resina epóxi F161 e um ciclo de cura apropriado é proposto. A cinética de cura e o ciclo de cura apresentados foram baseados em um modelo cinético autocatalítico, que usa análises de DSC dinâmicas e isotérmicas e dados reológicos para determinar os parâmetros de interesse.

2 | EXPERIMENTAL

O material usado neste estudo foi o pré-impregnado de tecido de carbono/resina epóxi de código F161, fornecido pela empresa Hexcel Composites, disponível comercialmente. A resina epóxi desse sistema é resistente ao calor e possui uma boa condutividade térmica para ser curada em autoclave. É de cura a quente em temperaturas próximas a 177°C. É um sistema exclusivo de resina epóxi, sendo a primeira a atender a todos os requisitos de tipos e de classes da norma ML-R-9300 B.

2.1 Ensaios Reológicos

Os dados reológicos foram obtidos em um reômetro da Rheometric Scientific, modelo SR-5, com pratos paralelos e tensão controlada. Estes ensaios foram realizados para identificar mudanças nos perfis da viscosidade e nas temperaturas de gelificação (abreviação: gel) do sistema pré-impregnado estudado. Três razões de aquecimento foram estudadas: 2,5; 5,0 e 10,0 K.min⁻¹, na frequência constante de 1 rad.s⁻¹ e tensão de 1000 Pa. Com o objetivo de obter um ciclo de cura apropriado, três isotermas foram investigadas em 100, 110 e 120°C.

2.2 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

As amostras de pré-impregnados (F161) não curadas, pesando cerca de 5 mg, foram colocadas em porta-amostras de alumínio, hermeticamente fechados e posicionados no lado oposto ao forno de referência do equipamento de DSC. As análises de DSC foram realizadas tanto no modo de aquecimento dinâmico como no isotérmico em um equipamento da PerkinElmer, modelo Pyris 1. Para os testes dinâmicos, quatro razões de aquecimento lineares (β) 2,5; 5,0; 8,0 e 10,0 K.min⁻¹ foram usadas ao longo da faixa de temperaturas de 30-300°C. Este procedimento visa determinar a cinética de cura do pré-impregnado. Experimentos isotérmicos foram também conduzidos em seis diferentes temperaturas (120, 125, 130, 135, 140 e 145°C), a fim de se obter o grau de cura e a extensão de cura em função do tempo. A reação foi considerada completa quando o sinal do equipamento retornou à linha de base.

3 | RESULTADOS

A processabilidade das resinas epóxis exige o conhecimento do comportamento reológico para determinar as propriedades do produto final e a cinética das reações de cura, com o objetivo de calcular a constante cinética aparente e a energia de ativação [Ellis, 1993; Costa et al., 2005; Costa, Pardini, Rezende, 2005; Botelho, Rezende, Scherbakoff, 2002].

A reação de cura de resinas epóxis normalmente envolve a reação do anel epóxi com o grupamento amina de uma determinada amina. Nos agentes de cura com terminação amina, cada hidrogênio em um nitrogênio amina é reativo e pode abrir o anel epóxi formando uma ligação covalente [Costa et al., 2005]. Quando o nitrogênio da amina contém dois hidrogênios, cada um reage com um anel epóxi diferente. A estrutura tridimensional do termorrígido vai se desenvolvendo dessa forma. Esse mecanismo se aplica tanto para os agentes de cura com aminas alifáticas como para os de aminas aromáticas. A reação entre os grupamentos epóxis e amina produz uma ligação C-N, que possui uma boa resistência ao meio, mas sua estabilidade a elevadas temperaturas é fortemente dependente da estrutura molecular adjacente na cadeia polimérica.

3.1 Análises Reológicas

A correlação entre viscosidade e temperatura ou viscosidade e tempo de análise de resinas termorrígidas ou de sistemas de pré-impregnados tem se mostrado adequado para o processamento de compósitos. O controle da viscosidade durante o processo de cura em autoclave permite a otimização da infiltração da resina por entre o reforço e viabiliza, conseqüentemente, uma maior compactação (consolidação) dos materiais compósitos em um tempo menor.

Os parâmetros de formação do gel, i.e., o tempo de gel e a temperatura de gel são dois fatores importantes para se estudar, pois são estas duas variáveis, tempo e temperatura, que podem aumentar ou diminuir a processabilidade do sistema termorrígido. Na literatura é difícil encontrar medidas a respeito das propriedades reológicas de sistemas termorrígidos, devido às possíveis variações que podem ocorrer no grau de reação, causadas durante uma estocagem inadequada, tempo de manuseio à temperatura ambiente ou pelo aquecimento gerado durante o processo de densificação/formação de ligações cruzadas na reação de cura.

A Tabela 1 e a Figura 1 apresentam os parâmetros de viscosidade complexa (η^* - valor esse relacionado a uma propriedade reológica obtida em um sistema oscilatório, onde a viscosidade é dependente do módulo elástico (G') e do módulo viscoso (G''), obtido sob diferentes taxas de cisalhamento) para o pré-impregnado de tecido de carbono/epóxi F161, analisado nas razões de aquecimento de 2,5; 5,0 e 10,0 K.min⁻¹. Como pode ser observado, no início, o aumento da temperatura causa um pequeno efeito na viscosidade complexa. Esse ligeiro aumento no valor da viscosidade complexa no começo da análise é característico de uma ordenação lenta do sistema. Em seguida, ocorre um decréscimo da viscosidade até um ponto de mínimo. A partir desse ponto, a reação de polimerização toma lugar e um aumento na viscosidade complexa é observado, devido à formação de uma rede tridimensional de moléculas interligadas (região de gel). As análises reológicas do pré-impregnado

epóxi estudado mostram que esta resina analisada a 2,5 K.min⁻¹ apresenta uma reação de polimerização mais lenta que as amostras tratadas a 5,0 e 10,0 K.min⁻¹. Este comportamento é explicado pelo fato de ocorrer uma polimerização mais lenta do sistema epóxi, desse modo a reação realizada à razão de 2,5 K.min⁻¹ permite um melhor controle cinético do sistema.

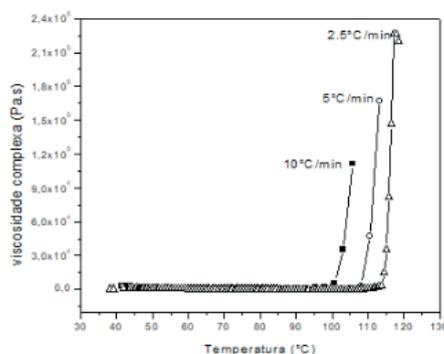


Figura 1: Variação da viscosidade complexa com o aumento da temperatura para o sistema epóxi do pré-impregnado F161.

Razão de aquecimento (K.min ⁻¹)	Parâmetros de viscosidade complexa			Módulos	
	$\eta_{\text{mínima}}$ (Pa.s)	$T_{\eta \text{ mínima}}$ (°C)	T_{gel} (°C)	$G' = G''$ (Pa)	T_{gel} (°C)
2,5	58	58	114	63972	116
5,0	241	60	107	53650	111
10	319	70	99	45467	103

Tabela 1: Parâmetros de viscosidade complexa do sistema epóxi do pré-impregnado F161.

A temperatura de gel pode ser obtida traçando-se uma tangente à curva de evolução da viscosidade complexa, caracterizada pelo aumento da densidade das ligações cruzadas no polímero. Nesse caso, a Tabela 1 mostra que o valor da temperatura de gel diminui com o aumento da razão de aquecimento para o sistema de pré-impregnado de resina epóxi.

Apesar de se poder acompanhar a temperatura de gel, observando-se os dados da evolução da viscosidade complexa na região de gel, é mais apropriado usar o cruzamento do parâmetro G' (módulo de armazenamento) com G'' (módulo de perda) para se obter os valores da temperatura e do tempo de gel. A Tabela 1 apresenta também esses resultados reológicos do pré-impregnado de resina epóxi F161. Similar às análises de viscosidade complexa, é observado que o valor da temperatura de gel, obtido pelo cruzamento de G' com G'' , diminui com o aumento da razão de aquecimento. Entretanto, a temperatura de gel obtida pela viscosidade complexa é menor, quando comparada com aquela obtida pelo cruzamento dos módulos de armazenamento e de perda.

Além disso, vale salientar que é muito importante aplicar a pressão no ciclo de cura na autoclave abaixo da temperatura de gel, com o objetivo de permitir uma boa molhabilidade do reforço. A temperatura apropriada pode ser determinada pelo estudo de curvas reológicas isotérmicas.

A Figura 2 apresenta as curvas reológicas isotérmicas do sistema de resina epóxi F161 obtidas a 100°C. Os valores de tempo de gel foram obtidos do mesmo modo que a temperatura de gel (pelo cruzamento de G' com G'' , na Figura 1, e pelo aumento da viscosidade complexa na Figura 3).

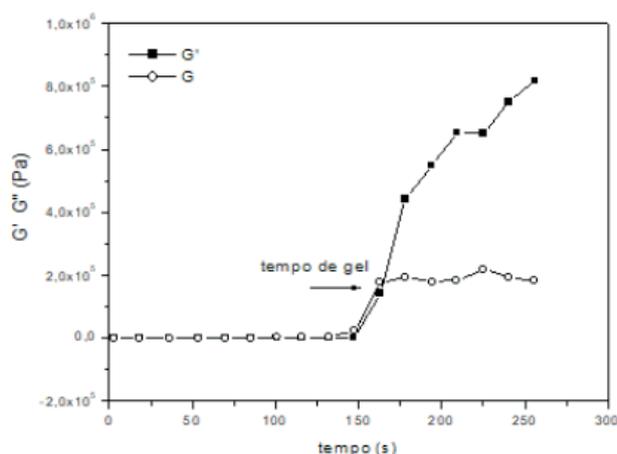


Figura 2: Isoterma a 100°C obtida por reologia do sistema de pré-impregnado F161.

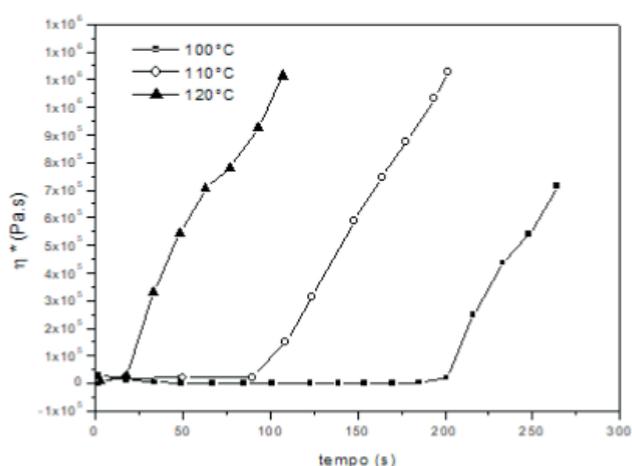


Figura 3: Isotermas reológicas do sistema de pré-impregnado F161.

Os tempos de gel do sistema de resina epóxi F161 obtidos nas temperaturas de 110°C e 120°C são, respectivamente, iguais a 85 e 40 s. Os resultados reológicos mostram um aumento na viscosidade complexa devido ao aumento da densidade das ligações cruzadas do sistema de resina (Figura 3). Entretanto, o valor do tempo de gel, do sistema epóxi analisado a 100°C foi mais longo que os valores encontrados a 110 e 120°C, sendo o mesmo igual a 135 s. As análises reológicas do sistema epóxi F161 mostram que a resina tratada termicamente a 110°C e 120°C apresenta uma reação de polimerização mais rápida que a amostra tratada a 100°C, aumentando a reticulação em um menor tempo. Consequentemente, a 110°C e

120°C, a probabilidade de formação de poros ou de vazios é maior, devido à maior probabilidade de aprisionamento de uma maior quantidade de voláteis no material polimerizado.

Mais uma importante observação é que usando uma razão de aquecimento de 2,5 K.min⁻¹, a temperatura mais adequada para aplicar a pressão no ciclo de cura na autoclave é de 100°C. Nesse ponto, o sistema de resina alcança o tempo de gel não tão rápido, mas também eficientemente, permitindo uma boa molhabilidade das fibras e uma cinética de polimerização apropriada como foi fornecido pelos resultados de DSC.

3.2 Análises de DSC

Para calcular a entalpia de reação total pertencente à conversão completa do sistema em resina epóxi curada, ΔH_0 , foram realizadas diversas varreduras dinâmicas no equipamento de DSC a diferentes razões de aquecimento. Repetidos experimentos foram feitos para cada razão de aquecimento. O valor médio obtido para cada razão de aquecimento é o que foi adotado. O valor correspondente para o sistema F161 foi de $\Delta H_0 = 49,4 \text{ J.g}^{-1}$. Esse valor é menor do que aquele apresentado na literatura, obtido no sistema de resina pura [Peters, 1998]. A temperatura de transição vítrea, T_g , para o material completamente curado é de 116,5°C.

A Figura 4 mostra curvas isotérmicas de DSC típicas de um sistema amina/epóxi em processo de cura. O que se observa inicialmente é o rápido aumento na taxa de reação com o aumento da temperatura da isoterma, seguido de um aumento exponencial na taxa e uma eventual diminuição da velocidade de reação até o término da mesma achei um pouco confuso. A área do pico exotérmico nas diferentes isotermas foi usada para determinar a conversão fracional da resina epóxi, assumindo que o calor de reação envolvido durante a cura é diretamente proporcional ao desaparecimento dos grupos epóxis.

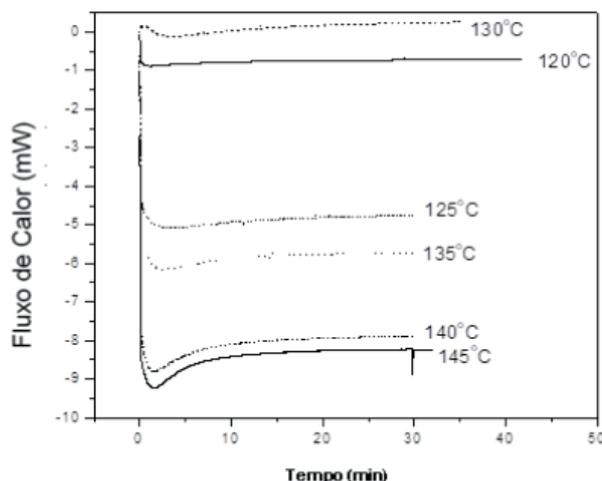


Figura 4: Isotermas obtidas no DSC a diferentes temperaturas para o sistema de pré-impregnado F161.

O valor da extensão da cura ou do grau de conversão, α , é normalmente obtido dividindo-se a entalpia total de reação ΔH_t envolvida no tempo t pela entalpia total ΔH_0 gerada durante toda a reação dinâmica ou obtida da literatura (Equação 1):

$$\alpha = \frac{\Delta H_t}{\Delta H_0} \quad (1)$$

Em termos gráficos, o valor de ΔH_0 é proporcional à área relativa ao pico da curva de DSC dinâmica. A representação analítica de tal processo de cura é normalmente estudada por meio de modelos existentes, como o de ordem n (Equação 2a) e modelos autocatalíticos (Equação 2b). Estes são:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(1 - \alpha)^n, \quad \text{para ordem } n \quad (2a)$$

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(1 - \alpha)^m \alpha^n, \quad \text{para reação autocatalítica} \quad (2b)$$

onde: α é o grau de conversão química, n e m são as ordens de reação, k é a velocidade de reação e da/dt é a derivada α em relação ao tempo. Desde que, o modelo autocatalítico é mais flexível para se adaptar aos vários dados cinéticos, este é usado no presente estudo para descrever a cinética de cura do sistema de pré-impregnado F161.

Os parâmetros da/dt são obtidos da razão dH/dT (calor de reação), no tempo t , da entalpia total, ΔH (Equação 3).

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{dH/dt}{\Delta H}, \quad (3)$$

onde: ΔH é a entalpia experimental, que corresponde à área total do pico representativo da reação ou da entalpia teórica encontrada na literatura.

A dependência da velocidade de reação k com a temperatura é comumente descrita pela equação de Arrhenius (Equação 4):

$$k = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right), \quad (4)$$

onde: R é a constante universal dos gases, T é a temperatura, E é a energia de ativação e A é o fator pré-exponencial.

Os parâmetros cinéticos nas análises cinéticas são obtidos seguindo a metodologia convencional, ou seja, m , n e k são calculados a diferentes temperaturas (120-145°C), por meio de regressão multilinear da Equação 5. A Equação 4 é usada pra determinar a energia de ativação (E) e o fator pré-exponencial (A). Os parâmetros cinéticos considerados na cura do pré-impregnado de tecido de carbono/epóxi F161

estão mostrados na Tabela 2.

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = \ln k + n \ln(1 - \alpha) + m \ln \alpha . \quad (5)$$

A entalpia e a soma da ordem de reação aumentam com o aumento da temperatura das isotermas. A entalpia e a ordem reação estão relacionadas com a área da curva obtida pelo DSC, que, por sua vez, está diretamente relacionada com o desaparecimento dos grupos epóxis durante a cura.

A soma dos fatores exponenciais ($m + n$) é constante entre 1,2-1,9, uma ordem levemente maior que a ordem encontrada pelo modelo de ordem n e pelo método dinâmico, que está na faixa de 1,1 - 1,5. As entalpias de reação obtidas pelo método dinâmico, ΔH , variam na faixa de 45,6 - 52,7 J.g⁻¹, com o valor médio de 49,4 J.g⁻¹ para o pré-impregnado de carbono/epóxi F161. Os valores das entalpias de reação, obtidos usando o modelo autocatalítico e o método isotérmico, variam entre 44,9 – 46,6 J.g⁻¹. A média da energia de ativação, E_a , do sistema F161 é de 92,2 kJ.mol⁻¹.

Os valores obtidos para a constante pré-exponencial (~ 9 s⁻¹) e para a energia de ativação estão em concordância com os descritos na literatura para as reações entre grupos epóxis e aminas aromáticas (50 - 100 kJ.mol⁻¹) [Laza et al., 1998].

A maioria das propriedades finais de um compósito é obtida durante a cura da sua matriz polimérica. Durante o ciclo de cura, reações químicas ocorrem, o que causa a polimerização da matriz de resina que, por sua vez, está diretamente relacionada com as propriedades desejadas do material final. A cura da resina pode ser considerada a fase mais importante do processo de manufatura. Após a cura, uma considerável investigação deve ser feita no material compósito. Se a matriz não está propriamente curada, existe uma redução das propriedades mecânicas e térmicas do compósito, e quando isto é detectado o material é normalmente descartado. Nenhuma quantidade de trabalho após se proceder a cura pode garantir que uma parte incorretamente curada será utilizável, ou seja, atingirão as adequadas propriedades. Assim, a etapa mais crítica para se obter bons compósitos é o ciclo de cura.

Para monitorar a cura, modelos matemáticos são usados para prever o estágio real do sistema de resina. A previsão do estágio de cura da resina está relacionado com o grau de cura da resina, α_c , e pode ser modelado antes, durante e após o processo de cura. O grau de cura da resina indica o progresso da reação da resina a dadas condições de tempo e de temperatura. O sucesso de qualquer modelo de sistema de cura da matriz polimérica de um compósito depende da precisão da previsão do grau de cura a qualquer tempo.

Modelos de cura envolvem o estudo das reações de cinética de cura, correlação de propriedades físicas, e as análises das variáveis de cura. Muitas equações têm

sido usadas para descrever a extensão da reação, a velocidade de reação e a ordem de reação para vários sistemas termorrígidos [Laza et al., 1998; Wingard, 2000; Hayes, Gilbert, Seferis, 2000; He, 2001; Cascaval, Resu, Mustafa, 2001; Costa et al., 2003b]. Expressões teóricas e possibilidades gráficas, discutidas a seguir, estão disponíveis para prever o comportamento da matriz epóxi em função da temperatura de cura, tempo ou grau de cura.

Quatro etapas no ciclo de cura são usualmente sugeridas pelo fornecedor. Inicialmente, a temperatura é elevada da temperatura ambiente ($\sim 30^\circ\text{C}$) até 116°C à razão de $2,5 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$; com um patamar de 60 minutos a esta temperatura (segunda etapa). Na terceira etapa a temperatura é elevada a 177°C utilizando-se a mesma razão de aquecimento e mantendo-se a essa temperatura por pelo menos 120 minutos (quarta etapa). A partir desta informação uma simulação matemática do grau de conversão da resina epóxi F161 foi desenvolvida e apresentada na Figura 5. Essa simulação é baseada no rearranjo das Equações 2a e 4, como segue:

$$\ln \frac{\partial \alpha}{\partial t} = \ln A - E_a / RT + n \ln(1 - \alpha), \quad (6)$$

$$\int \frac{1}{(1 - \alpha)^n} \partial \alpha = \int A \cdot e^{-E_a / RT} \partial t. \quad (7)$$

Se $\alpha = 0$ e $t = 0$, a integração de uma constante também é zero.

Se $\alpha \neq 0$ tem-se:

$$-\frac{(1 - \alpha)^{(1-n)}}{(1 - n)} + C_1 = A \cdot e^{-E_a / RT} \cdot t + C_2, \quad (8)$$

ou

$$-\frac{(1 - \alpha)^{(1-n)}}{(1 - n)} + C_3 = A \cdot e^{-E_a / RT} \cdot t, \quad (9)$$

onde: C_1 e C_2 são constantes de integração, e C_3 é a solução de C_1 e C_2 :

$$t(\alpha) = (A \cdot e^{-E_a / RT}) \cdot \left[-\frac{(1 - \alpha)^{(1-n)}}{(1 - n)} + C_3 \right]. \quad (10)$$

Considerando-se $\alpha = 0$ e $t = 0$, tem-se:

$$C_3 = \frac{1}{(1 - n)} \quad (11)$$

Rearranjando as Equações 10 e 11 são obtidas as Equações 12 e 13:

$$t = \frac{1 - (1 - \alpha)^{(1-n)}}{A(1-n) \cdot \exp(-E_a / RT)} \quad (12)$$

$$\alpha = 1 - [1 - (1 - n) \cdot A \cdot t \cdot \exp(-E_a / RT)]^{1/(1-n)} \quad (13)$$

A Equação 13 foi usada em uma faixa de tempo e de temperatura pré-determinada [He, 2001; Cascaval, Resu, Mustafa, 2001] para obter a Figura 5, que apresenta as duas simulações do grau de conversão do sistema do pré-impregnado em função da temperatura. Primeiro, para um intervalo de tempo de 238,4 minutos; porque este é o tempo necessário para se elevar a temperatura de 30°C até 177°C, usando a razão de aquecimento de 2,5 K.min⁻¹, sugerida pelo fornecedor. A segunda curva foi representada pelo segundo intervalo de tempo de 238,8 minutos, relativo ao tempo necessário para se elevar a temperatura de 30°C até 177°C, utilizando a nova temperatura de patamar a 100°C (ao invés de 116°C), durante o ciclo de cura. A temperatura de 100°C foi escolhida baseada nas curvas reológicas. Nessa temperatura, o tempo do gel é atingido de maneira mais controlada do que em outras temperaturas avaliadas no presente estudo (110 e 120°C).

A Figura 5 mostra o grau de conversão do pré-impregnado de carbono/epóxi F161 em função da temperatura durante uma simulação do processo de cura desenvolvido na autoclave. Esta figura resume todos os passos descritos anteriormente e mostra a evolução da reação de polimerização em todo o ciclo de cura usado no processamento de compósitos poliméricos pelo uso de autoclave. Em ambos os ciclos de cura um elevado grau de conversão é observado, próximo de 100%.

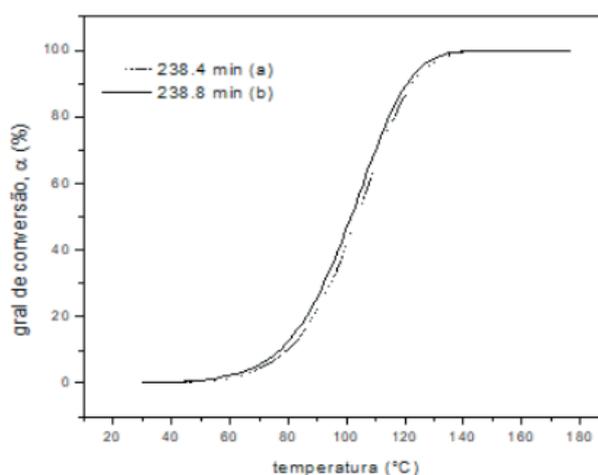


Figura 5: Grau de conversão total para o pré-impregnado de tecido de carbono-epóxi F161 em função da temperatura de cura usada na autoclave (a) sugerido pelo fornecedor (patamar a 116°C), (b) patamar a 100°C.

O desenvolvimento de modelos de cura permite utilizar recursos computacionais em apoio ao correto rastreamento e monitoramento de materiais em seu estado natural, avaliar o processo de cura durante o processamento e usar esses dados da

resina para prever os requisitos de cura de forma interativa mesmo durante o ciclo de cura.

3.3 Ciclo de Cura

Considerando-se que, o processamento de compósitos em autoclave envolve muitas etapas, tais como escolha do reforço e do sistema de resina polimérica, ciclos de vácuo/pressão, entre outras, o sistema de aquecimento deve considerar a temperatura de gel, razão de aquecimento e temperaturas inicial e final de polimerização. Quando esses parâmetros são considerados, as etapas de processamento de compósitos são executadas com segurança e produtividade. A correlação das informações reológicas com as obtidas por DSC permite estabelecer o ciclo de cura apropriado do sistema de pré-impregnado com o objetivo de produzir um material compósito que atenda aos requisitos de qualidade exigidos para aplicações estruturais, por exemplo. A Figura 6 apresenta os dois ciclos de cura discutidos neste estudo. Um obtido a partir dos resultados gerados neste estudo e o outro sugerido pelo fornecedor do pré-impregnado. Observa-se uma boa concordância entre os dois ciclos, com uma diferença somente na temperatura de aplicação do primeiro patamar isotérmico.

O benefício deste estudo está diretamente relacionado à área aeronáutica, onde um ciclo de cura inadequado pode ser prejudicial à produção de materiais destinados a aplicações em aeronaves.

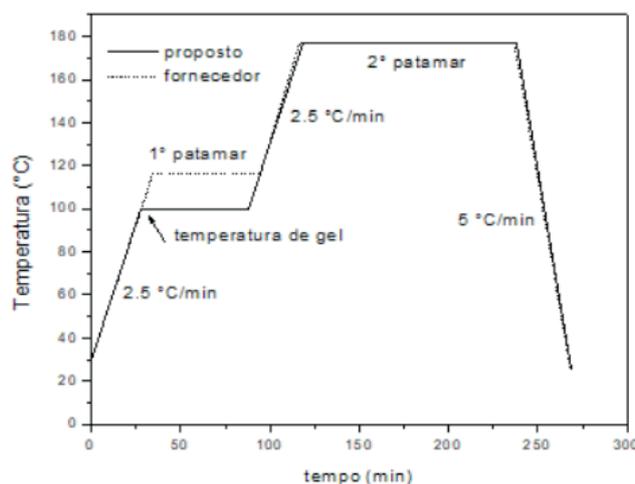


Figura 6: Ciclos de cura do sistema de pré-impregnado F161.

4 | CONCLUSÃO

Neste item é mostrado que análises por DSC e reologia são ferramentas importantes para delinear o comportamento de cura de sistemas pré-impregnados de resina epóxi, em particular, são apresentados resultados relativos ao estudo do sistema comercial denominado de F161. Logo, o domínio do uso dessas técnicas é

uma ferramenta que auxilia no estabelecimento e na otimização de ciclos de cura com o objetivo de produzir materiais compósitos com a qualidade exigida para componentes estruturais. No presente estudo foram detalhadas todas as etapas do estudo reo-cinético do pré-impregnado F161 com a determinação dos parâmetros de ciclo de cura mais apropriados, quais sejam, razão de aquecimento de $2,5 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$, a temperatura de 100°C como a mais adequada para se aplicar a pressão no ciclo de cura (por 1 h) e, a temperatura final de polimerização igual a 177°C (por 2 h). A comparação entre o ciclo de cura proposto neste estudo e o apresentado pelo fornecedor mostra uma boa concordância.

REFERÊNCIAS

- BOTELHO, E.C., NOGUEIRA, C.L., REZENDE, M.C.. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 86, p. 3114, 2002.
- BOTELHO, E.C., REZENDE, M.C., SCHERBAKOFF N.. **Polymer International**, v. 51, p. 1261, 2002.
- BOTELHO, E.C., REZENDE, M.C., SCHERBAKOFF, N.. **Materials Research**, v. 3, p. 19, 2000.
- BRETAS, R.E.S.; D'AVILA, M.A.. **Reologia de Polímeros Fundidos**, Publicações USP, São Paulo, Brasil, 2000.
- CASCAVAL, C.N.; ROSU; D.; MUSTATA, F.. **Thermochimica Acta**, v. 370, p. 105, 2001.
- COSTA, M.L.. Estabelecimento de parâmetros de processamento de compósitos estruturais por análises térmicas e viscosimétricas. Tese de Mestrado. ITA, São José dos Campos, SP, Brasil, 1998.
- COSTA, M.L.; BOTELHO, E.C.; L.C.; PARDINI; REZENDE, M.C.. **Journal of Materials Science**, v. 40(1), p. 3615, 2005.
- COSTA, M.L.; PAIVA, J.M.F.; BOTELHO, E.C.; REZENDE, M.C.. In: Proceedings do XVII Congresso Brasileiro de Engenharia Mecânica, COBEM, São Paulo, Brasil, 2003 .
- COSTA, M.L.; PAIVA, J.M.F.; BOTELHO, E.C.; REZENDE, M.C.. **Materials Research**, v. 8, p. 317, 2005b.
- COSTA, M.L.; PAIVA, J.M.F.; BOTELHO, E.C.; REZENDE, M.C.. **Polímeros Ciência e Tecnologia**, v. 13, p. 188, 2003b.
- COSTA, M.L.; PARDINI, L.C.; REZENDE, M.C.. **Materials Research**, v. 8, p. 65, 2005.
- COSTA, M.L.; REZENDE, M.C; ALMEIDA, S.F.M.. **Composites Science and Technology**, v. 61, p. 2101, 2001.
- ELLIS, B.. **Chemistry and Technology of Epoxy Resins**, Chapman and Hall, London, 1993.
- HAYES, B.S.; GILBERT; E.N.; SEFERIS, J.C.. **Composites: Part A**, v. 31, p. 717, 2000.
- HE, Y.. **Thermochimica Acta**, v. 367-368, p. 101, 2001.

JANG, B.Z. **Advanced Polymer Composites: Principles and Applications**, ASM International, USA, 1994.

LAZA, J.M.; JULIAN, C.A.; LARRAURI, E.; RODRIGUEZ, M., LEON, L.M.. **Polymer**, v. 40, p. 35, 1998.

LEE, C.L.; WEI, K.H.. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 77, p. 2149, 2000.

MALEK, J.. **Thermochimica Acta**, v. 200, p. 257, 1992.

MONTSERRAT, S.; FLAQUE, C.; PAGES, P.; MALEK, J.. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 56, p. 1413, 1995.

PETERS, S.T. **Handbook of Composites**, Chapman and Hall, London, 1998.

PHILLIPS, R.; GLAUSER, T.; MANSON, J.A.E.. **Polymer Composites**, v. 18, p. 500, 1997.

SHIN, D.D.; HAHN, H.T. **Composites part A: applied and manufacturing**, v. 31, p. 991, 2000.

WINGARD, C.D.. **Thermochimica Acta**, v. 357-358, p. 293, 2000.

DECOMPOSIÇÃO DE FOSFONATOS: USO COMO INICIADORES CATALÍTICOS DE POLIMERIZAÇÃO

Data de aceite: 05/12/2019

Rafael O. Figueiredo

Graduado em Química Industrial pela Universidade Católica de Campinas – PUCCAMP, e mestrando em Engenharia de Materiais e Nanotecnologia pela Universidade Presbiteriana Mackenzie –UPM–São Paulo
Rafael_10of_@hotmail

RESUMO: As sínteses de polímeros a partir de precursores insaturados e a síntese de poliamidas em geral pela indústria química proporcionou a criação de centenas de milhares de materiais e produtos com características específicas antes impossíveis de se obter e ampliaram as capacidades tecnológicas de diversas áreas, desde seu uso em materiais especiais de engenharia até simples utensílios domésticos. No entanto a síntese de diversos materiais poliméricos frequentemente conta com o uso de vias sintéticas que utilizam reagentes instáveis, de alto custo ou com alto impacto ambiental. Tendo em vista a criação de novas vias sintéticas para polímeros e poliamidas em geral este processo recorre ao uso de fosfonatos como iniciadores catalíticos para uma gama variada de polímeros com precursores insaturados além de seu uso em reações de epoxidação de polímeros

PALAVRAS-CHAVE: *Iniciadores catalíticos; Fosfonatos; Poliamidas.*

PHOSPHONATE DECOMPOSITION: USE AS POLYMERIZATION INITIATORS

ABSTRACT: The synthesis of polymers from unsaturated precursors and the synthesis of polyamides in general by the chemical industry enabled the creation of hundreds of thousands of materials and products with specific characteristics that were unobtainable and expanded the technological capacities of a plethora of areas, ranging from its use in special engineering materials to simple domestic tools. However, the synthesis of a diversity of polymeric materials frequently counts on the application of unstable reagents, of high cost or with a high level of potential impact in the environment. In the view of the creation of new synthetic routes for polymers and polyamides in general, this process resort to the use of phosphonates as catalytic initiators for a wide range of polymers obtainable from unsaturated precursors and its use in polymer epoxidation as well.

KEYWORDS: *Catalytic initiators; Phosphonates; Polyamides.*

1 | INTRODUÇÃO

Tendo como propósito desenvolver um

método mais eficiente e ecologicamente amigável é proposta uma nova via sintética na qual uma vasta gama de polímeros pode ser obtida utilizando os fosfonatos que contenham o grupo orgânico a ser adicionado ao polímero, como iniciadores e/ou finalizadores de polimerização para controle da reação. A nova técnica que será testada tem como intuito fornecer à indústria não apenas uma nova via sintética mais ambientalmente amigável e operacionalmente simples, mas também dispor um processo que proporcione uma versatilidade sintética ao permitir a síntese de vários polímeros por um método unificado no qual, apesar de haverem variações de fatores como concentração de reagentes e/ou catalisador de um tipo de polímero para outro, a técnica utilizada seja a mesma. Com o intuito de dar maior abrangência à capacidade de produção de plásticos na indústria, o objetivo do trabalho será desenvolver um método de síntese polimérica que seja tão eficiente quanto procedimentos já bem estabelecidos.

Também se almeja uma melhor qualidade de produto em alguns casos específicos, como no exemplo da síntese de cloreto de polivinila, ao valer-se de um procedimento que não utiliza radicais livres como iniciador de polimerização, em oposição a alguns processos atualmente em uso na indústria. A obtenção de um produto qualitativamente melhor no caso não limitativo da síntese do cloreto de polivinila na indústria pode se dar por conta da via sintética com fosfonatos ou fosfinatos não se valer do uso de radicais que podem introduzir e propagar uma miríade de variações e defeitos químicos estruturais, que costumam se propagar quando a concentração de monômero do cloreto de polivinila se encontra abaixo de um determinado limite, geralmente ao término do processamento convencional do PVC, em que empregam-se peróxidos orgânicos como iniciadores radicais de polimerização (XIE e HAMIELEC, 1994).

A aplicação de fosfinatos ou fosfonatos como iniciadores de polimerização consiste no uso de diminutas quantidades destes para a adição de um grupo orgânico inicial a um complexo metálico para que a reação de polimerização tenha início;

Com a presença do iniciador no complexo metálico, a inserção do reagente insaturado ao complexo e à ligação M-R é contínua, aumentando gradativamente o peso molecular da cadeia polimérica. O uso de fosfonatos como finalizadores por outro lado, recorre ao uso de um excesso deste em relação à concentração do catalisador para que a reação de polimerização seja finalizada, em teoria permitindo o controle relativamente preciso do tamanho da cadeia polimérica.

A proposta conta com duas vias sintéticas diferentes nas quais duas são utilizados fosfonatos ou fosfinatos como iniciadores catalíticos de polimerização. No caso da estratégia na figura 1 envolvendo fosfonato, utiliza-se um que possui uma ligação P-C (fósforo-carbono) no qual X representa um nucleófilo qualquer, R representa um grupo orgânico qualquer que tem como função se integrar ao

catalisador para o início da polimerização, R1 representa um átomo de hidrogênio, carga negativa (na forma de um sal de sódio por exemplo) ou como grupo orgânico qualquer e MY_n representa um complexo ou íon metálico em que o(s) ligante(s) Y_n pode ter n variações de 0 a 4. O mecanismo de reação demonstrado preconiza que primeiramente o fosfonato deve ser ativado através do ataque do nucleófilo X, possibilitando a obtenção de um intermediário que por sua vez desloca um ligante do catalisador, originando um fosfonato pentacoordenado que transfere o grupo R para o catalisador, ocasionando a transformação do fosfonato em um fosfato e finalmente iniciando a polimerização.

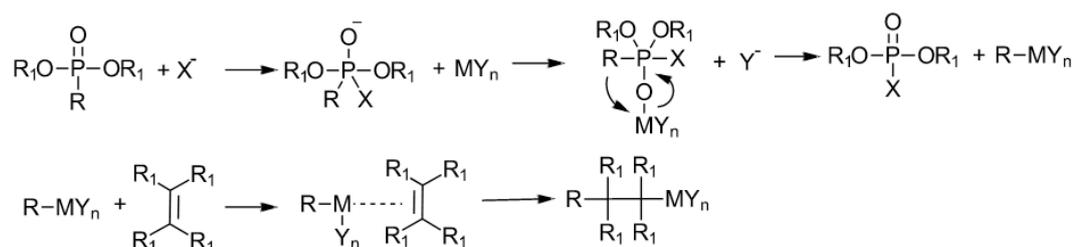


Figura 1

Fonte: do Autor (2017)

Os procedimentos para síntese de polímeros descritos em geral serão realizados em testes posteriores à síntese em condições ideais para verificar o nível de tolerância a fatores ambientais como a presença de ar atmosférico e a presença de um meio aquoso em conjunto com um co-catalisador que mantenha a eficiência do nucleófilo necessário para a polimerização. Serão testadas sínteses tanto com fosfonatos (R-P(O)(OR)₂) quanto com H-Fosfonatos (H-P(O)(OR))₂ como iniciadores catalíticos em condições relativamente parecidas para posterior comparação entre ambos os métodos par um determinado tipo de polímero.

Além da síntese de polímeros, também será estudado o uso de fosfonatos em reações de epoxidação de polímeros e moléculas orgânicas, a partir da reação de um fosfonato em conjunto com o uso de complexos metálicos com direcionadores R/S ou de sais metálicos na presença de um polímero ou molécula com um grupo fosfonato que necessariamente possua um álcool no carbono α ou β.

Experimental

Síntese de epóxidos

Para o experimento será utilizado um planejamento linear de 6 pontos para H- Fosfonatos em duplicata nos quais os fatores em variação são: catalisador e H-Fosfonato.

Como uma vasta quantidade de precursores de resinas epóxi é altamente volátil o composto que será utilizado em todos os testes serão 3-Bromo-12-propanodiol,

que apresenta um ponto de ebulição relativamente alto e excelente solubilidade em solventes polares.

Neste primeiro experimento serão utilizados:

3-Bromo-1,2-propanodiol como reagente inicial; Ácido Sulfúrico Fluoreto de tetrametilamônio (Anidro) (TMAF); Catalisador (Pd(OAc)₂);

Tripropilamina;

Fosfonato monossódico (NaH₂PO₃) Tempo total para cada ensaio = 2h

Catalisador (mol%)	Fosfonato de sódio (g)	Tripropilamina (Vol.)	3-bromo-1,2-propanodiol (g)	TMAF (g)	Temperatura (°C)
0,1	0,7196	3,65·10 ⁻³ cm ³	0,8855	1,788·10 ⁻³ g	65
0,8	0,8635	0,01826cm ³	1,0626	8,94·10 ⁻³ g	65
1,5	1,007	0,03653cm ³	1,24	0,0179g	65
2,2	1,1513	0,1095cm ³	1,4168	0,0536g	65
2,9	1,295	0,1826cm ³	1,594	0,0894g	65
3,6	1,439	0,2921cm ³	1,771	0,143g	65

Tabela 1. Valores dos componentes dos ensaios para um ensaio com volume total de 3mL

Fonte: do autor.

A ordem de execução dos ensaios e das duplicatas será aleatorizada e o pH da solução será mantido constante por toda duração do experimento. Além disso é fundamental que o fluoreto de tetrametilamônio usado seja anidro.

O solvente utilizado será diglima, THF ou 1,4-dioxano ou um éter devido à inércia desse grupo funcional em relação aos reagentes utilizados e sua capacidade de complexação do catalisador. A reação deve ser feita em um solvente aprótico polar para não interferir no rendimento, no entanto, quantidades traço de água derivadas do solvente ou dos reagentes são aceitáveis.

O fosfonato de sódio será neutralizado com uma quantidade equimolar de ácido tricloroacético e a reação será realizada por um período de 2h

Após o ensaio os componentes serão separados por partição líquido-líquido e a fase contendo o produto de interesse será destilada e analisada em HPLC-IV para caracterização.

Síntese de Polímeros com Fosfonatos

Para o experimento será utilizado um planejamento linear de 6 pontos para H-Fosfonatos e de 6 pontos para ácidos fosforosos (R-P(O)(OH)₂), ambos em duplicata

nos quais os fatores em variação são: catalisador, fosfonato e base de Lewis para ácidos fosforosos (R-P(O)(OH)₂) e catalisador, fosfonato e base de Lewis.

A reação para ambos os casos é idealizada em um experimento com volume total de 3mL e pode ser expandida a valores maiores dos fatores que constam nas tabelas 1 e 2, caso necessário.

Síntese de Poliestireno com H-Fosfonatos como Iniciadores Catalíticos

Neste primeiro experimento serão utilizados:

Fosfito de dibenzila ((C₆H₅CH₂O)₂P(O)H) (dibenzyl phosphite) como iniciador catalítico;

Estireno Fluoreto de tetrametilamônio (Anidro) (TMAF);

Catalisador [1,2-Bis(Difenilfosfino)etano] Diacetato Níquel (II) ou ([1,2-Bis(diphenylphosphino) ethane] Diacetatenickel (II));

Tripropilamina.

Tempo total para cada ensaio = 2h

Catalisador (mol%)	Fosfito de Dibenzila (Vol.)	Tripropilamina (Vol.)	Estireno (g)	TMAF (g)	Temperatura (°C)
0,1	4,24·10 ⁻³ cm ³	3,65·10 ⁻³ cm ³	2	1,788·10 ⁻³ g	75
0,8	0,0212cm ³	0,01826cm ³	2	8,94·10 ⁻³ g	75
1,5	0,042418cm ³	0,03653cm ³	2	0,0179g	75
2,2	0,12725cm ³	0,1095cm ³	2	0,0536g	75
2,9	0,21209cm ³	0,1826cm ³	2	0,0894g	75
3,6	0,3393cm ³	0,2921cm ³	2	0,143g	75

Tabela 1. Valores dos componentes dos ensaios para um ensaio com volume total de 3mL

Fonte: do autor.

O solvente utilizado será diglima, THF ou 1,4-dioxano ou um éter devido à inércia desse grupo funcional em relação aos reagentes utilizados e sua capacidade de complexação do catalisador. A reação deve ser feita em um solvente aprótico polar para não interferir no rendimento, no entanto, quantidades traço de água derivadas do solvente ou dos reagentes são aceitáveis.

Após o ensaio os componentes serão separados pela centrifugação da solução e a separação do componente sólido do solvente e lavagem do componente sólido com clorofórmio ou outro solvente orgânico, seguido pela filtração à vácuo do sólido e lavagem deste com solvente orgânico. Por fim o produto será analisado em FTIR, MEV HPLC para caracterização.

Os experimentos expostos neste artigo estão sendo ajustados e serão realizados por uma empresa especializada em ensaios químicos até o prazo em final de agosto de 2017 e os resultados em forma de artigo estarão disponíveis no começo de setembro.

REFERÊNCIAS

Cerruti, L. **Historical and Philosophical Remarks on Ziegler-Natta Catalysts: A Discourse on Industrial Catalysis**. HYLE, Vol. 5 (1999), 3-41.

Teo, P.; Guoa, J. **Anti-Markovnikov oxidation and hydration of terminal olefins**. The Royal Society of Chemistry 2014, 43, 6952–6964.

Montchamp, J-L.; Sylvine, D-L. **Palladium-Catalyzed Hydrophosphinylation of Alkenes and Alkynes**. Journal of American Chemical Society 124, 9386-9387, 2002.

XIE, T.Y.; HAMIELEC, A. E. **Experimental investigation of vinyl chloride polymerization at high conversion: polymer microstructure and thermal stability and their relationship to polymerization conditions**. POLYMER, Vol. 35 Num. 7, p.1526-1534, 1994.

CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS, FÍSICAS E BIOLÓGICAS DOS ÁCIDOS HÚMICOS E SEUS EFEITOS EM PLANTAS

Data de aceite: 05/12/2019

Tadeu Augusto van Tol de Castro

UFRRJ – IA – Departamento de Solos – Lab. de
Química Biológica do Solo
<http://lattes.cnpq.br/6353947754324048>

Débora Fernandes da Graça Mello

UFRRJ – IA – Departamento de Solos – Lab. de
Química Biológica do Solo
<http://lattes.cnpq.br/1460127973103240>

Orlando Carlos Huertas Tavares

UFRRJ – IA – Departamento de Solos – Lab. de
Química Biológica do Solo
<http://lattes.cnpq.br/6517289620714369>

Thainá Louzada dos Santos

UFRRJ – IA – Departamento de Solos – Lab. de
Química Biológica do Solo
<http://lattes.cnpq.br/3454701290869411>

Danielle França de Oliveira

UFRRJ – IA – Departamento de Solos – Lab. de
Química Biológica do Solo
<http://lattes.cnpq.br/5563595706020944>

Octavio Vioratti Telles de Moura

UFRRJ – IA – Departamento de Solos – Lab. de
Química Biológica do Solo
<http://lattes.cnpq.br/3744231851679666>

Hellen Fernanda Oliveira da Silva

UFRRJ – IA – Departamento de Solos – Lab. de
Química Biológica do Solo
<http://lattes.cnpq.br/8215713473257692>

Anne Caroline Barbosa de Paula Lima

UFRRJ – IA – Departamento de Solos – Lab. de
Química Biológica do Solo
<http://lattes.cnpq.br/5224608237548079>

Tamiris Conceição de Aguiar

UFRRJ – IA – Departamento de Solos – Lab. de
Química Biológica do Solo
<http://lattes.cnpq.br/0603621640023337>

Lucas de Souza da Silva

UFRRJ – IA – Departamento de Solos – Lab. de
Química Biológica do Solo
<http://lattes.cnpq.br/3760372132788863>

Raphaella Esterque Cantarino

UFRRJ – IA – Departamento de Solos – Lab. de
Química Biológica do Solo
<http://lattes.cnpq.br/4832469430969322>

Andrés Calderín García

UFRRJ – IA – Departamento de Solos – Lab. de
Química Biológica do Solo
<http://lattes.cnpq.br/8896375232574274>

RESUMO: A matéria orgânica humificada presente nos solos e sedimentos é resultante da degradação química e biológica de resíduos vegetais, animais e da atividade de microrganismos. As substâncias húmicas (SH) possuem a capacidade de afetar o crescimento e desenvolvimento de diversas espécies de plantas cultivadas em vários tipos de solo, substratos inertes e meios hidropônicos. É indiscutível que os ácidos húmicos (AH) exercem

diversos efeitos positivos em plantas, porém o mecanismo pelos quais atuam ainda não estão totalmente elucidados. O objetivo desta revisão foi discutir as principais características da matéria orgânica humificada e dos ácidos húmicos, assim como os diversos efeitos desencadeados pela bioatividade e possíveis mecanismos de ação dessas supramoléculas em plantas. Os efeitos dos AH mais observados em plantas estão ligados ao sistema radicular, através da indução à formação de raízes laterais e adventícias, e pelo estímulo ao alongamento e espessamento das raízes, o que resulta em maior área e volume. Os ácidos húmicos atuam em diversos níveis de organização e de etapas relacionadas a fisiologia das plantas, como expressão de genes, efeitos sobre o metabolismo primário e secundário, crescimento e desenvolvimento, e produção. Os efeitos diretos dos AH sobre as plantas são resultados dos benefícios sobre o transporte iônico, o que facilita a absorção de nutrientes; do aumento da respiração e da velocidade de reações enzimáticas no ciclo de Krebs, o que estimula a produção de ATP; do aumento dos teores de pigmentos fotossintéticos; do efeito sobre a síntese de proteínas; e do estímulo ou inibição da atividade de diversas enzimas. A utilização de substâncias húmicas, principalmente de ácidos húmicos, como bioestimulantes na produção agrícola vem crescendo cada vez mais nos últimos anos, sendo de suma importância uma compreensão cada vez mais ampla sobre a atividade biológica exercida por essas substâncias.

PALAVRAS-CHAVE: Matéria orgânica, substâncias húmicas, bioatividade.

ABSTRACT: The humified organic matter present in soils and sediments is the result of chemical and biological degradation of plants, animals and microorganism activity. Humic substances (HS) have the ability to affect the growth and development of various plant species cultivated in various soil types, inert substrates and hydroponic media. There is no doubt that humic acids (HA) have several positive effects on plants, but the mechanism by which they act is not yet fully understood. The aim of this review was to discuss the main characteristics of humified organic matter and humic acids, as well as the various effects triggered by bioactivity and possible mechanisms of action of these supramolecules in plants. The most commonly observed effects of HA on plants are linked to the root system by inducing the formation of lateral and adventitious roots, and by stimulating root elongation and thickening, which results in a greater root area and volume. Humic acids act at various levels of organization and stages related to plant physiology, such as gene expression, effects on primary and secondary metabolism, growth and development, and production. The direct effects of HA on plants are the result of benefits on ion transport, which facilitates nutrient absorption; increased breathing and the speed of enzymatic reactions in the Krebs cycle, which stimulates ATP production; increased levels of photosynthetic pigments; the effect on protein synthesis; and stimulating or inhibiting the activity of various enzymes. The use of humic substances, especially humic acids, as biostimulants in agricultural production has been increasing in the last years, and a growing understanding of the bioactivity exerted by these substances is of paramount importance.

KEYWORDS: Organic matter, humic substances, bioactivity.

INTRODUÇÃO

A matéria orgânica humificada, também conhecida como substâncias húmicas (SH), corresponde à maior parte da matéria orgânica, sendo o restante classificado como matéria orgânica não humificada. As SH são originadas por transformações de resíduos orgânicos, resultando em uma supramolécula, com predomínio estrutural de polissacarídeos, polipeptídeos, éteres, ésteres, álcoois, ácidos alifáticos e anéis aromáticos (MUSCOLO & SIDARI, 2009; MORA et al., 2010; CANELLAS et al., 2012).

A maior fração das SH corresponde aos ácidos húmicos (AH), sendo o principal alvo de estudos na área. Estruturalmente, os ácidos húmicos e fúlvicos são similares, apresentado suas principais diferenças no peso molecular e grupos funcionais. Em meio fortemente ácido os AH encontram-se insolubilizados, pois com a protonação dos grupos funcionais as estruturas colapsam e ocorre precipitação das moléculas. Esta fração húmica é a mais reativa e estável da matéria orgânica humificada (CANELLAS et al., 2001; JANNIN et al., 2012).

Os ácidos húmicos apresentam complexa bioatividade, desencadeando efeitos distintos sobre o desenvolvimento vegetal, atuando nas plantas de forma direta e indireta, sendo diretamente pelas modificações na arquitetura e no metabolismo vegetal e indiretamente pelas melhorias ocorridas no solo (MUSCOLO et al., 2007; BALDOTTO & BALDOTTO, 2014).

Nas últimas décadas houve um crescente aumento no que diz respeito a estudos envolvendo a atividade resultante da aplicação de ácidos húmicos em plantas. Os efeitos mais expressos e observados em estudos estão relacionados ao sistema radicular, pelo estímulo à emissão, alongamento e espessamento de raízes, refletindo em uma maior área e volume radicular (TREVISAN et al., 2009; CANELLAS et al., 2011; BALDOTTO et al., 2012; TAVARES, 2014; GARCÍA, 2016b; GARCÍA, 2018).

Além dos estímulos radiculares, diversos autores observaram aumento na atividade de enzimas relacionadas ao sistema oxidativo, ao metabolismo do carbono e do nitrogênio, melhoria no desenvolvimento de plantas cultivadas em meio contaminado com metais pesados, aumento na síntese e atividade de bombas de prótons, aumento no teor de nutrientes foliares, estímulo na síntese de pigmentos fotossintéticos, incremento da fotossíntese e aumento da massa vegetal e da produção de flores, frutos e sementes (FAÇANHA et al., 2002; VACCARO et al., 2009; MORA et al., 2010; GARCÍA et al. 2012; JANNIN et al., 2012; CANELLAS et al., 2013; GARCÍA, 2013; SERGIEV et al. 2013; BALDOTTO & BALDOTTO, 2014; GARCÍA et al., 2016; GARCÍA et al., 2018).

É indiscutível a ocorrência de diversos efeitos positivos acarretados pelas SH, tanto no solo como nas plantas. Cada vez mais estudos têm sido realizados nesta área,

visando compreender os mecanismos pelos quais os AH exercem sua bioatividade. A atividade biológica destas supramoléculas está diretamente associada à sua origem, tamanho molecular, composição, estrutura e concentração. É essencial uma melhor compreensão sobre a bioatividade exercida pelas SH, para que assim haja uma aplicação efetiva e objetiva na produção e desenvolvimento agrícola.

Esta revisão teve como objetivo conceituar e elencar algumas características físicas, químicas e biológicas da matéria orgânica humificada, assim como da fração reativa mais expressiva, os ácidos húmicos (AH), além de apresentar diversos efeitos desencadeados em plantas observados pela aplicação dessas substâncias.

MATÉRIA ORGÂNICA HUMIFICADA

A matéria orgânica possui fundamentalmente dois grupos, o das substâncias não-humificadas e o das substâncias húmicas (SH). O primeiro é formado por compostos quimicamente definidos, geralmente incolores, simples e de baixo peso molecular, utilizados como substrato por microrganismos, sendo assim, de existência transitória. Alguns exemplos são os aminoácidos, proteínas, álcoois, ligninas e aldeídos. As SH constituem aproximadamente 60% da matéria orgânica, sendo amplamente distribuídas no planeta, estando presentes no solo, na água e nos sedimentos, e representam o maior reservatório de carbono orgânico da Terra (MUSCOLO et al., 2007; MUSCOLO & SIDARI, 2009).

Muscole et al. (2007) afirmam que as SH são formadas por transformação química e biológica de matéria vegetal e animal, e de metabolismo microbiano, resultando em uma estrutura supramolecular composta por moléculas heterogêneas, de coloração escura e maior estabilidade e peso molecular, interagindo em função do seu tamanho, forma, afinidade química e hidrofobicidade.

Piccolo (2016) caracteriza o processo de humificação como dinâmico, ocorrendo interação por forças covalentes, forças de van der Waals, ligações π - π e CH- π , entre biomoléculas, lipídeos, polissacarídeos, DNA, RNA, entre outros, originando uma molécula supraestrutural.

Os principais componentes moleculares das substâncias húmicas são os ácidos alifáticos, os éteres, os ésteres, os álcoois, os anéis aromáticos, os polissacarídeos e os polipeptídeos. Embora as ações funcionais dessas substâncias sofram influência direta pela configuração química que apresentam em solução, as relações entre atividade e estrutura não são claras (MORA et al., 2010; CANELLAS et al., 2012).

Existem pelo menos quatro vias principais responsáveis pela formação das substâncias húmicas: a partir de açúcares, polifenóis, lignina e ligninas modificadas; sendo o grau de ocorrência de cada uma dependente das características predominantes do ambiente durante o processo de decomposição. As quatro vias

podem ocorrer simultaneamente, porém não com a mesma intensidade. Todos os mecanismos de formação envolvem ação microbiana sobre o resíduo inicial e posterior incorporação de compostos nitrogenados (ROSA, 2001; SANTOS, 2014).

A matéria orgânica humificada é dividida classicamente em três principais frações com distintas características físico-químicas, baseando-se em suas propriedades de solubilidade. São usualmente classificadas como: ácido fúlvico (AF), fração solúvel em meios alcalino e ácido; ácido húmico (AH), fração solúvel em meio alcalino e insolúvel em meio ácido ($\text{pH} < 2$); e humina, fração insolúvel em qualquer condição de pH (BOTERO, 2010).

No entanto, alguns autores defendem que as huminas não satisfazem a definição clássica de substâncias húmicas, pois estas parecem estar compostas por uma mistura complexa de agregados estáveis de biomoléculas e não de material humificado, podendo corresponder basicamente a fragmentos de ácidos húmicos fortemente ligados à fração mineral do solo (SIMPSON et al., 2007; GARCÍA et al., 2016b).

A possibilidade de isolar a partir da matéria orgânica humificada as frações fundamentais das substâncias húmicas, permitiu o avanço no estudo e conhecimento sobre suas estruturas, propriedades e funções, sendo os ácidos húmicos e ácidos fúlvicos os maiores alvos de interesse e pesquisa. As características relacionadas a estrutura das frações húmicas são dependentes da fonte de origem e do período de formação ou transformação (GARCÍA, 2013).

Processos químicos, físicos e espectroscópicos aplicados com êxito em pesquisas envolvendo macromoléculas têm sido utilizados para estudos com substâncias húmicas, visando estabelecer a composição e estrutura geral da molécula, assim como justificar as diversas propriedades que elas apresentam. Os estudos dessas substâncias vão desde os métodos de extração, fracionamento e purificação até a caracterização. Os métodos de extração mais utilizados são Kononova, Dabin, Danneberg & Ullah, Schnitzer, Swift, Benites e os de purificação são os com ácido fluorídrico (HF), resina DAX-8 e diálise, além do processo de liofilização (PRIMO, MENEZES & SILVA, 2011; CANELLAS et al., 2012). Segundo García (2013) dentre as técnicas de caracterização estruturais mais utilizadas estão: as espectrofotométricas (UV-vis e Fluorescência), as espectroscópicas (FTIR, RMN¹³C e ¹H), as espectrométricas (espectrometria de massas), as cromatográficas (HPSEC) e as microscópicas (MEV), assim como as diferentes combinações destas.

Mesmo com todas as contradições existentes em relação ao modelo estrutural, algumas características das SH já estão esclarecidas: a) os ácidos húmicos e ácidos fúlvicos são misturas heterogêneas de moléculas polidifusas, com intervalos de massa molar variando de algumas centenas até milhares (STEVENSON, 1982); b) existem alterações na razão entre ácido húmico e ácido fúlvico em função do material

de origem. Essa razão está associada ao grau de humificação do mesmo (ROCHA, ROSA & FURLAN, 1998).

Segundo Sposito (2004), as substâncias húmicas possuem quatro principais propriedades de acordo com a estrutura que apresentam: polifuncionalidade, caracterizada por um grande número de grupos funcionais que proporcionam amplo espectro de reatividade; carga macromolecular negativa, que permite maior reatividade com outras moléculas; hidrofiliidade, que corresponde a tendência de formar fortes pontes de hidrogênio com a água; e maleabilidade estrutural, que diz respeito a capacidade de associação intermolecular e alteração na conformação da molécula em função da variação de pH, dos valores de redox, da concentração eletrolítica e da ligação com grupamentos funcionais.

Diversos estudos relatam a capacidade de SH de diferentes origens em aumentar a agregação do solo, retenção de água, trocas iônicas e complexação de íons tóxicos no solo. São substâncias consideradas bioestimulantes por promoverem o desenvolvimento vegetal por meio de pequenas quantidades. Nas plantas modificam a morfologia, crescimento e a arquitetura das raízes, atuam sobre o desenvolvimento da planta, aumentam a taxa respiratória e estimulam o ciclo de Krebs, a fotossíntese e a produção de adenosina trifosfato e aminoácidos (MUSCOLO et al., 2007; TREVISAN et al., 2009; JANNIN et al., 2012).

A aplicação de substâncias húmicas em cultivos e sua capacidade para atuarem como promotores de crescimento em plantas têm criado progressivamente maior interesse na agricultura. Essas moléculas possuem importância ecológica, pois regulam uma série de processos químicos e biológicos ocorrentes em ecossistemas naturais. Ainda não foram desenvolvidas, devido à complexidade molecular, técnicas de produção capazes de controlar a atividade dessas substâncias. O estabelecimento de relações entre estrutura e bioatividade das SH é fundamental para desenvolver recursos que possam ser utilizados na produção e desenvolvimento agrícola (MORA et al., 2012; CANELLAS et al., 2012; AGUIAR et al., 2013).

ÁCIDOS HÚMICOS

Os efeitos desencadeados pelos ácidos orgânicos, principalmente pelos ácidos húmicos, direcionaram a atenção da comunidade científica a partir da década de 40, quando o Dr. Leonard constatou as excelentes características agronômicas resultantes de minerais lignitos, com elevado grau de oxidação, para o solo e plantas. Estes minérios apresentavam abundância na quantidade de ácidos húmicos, que posteriormente passou a ser conhecido como leonardita (FILHO & SILVA, 2017).

Os ácidos húmicos (AH) englobam a maior fração das substâncias húmicas, sendo o principal foco de estudos na área. Estruturalmente, as três frações húmicas

possuem similaridades, diferindo principalmente em peso molecular e grupos funcionais. Os AH são insolúveis em meio fortemente ácido, pois com a protonação dos grupamentos funcionais ocorre o colapso da estrutura e a precipitação das moléculas. Essa substância representa a fração reativa mais estável da matéria orgânica humificada (CANELLAS et al., 2001; JANNIN et al., 2012).

A relação carbono/nitrogênio dos ácidos húmicos é superior em 50% à média encontrada na matéria orgânica, o que lhe atribui maior estabilidade no ambiente. Possuem maior conteúdo de carbono e nitrogênio e menor conteúdo de oxigênio quando comparados aos ácidos fúlvicos, resultando em uma maior massa molecular (FILHO & SILVA, 2017). É possível constatar um estágio de humificação mais avançado devido ao grau de polimerização relativamente maior dos AH, como é demonstrado na Figura 1 através do esquema da evolução contínua das substâncias húmicas, demonstrando a menor estabilidade dos ácidos fúlvicos e maior estabilidade das huminas quando comparados ao AH.

Substâncias húmicas				
ácidos fúlvicos		ácidos húmicos		huminas
Amarelo claro	Amarelo escuro	marrom	Cinza/preto	preto
-----aumento da intensidade de coloração----->----->----->				
-----aumento do grau de polimerização----->----->----->				
-----aumento da massa molecular----->----->----->				
-----aumento no conteúdo de C----->----->----->				
-----diminuição do conteúdo de O----->----->----->				
-----decréscimo na acidez trocável----->----->----->				
-----decréscimo na solubilidade----->----->----->				

Figura 1. Esquema ilustrativo da evolução contínua das substâncias húmicas de acordo com Stevenson (1994).

No contexto químico, os ácidos húmicos são extremamente complexos, integrados por polímeros compostos de cadeias aromáticas e alifáticas com alto peso molecular, e elevada capacidade de troca catiônica (FILHO & SILVA, 2017).

A composição média de uma unidade básica para o ácido húmico, em termo de fórmulas químicas médias é $C_{187}H_{186}O_{89}N_9S$. Esta composição depende da origem, mas geralmente está nas faixas de 53,8 – 58,7% de carbono; 32,8 – 38,3% de oxigênio; 3,2 – 6,2% de hidrogênio; 0,8 – 4,3% de nitrogênio; e 0,4 – 1,0% de enxofre. Apesar da estrutura dos AH não estar completamente elucidada, sabe-se que são formados por agregados heterogêneos, estabilizados por ligações de hidrogênio e interações hidrofóbicas (Figura 2) (SANTOS & CAMARGO, 1999; PICCOLO, 2001; PINHEIRO, 2010).

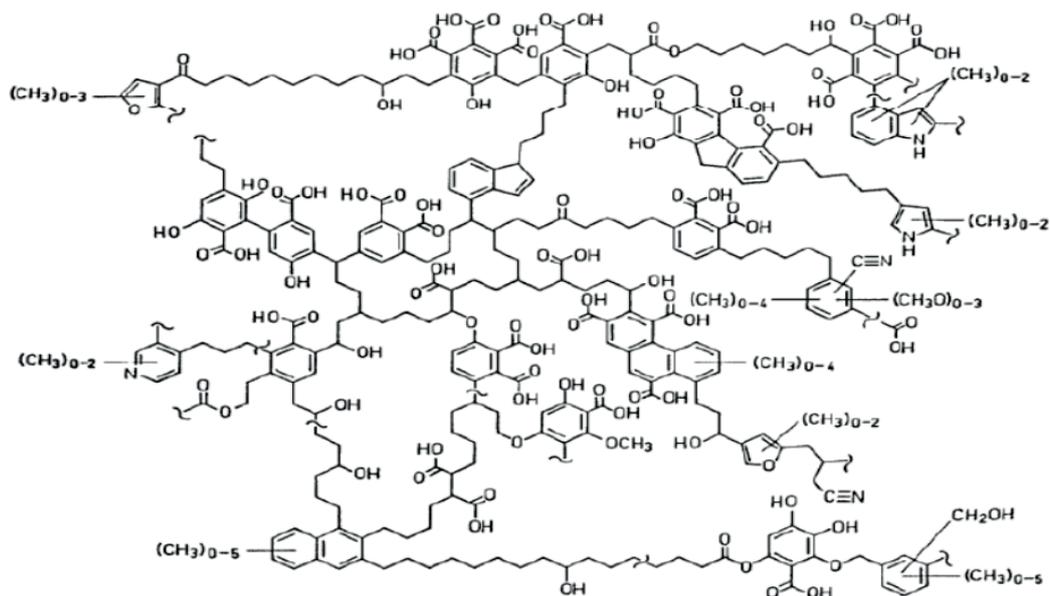


Figura 2. Estrutura bidimensional do ácido húmico elaborada por Schnitzer.

Fonte: PINHEIRO, 2010.

A proeminência dos grupamentos funcionais carboxílicos e de OH-fenólicos exerce significativa responsabilidade na acidez dos ácidos húmicos. Essas moléculas apresentam saldo de carga negativo mesmo em pH ácido, por conta principalmente da ocorrência de dissociação de grupos carboxílicos ($pK < pH$ do solo). Sendo assim, a acidez total dos grupos funcionais encontrados nos ácidos húmicos é normalmente calculada pela soma dos grupamentos carboxílicos e fenólicos (SUTTON & SPOSITO, 2005; SPOSITO, 2008).

Segundo Baldotto & Baldotto (2014) dentre as fontes mais comuns para a extração de ácidos húmicos estão “a leonardita, o carvão, o solo, os resíduos de animais, os compostos orgânicos feitos de húmus de minhoca (vermicomposto), de torta de filtro, de esterco bovino, de cama-de-frango, de resíduos de alimentos, de lixo urbano, de lodo e de sedimentos”. Independente da fonte utilizada, é comum observar que concentrações menores de AH apresentam atividade estimulante na fisiologia vegetal, e que elevadas concentrações resultam em inibição do crescimento e desenvolvimento das plantas (BALDOTTO et al., 2009).

Devido à sensibilidade e alterações no sistema, relacionadas à concentração e às características químicas, os ácidos húmicos tem sido predominantemente escolhidos para avaliar a reatividade da matéria orgânica humificada no ambiente, através da qualidade e quantidade de grupos funcionais presentes em sua estrutura e pela capacidade de prover substâncias bioativas (PICCOLO, 2001; NARDI et al., 2002; CANELLAS et al., 2008).

O custo dos AH é considerado baixo, uma vez que são extraídos de compostos orgânicos e aplicados em baixas concentrações. Seu potencial de uso na conservação

e manejo dos ecossistemas naturais e agrários é promissor, sendo necessários estudos que definam as concentrações a serem aplicadas, os métodos de aplicação e as propriedades a serem avaliadas para sua produção e comercialização (ARANCON et al., 2006; AMERI & TEHRANIFAR, 2012).

BIOATIVIDADE DOS ÁCIDOS HÚMICOS

Os ácidos húmicos possuem atividade biológica bastante complexa, apresentando diferentes efeitos sobre o metabolismo das plantas nos sistemas em que foram testados. Com a decomposição dos resíduos orgânicos não ocorre destruição total das substâncias bioativas, podendo ocorrer modificação destas, e formação de novas moléculas estabilizadas junto às substâncias húmicas. Notadamente, os AH alteram o desenvolvimento das plantas. Estas substâncias interferem indiretamente nas plantas pelos efeitos ocasionados no solo, e diretamente pelas alterações na arquitetura e no metabolismo vegetal (MUSCOLO et al., 2007; BALDOTTO & BALDOTTO, 2014).

No solo, os ácidos húmicos interferem no matiz e no croma, fazendo com que apresente coloração mais escura, o que auxilia na retenção de calor e favorece a germinação, o crescimento e a atividade microbiana. Atuam como agente cimentante formando complexos organo-minerais com argilas, aumentando a estabilidade dos agregados e favorecendo a aeração e manutenção da estrutura do solo. Possuem elevada capacidade de retenção de umidade, auxiliando na proteção contra a erosão e beneficiando as plantas pela liberação gradual de água. Ao ocorrer associação de AH com materiais minerais e sais solúveis, formam-se estruturas insolúveis, evitando a perda de nutrientes por lixiviação. Apresentam função tamponante em amplos intervalos de pH, ajudando a manter o equilíbrio da solução do solo. A degradação destas substâncias promove a liberação de íons e moléculas, fornecendo nutrientes para o crescimento das plantas. São responsáveis pelo incremento da capacidade de troca catiônica e aniônica, protegendo e disponibilizando os íons para as plantas. Além de exercerem função na formação de complexos com espécies metálicas e nutrientes presentes no solo, resultando na detoxificação de íons tóxicos e no aumento da mobilidade de íons (CANELLAS & SANTOS, 2005; SANTOS, 2014; FILHO & SILVA, 2017).

No corpo da planta, os ácidos húmicos exercem influência em níveis distintos de organização e em diversas etapas envolvidas na fisiologia vegetal, como expressão de genes, presença de organelas, metabolismo primário e secundário, crescimento e desenvolvimento, e produção de flores, frutos e sementes (TREVISAN, 2011; JANNIN et al., 2012). Segundo Nannipieri et al.(1993), os efeitos diretos dos AH sobre o metabolismo das plantas, que estimulam o crescimento e desenvolvimento

vegetal, são resultados: da influência positiva sobre o transporte de íons, facilitando a absorção de nutrientes; do aumento da respiração e da velocidade das reações enzimáticas no ciclo de Krebs, aumentando a produção de ATP; do aumento do conteúdo de clorofila; do aumento da síntese de ácidos nucleicos; do efeito seletivo sobre a síntese proteica; e do estímulo ou inibição da atividade de diversas enzimas.

Em estudos realizados por Asli & Neumann (2009) e García et al. (2012, 2014) os autores demonstraram que após a aplicação de ácidos húmicos parece ocorrer um tipo de “estresse coloidal”, havendo aglomeração de fragmentos húmicos com estruturas mais flexíveis, depositando-se na superfície das raízes e causando entupimento dos poros, implicando assim em alterações metabólicas na planta. Foi demonstrado que este processo resulta na regulação dos níveis de EROs e na atividade de enzimas associadas ao metabolismo oxidativo.

Em consequência ao estresse ocasionado pela aglomeração das substâncias húmicas em raízes foram registrados aumento no desenvolvimento e crescimento radicular, e interpretados como um processo de adaptação ao estresse (FERNANDES, SOUZA & SANTOS, 2018). Petrov et al. (2015) afirmam que em determinadas situações alguns níveis de estresse podem resultar em melhorias nas funções metabólicas das plantas, fenômeno conhecido como “eustresse”.

Os efeitos mais observados dos AH nas plantas estão associados ao sistema radicular, através da formação de raízes laterais, adventícias e de pêlos radiculares, e promoção do alongamento da raiz. Estudos realizados por diversos autores demonstraram a expressão desses efeitos no desenvolvimento radicular pela aplicação de substâncias húmicas (SILVA et al., 2000; TREVISAN et al., 2009; CANELLAS et al., 2011; BALDOTTO et al., 2012; TAVARES, 2014; GARCÍA, 2016b; GARCÍA, 2018). Todas essas alterações na morfologia das raízes aumentam a massa e área de superfície radicular, melhorando a eficiência na absorção de água e nutrientes, além de favorecer a interação planta-microrganismo, devido ao aumento dos locais de ligação e infecção das raízes. Os mecanismos de atuação dos ácidos húmicos nas raízes ainda não foram totalmente esclarecidos (BALDOTTO & BALDOTTO, 2014).

A concepção do arranjo supraestrutural dos AH preconiza que compostos de reconhecida capacidade em regular e estimular o crescimento vegetal estejam unidos à supra-estrutura (ROSA et al., 2009). Puglisi et. al (2008) observaram aumento na exsudação de ácido orgânico em plantas de milho submetidas à aplicação de substâncias húmicas. A liberação de prótons e ácidos orgânicos na rizosfera resultam em alteração de pH neste meio, possibilitando a dissociação das supraestruturas húmicas e subsequente disponibilização das frações bioativas, de outra forma indisponíveis (RUSSELL et al., 2006).

As propriedades que as substâncias húmicas apresentam são dependentes

de suas estruturas, e possuem influência direta na atividade biológica que exercem em plantas (BERBARA & GARCÍA, 2014). Em trabalho realizado por García et al. (2016a) em plantas de arroz, os autores observaram, entre outros fatores, que as estruturas de AH contendo cadeias alifáticas não funcionalizadas, carbonilas e carboxilas, estão correlacionadas com o número e alongamento de raízes de menor diâmetro, enquanto estruturas aromáticas funcionalizadas e não-funcionalizadas e cadeias alifáticas funcionalizadas associaram-se ao alongamento de raízes de maior diâmetro.

García et al. (2012, 2014) mostraram que estruturas alifáticas e funcionalizadas com oxigênio em ácidos húmicos de vermicomposto parecem ser responsáveis pelos efeitos protetores em plantas de arroz submetidas a déficit hídrico. A melhoria na germinação de sementes de algumas espécies foi observada pela aplicação de substâncias húmicas com maior teor de fenólicos, hidroxilas e oxigênio (TRAVERSA et al., 2014).

Plantas de milho tiveram o crescimento radicular e atividade enzimática estimulados por fragmentos húmicos mais hidrofílicos e menos complexos (VACCARO et al., 2009). Já Canellas et al. (2012) constataram a (?) relação entre a hidrofobicidade dos ácidos húmicos com sua bioatividade. Uma correlação positiva foi observada entre a presença de grupamentos metoxi, cadeias aromáticas substituídas e carboxilas, com o efeito desencadeado em plantas (AGUIAR et al., 2013).

Autores como Trevisan et al. (2009) e Muscolo, Sidari & Nardi (2013) relataram a presença de auxinas na estrutura dos ácidos húmicos. Porém, os estímulos ao crescimento e desenvolvimento do sistema radicular, em resposta à aplicação de ácidos húmicos, não se devem somente aos efeitos hormonais.

Estudos apontam, quanto à atuação celular e molecular dos ácidos húmicos, para um estímulo da atividade e síntese de enzimas H^+ -ATPases (bombas de prótons) da membrana plasmática (MP), em um efeito semelhante ao auxínico (FAÇANHA et al., 2002; JINDO et al., 2012). Façanha et al. (2002) demonstraram que a aplicação de ácidos húmicos promoveu o desenvolvimento radicular e estimulou a atividade das bombas de prótons da MP em plantas.

A extrusão de prótons pelas H^+ ATPases membranares, gerando um gradiente eletroquímico entre o citosol e o apoplasto, está envolvida diretamente em dois mecanismos essenciais para o desenvolvimento das plantas: a energização de sistemas secundários de transportes de íons, fundamental para absorção de nutrientes; e o aumento da plasticidade da parede celular, fator essencial para o processo de alongamento celular. Relacionado ao primeiro mecanismo, Nardi et al. (2002) constataram um incremento de mais de 89% no transporte de nitrato, quando comparado ao controle, em plantas tratadas com SH. O segundo mecanismo está

relacionado com a teoria do crescimento ácido, que postula que a acidificação do apoplasto, através do bombeamento de prótons pelas H⁺-ATPases da membrana plasmática, ativa enzimas específicas que atuam sobre a parede celular, permitindo que ocorra o alongamento (RAYLE & CLELAND, 1992; FAÇANHA et al. 2002; SONDERGAARD, SCHULZA & PALMGREN, 2004).

Além dos efeitos dos AH nas raízes, pode-se destacar também efeitos positivos na parte aérea, como aumento no teor de nutrientes nas folhas, estímulo na biossíntese de clorofilas e carotenóides, e incremento na presença de cloroplastos e no processo fotossintético. Esses fatores contribuem para o aumento da biomassa vegetal e produção de flores, de frutos e de sementes (MORA et al., 2010; JANNIN et al., 2012; BALDOTTO & BALDOTTO, 2014). Mora et al. (2010) trataram plantas de pepino com ácido húmico via radicular e verificaram alterações na distribuição de nitrato entre parte aérea e raiz. Os autores concluíram que o aumento da concentração deste ânion na parte aérea está relacionado com o aumento na concentração de citocininas e poliaminas, estimulando o crescimento.

Enzimas ligadas à assimilação do nitrogênio, como a nitrato redutase e glutamina sintetase, foram estimuladas por adição de AH em diferentes condições de cultivo. Após aplicação da SH houve diminuição pela metade no teor de carboidratos totais das folhas, em comparação com as plantas controle. Enquanto nas plantas aplicadas com essa substância houve redução nas taxas de glicose e frutose, também ocorreu aumento na concentração de amido (CANELLAS et al., 2013). Pizzeghello, Nicolini & Nardi (2001) observaram aumento na atividade da enzima invertase, favorecendo a formação de hexose a partir da hidrólise de sacarose, originando um substrato disponível para células em desenvolvimento.

A aplicação de diferentes doses de AH no sistema radicular de plantas de arroz sob déficit hídrico, demonstrou efeitos de proteção antiestresse, comprovando-se pela baixa atividade das peroxidases (POX), baixos níveis de peróxido de hidrogênio e de malondialdeído quando comparadas às plantas estressadas sem aplicação de AH. Os ácidos húmicos influenciam na atividade das enzimas POX e superoxidodismutase do sistema antioxidativo, regulando os níveis de EROs e os efeitos na peroxidação de lipídeos (GARCÍA, 2013).

As SH podem melhorar os efeitos negativos do estresse salino em plantas, estimulando o desenvolvimento de raízes, modificando a captação de minerais e reduzindo o tamanho da membrana plasmática. A aplicação de ácido húmico interferiu positivamente nos parâmetros de produção de plantas cultivadas em condições salinas (PARKS, TÜRKMEN & DURSUN, 2010).

Os sistemas endógenos de defesa das plantas podem ser reforçados pela aplicação de SH. Para lidar com os efeitos negativos dos metais pesados nas plantas diversos antioxidantes enzimáticos e não-enzimáticos são mobilizados,

visando eliminar espécies reativas de oxigênio (CANELLAS et al., 2015). Sergiev et al. (2013) constataram que após aplicação simultânea de AH e metais pesados, a atividade de enzimas envolvidas na eliminação oxidativa foi diminuída, quando comparado a plantas tratadas apenas com metal pesado.

CONCLUSÕES

A bioatividade dos ácidos húmicos em plantas ocorre em diversas etapas e níveis, envolvendo desde sistemas enzimáticos e gênicos até alterações metabólicas e morfológicas.

Ácidos húmicos têm se mostrado bioestimulantes eficientes e de importância no crescimento e desenvolvimento vegetal, sendo uma alternativa sustentável para o aumento da produção agrícola.

REFERÊNCIAS

- AGUIAR, N.O.; NOVOTNY, E.H.; OLIVEIRA, A.L.; RUMJANEK, V.M.; OLIVARES, F.L.; CANELLAS, L.P. Prediction of humic acids bioactivity using spectroscopy and multivariate analysis. *Journal of Geochemical Exploration*, v. 129, p. 95-102, jun. 2013.
- AMERI, A.; TEHRANIFAR, A. Effect of humic acid on nutrient uptake and physiological characteristic *Fragaria ananassa* var: *camarosa*. *Journal of Biological Environmental Science*, v. 6, p. 77-79, 2012
- ARANCON, N. Q.; EDWARDS, C. A.; LEE, S.; BYRNE, R. Effects of humic acids from vermicomposts on plant growth. *European Journal of Soil Biology*, v. 42, p. 65-69, nov. 2006.
- ASLI, S.; NEUMANN, P. M. Colloidal suspensions of clay or titanium dioxide nanoparticles can inhibit leaf growth and transpiration via physical effects on root water transport. *Plant, Cell & Environment*, 2009.
- GARCÍA, A. C.; TAVARES, O. C. H.; BALMORI, D. M.; ALMEIDA, V. S.; CANELLAS, L. P.; GARCÍA-MINA, J. M.; BERBARA, R. L. L. Structure-function relationship of vermicompost humic fractions for use in agriculture. *Journal of Soils and Sediments*, 2016 a.
- BALDOTTO, L. E. B.; BALDOTTO, M. A.; GIRO, V. B.; CANELLAS, L. P.; OLIVARES, F. L.; BRESSAN-SMITH, R. Desempenho do abacaxizeiro 'Vitória' em resposta à aplicação de ácidos húmicos durante aclimação. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v. 33, p. 979-990, 2009.
- BALDOTTO, M. A.; BALDOTTO, L. E. B. Ácidos húmicos. *Revista Ceres, Viçosa*, v. 61, n. 7, p. 856-881, nov./dez. 2014.
- BERBARA, R. L.; GARCÍA, A. C. In: PARVAIZ, A.; MOHD, R. W. (Eds) *Humic substances and plant defense metabolism*. Springer, New York, p. 297-319, 2014.
- BOTERO, W. G. *Substâncias húmicas: interações com nutrientes e contaminantes*. 2010. 75 p. Tese (Doutorado em Química)- Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2010.
- CANELLAS, L. P.; DANTAS, D. J.; AGUIAR, N. O.; PERES, L. E. P.; ZSOGON, A.; OLIVARES, F. L.; DOBBS, L. B.; FAÇANHA, A. R.; NEBBIOSO, A.; PICCOLO, A. Probing the hormonal activity of

fractionated molecular humic components in tomato auxin mutants. *Annals of Applied Biology*, v. 159, p. 202-211, set. 2011.

CANELLAS, L. P.; DOBBSS, L. B.; OLIVEIRA, A. L.; CHAGAS, J. G.; AGUIAR, N. O.; RUMJANEK, V. M.; NOVOTNY, E. H.; OLIVARES, F. L.; SPACCINI, R.; PICCOLO, A. Chemical properties of humic matter as related to induction of plant lateral roots. *European Journal of Soil Science*, p.1-10, abr. 2012.

CANELLAS, L. P.; MARTÍNEZ-BALMORI, D.; MÉDICI, L.O.; AGUIAR, N.O.; CAMPOSTRINI, E.; ROSA, R.C. C.; FAÇANHA, A. R.; OLIVARES, F.L. A combination of humic substances and *Herbaspirillum seropedicae* inoculation enhances the growth of maize (*Zea mays* L.). *Plant and Soil*, v. 366, p. 119-132, mai. 2013.

CANELLAS, L. P.; OLIVARES, F. L.; AGUIAR, N. O.; JONES, D. L.; NEBBIOSO, A.; MAZZEI, P.; PICCOLO, A. Humic and fulvic acids as biostimulants in horticulture. *Scientia Horticulturae*, v. 196, p. 15-27, nov. 2015.

CANELLAS, L. P.; SANTOS, G. A. *Humosfera: tratado preliminar sobre a química das substâncias húmicas*. 1. ed. Campo dos Goytacazes: UENF, 2005. 309 p. Disponível em: <http://www.uenf.br/Uenf/Downloads/LSOL_2727_1154716116.pdf>. Acesso em: 14 mai. 2017.

CANELLAS, L. P.; SANTOS, G. A.; RUMJANEK, V. M.; MORAES, A. A.; GURIDI, F. Distribuição da matéria orgânica e características de ácidos húmicos em solos com adição de resíduos de origem urbana. *Revista Pesquisa Agropecuária Brasileira*, Brasília, v. 36, n. 12, p. 1529-1538, dez. 2001.

CANELLAS, L. P.; ZANDONADI, D. B.; BUSATO, J. G.; BALDOTTO, M. A.; SIMOES, M. L.; MARTINETO, L.; FAÇANHA, A. R.; SPACCINI, R.; PICCOLO, A. Bioactivity and chemical characteristics of humic acids from tropical soils sequence. *Soil Science*, v. 173, n. 9, p. 624-637, set. 2008.

FAÇANHA, A. R.; FAÇANHA, A. L. O.; OLIVARES, F. L.; GURIDI, F.; SANTOS G. A.; VELLOSO, A. C. X.; RUMJANEK, V. M.; BRASIL, F.; SCHRIPSEMA, J.; BRAZ-FILHO, R.; OLIVEIRA, M. A.; CANELLAS, L. P. Bioatividade de ácidos húmicos: efeitos sobre o desenvolvimento radicular e sobre a bomba de prótons da membrana plasmática. *Revista Pesquisa Agropecuária Brasileira*, Brasília, v. 37, n. 9, p. 1301-1310, set. 2002.

FERNANDES, M. S.; SOUZA, S. R.; SANTOS, L. A. (Ed.). *Nutrição Mineral de Plantas*. 2. Ed. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2018.

FILHO, A. V. S.; SILVA, M. I. V. *Importância das Substâncias Húmicas para a Agricultura*. 2017.

GARCÍA, A. C. Frações sólidas humidificadas de vermicomposto: seus efeitos em plantas e capacidade de retenção de metais pesados. 2013. 130 p. Tese (Doutorado em Ciência do Solo)- Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, 2013.

GARCÍA, A. C.; SANTOS, L. A.; IZQUIERDO, F. G.; SPERANDIO, M. V. L.; CASTRO, R. N.; BERBARA, R. L. L. Vermicompost humic acids as an ecological pathway to protect rice plant against oxidative stress. *Journal of Ecological Engineering*, 2012.

GARCÍA, A. C.; SANTOS, L. A.; IZQUIERDO, F. G.; RUMJANEK, V. M.; CASTRO, R. N.; SANTOS, F. S.; SOUZA, L. G. A.; BERBARA, R. L. L. Potentialities of vermicompost humic acids to alleviate water stress in rice plants (*Oryza sativa* L.). *Journal of Geochemical Exploration*, 2014.

GARCÍA, A. C.; SOUZA, L. G. A.; PEREIRA, M. G.; CASTRO, R. N.; GARCÍA-MINA, J. M.; ZONTA, E.; LISBOA, F. J. G.; BERBARA, R. L. L. Structure-property-function relationship in humic substances to explain the biological activity in plants. *Scientific Reports*, fev. 2016.

GARCÍA, A. C.; TAVARES, O. C. H; BALMORI, D. M.; ALMEIDA, V. S.; CABELLAS, L. P.; GARCÍA-

MINA, J.; BERBARA, R. L. L. Structure-function relationship of vermicompost humic fractions for use in agriculture. *Journal of Soils and Sediments*, 2018.

JANNIN, L.; ARKOUN, M.; OURRY, A.; LAÏNÉ, P.; GOUX, D.; GARNICA, M.; FUENTES, M.; FRANCISCO, S. S.; BAIGORRI, R.; CRUZ, F.; HOUDUSSE, F.; GARCIA-MINA, J. M.; YVIN, J. C.; ETIENNE, P. Microarray analysis of humic acid effects on *Brassica napus* growth: Involvement of N, C and S metabolisms. *Plant and Soil*, v. 359, p. 297-319, mar. 2012.

MORA, V.; BACAICOA, E.; ZAMARREÑO, AM.; AGUIRRE, E.; GARNICA, M.; FUENTES, M.; GARCÍA-MINA, JM. Action of humic acid on promotion of cucumber shoot growth involves nitrate-related changes associated with the root-to-shoot distribution of cytokinins, polyamines and mineral nutrients. *Journal of Plant Physiology*, v. 167, p. 633-642, 2010.

MORA, V.; BAIGORRI, R.; BACAICOA, E.; ZAMARREÑO, AM.; GARCÍA-MINA, JM. The humic acid-induced changes in the root concentration of nitric oxide, IAA and ethylene do not explain the changes in root architecture caused by humic acid in cucumber. *Environmental and Experimental Botany*, v.76, p. 24-32, fev. 2012.

MUSCOLO, A.; SIDARI, M. Carboxyl and phenolic humic fractions affect *Pinus nigra callus* growth and metabolism. *Soil Science Society of America Journal*, v. 73, n. 4, p. 1119-1129, jul./ago. 2009.

MUSCOLO, A.; SIDARI, M.; ATTINÀ, E.; FRANCIOSO, O.; TUGNOLI, V.; NARDI, S. Biological activity of humic substances is related to their chemical structure. *Soil Science Society of America Journal*, v. 71, n. 1, p. 75-85, jan./fev. 2007.

MUSCOLO, A.; SIDARI, M.; NARDI, S. Humic substance: relationship between structure and activity. Deeper information suggests univocal findings. *Journal of Geochemical Exploration*, v. 129, p. 57-63, jun. 2013.

NANNIPIERI, P.; GREGO, S.; DELL'AGNOLA, G.; NARDI, S. Proprietà biochimiche e fisiologiche della sostanza organica. In: NANNIPIERI, P. (Ed.). *Ciclo della sostanza organica nel suolo: aspetti agronomici, chimici, ecologici, ecologici & selvicolture*. Bologna: Patron, 1993. p. 67-78

NARDI, S.; PIZZEGHELLO, D.; MUSCOLO, A.; VIANELLO, A. Physiological effects of humic substances on higher plants. *Soil Biology and Biochemistry*, v. 34, p. 1527-1536, nov. 2002.

PICCOLO, A. The supramolecular structure of humic substances. *Soil Science*, v. 166, n. 11, p. 810-832, nov. 2001.

PICCOLO, A. In memoriam Prof. F. J. Stevenson and the Question of humic substances in soil. *Chemical and Biological Technologies in Agriculture*. 2016.

PETROV, V.; HILLE, J.; MUELLER-ROEBER, B.; GECHEV, T. S. ROS-mediated abiotic stress-induced programmed cell death in plants. *Frontiers in Plant Science*, 2015.

PINHEIRO, F. R. Estudo das interações entre substâncias húmicas e os íons Ca (II), Mg (II) e Mn (II). 2010. 31 p. Relatório (Disciplina Estágio Supervisionado II- QMC 5512)- Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2010.

PIZZEGHELLO, D.; NICOLINI, G.; NARDI, S. Hormone-like activity of humic substances in *Fagus sylvatica* forests. *New Phytologist*, v. 151, p. 647-657, set. 2001.

PUGLISI, E.; FRAGOULIS, G.; DEL RE, A. A.; SPACCINI, R.; PICCOLO, A.; GIGLIOTTI, G.; SAID-PULLICINO, D.; TREVISAN, M. Carbon deposition in soil rhizosphere following amendments with compost and its soluble fractions, as evaluated by combined soil-plant rhizobox and reporter gene systems. *Chemosphere*, v. 73, p. 1292-1299, nov. 2008.

PRIMO, D. C.; MENEZES, R. S. C.; SILVA, T. O. Substâncias húmicas da matéria orgânica do solo: uma revisão de técnicas analíticas e estudos no nordeste brasileiro. *Scientia Plena*, v.7, n.5, p. 1-13, 2011

RAYLE, D. L.; CLELAND, R. E. The Acid Growth Theory of auxin induced cell elongation is alive and well. *Plant Physiology*, v. 99, p. 1271-1274, ago. 1992.

ROCHA, J. C.; ROSA, A. H.; FURLAN, M. An alternative methodology for the extraction of humic substances from organic soils. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 9, p.51-56, 1998.

ROSA, A. H. Substâncias húmicas: extração, caracterização, novas perspectivas e aplicações. 2001. 87 p. Tese (Doutorado em Química Analítica)- Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2001.

ROSA, C. M.; CASTILHOS, R. M. V.; VAHL, L. C.; CASTILHOS, D. D.; PINTO, L. F. S.; OLIVEIRA, E. S.; LEAL, O. A. Efeito de substâncias húmicas na cinética de absorção de potássio, crescimento de plantas e concentração de nutrientes em *Phaseolus vulgaris* L. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, Viçosa, v. 33, n. 4, p. 959-967, jul./ago. 2009.

RUSSELL, L.; STOKES, A. R.; MACDONALD, H.; MUSCOLO, A.; NARDI, S. Stomatal responses to humic substances and auxin are sensitive to inhibitors of phospholipase A₂. *Plant and Soil*, v. 283, p. 175-185, mai. 2006.

SANTOS, C. A. Substância húmica e seu efeito em atributos químicos e biológicos do solo e na produção vegetal. 2014. 92 p. Tese (Doutorado em Ciências- Solos e Nutrição de Plantas) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Piracicaba, 2014.

SANTOS, G. A.; CAMARGO, F. A. O. Fundamentos da matéria orgânica do solo. Porto Alegre: Genesis, 1999. 491 p

SERGIEV, I.; TODOROVA, D.; MOSKOVA, I.; GEORGIEVA, N.; NIKOLOVA, A.; SIMOVA, S.; POLIZOEV, D.; ALEXIEVA, V. Protective effect of humic acids against heavy metal stress in triticale. *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, v. 66, n. 1, p. 53-60, out. 2013.

SIMPSON, A. J.; SONG, G.; SMITH, E.; LAM, B.; NOVOTNY, E. H.; HAYES, M. H. B. Unravelling the structural components of soil humin by use of solution-state nuclear magnetic resonance spectroscopy. *Environment Science Technology*, v. 41, p. 883, 2007.

SILVA, R. M.; JABLONSKI, A.; SIEWERDT, L.; JÚNIOR, P. S. Desenvolvimento das raízes do azevém cultivado em solução nutritiva completa, adicionada de substâncias húmicas, sob condições de casa de vegetação. *Revista Brasileira de Zootecnia*, v. 29, n. 6, p. 1623-1631, 2000.

SONDERGAARD, T. E.; SCHULZA, A.; PALMGREN, M. G. Energization of transport processes in plants. Roles of plasma membrane H⁺- ATPase. *Plant Physiology*, v. 136, n.1, p. 2475-2482, set. 2004.

SPOSITO, G. *The chemistry of soils*. New York: Oxford University Press, 2004. 277p.

SPOSITO, G. *The chemistry of soils*. 2nd ed. New York, Oxford, 2008. 330p

STEVENSON, F.J. In: *Humus Chemistry: Genesis, Composition and Reaction*, 1^a Ed., John Wiley & Sons, New York, 1982.

STEVENSON, F. J. *Humus chemistry: genesis, composition, reactions*. 2.ed. New York: Wiley, 1994. 496 p.

SUTTON, R.; SPOSITO, G. Molecular structure in soil humic substances: the new view. *Environmental Science & Technology*, v. 39, p. 9009-9015, 2005.

TAVARES, O. C. H. Efeito dos ácidos húmicos sobre as H⁺-ATPASE, transportadores de N-NO³⁻ e N-NH₄⁺, e sobre o crescimento em arroz. 2014. 118 p. Tese (Doutorado em Fitotecnia) - Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, 2014.

TRAVERSA, A.; LOFFREDO, E.; GATTULLO, C. E.; PALAZZO, A. J.; BASHORE, T. L.; SENESI, N. Comparative evaluation of compost humic acids and their effects on the germination of switchgrass (*Panicum virgatum* L.). *Journal Soils Sediments*, v. 14, p. 432–440, 2014.

TREVISAN, S.; BOTTON, A.; VACCARO, S.; VEZZARO, A.; QUAGGIOTTI, S.; NARDI, S. Humic substances affect *Arabidopsis* physiology by altering the expression of genes involved in primary metabolism, growth and development. *Environmental and Experimental Botany*, v. 74, p. 45-55, dez. 2011.

TREVISAN, S.; PIZZEGHELLO, D.; RUPERTI, B.; FRANCIOSO, O.; SASSI, A.; PALME, K.; QUAGGIOTTI, S.; NARDI, S. Humic substances induce lateral root formation and expression of the early auxin-responsive IAA19 gene and DR5 synthetic element in *Arabidopsis*. *Journal of Plant Biology*, v. 12, p. 604-614, 2009.

VACCARO, S.; MUSCOLO, A.; PIZZEGHELLO, D.; SPACCINI, R.; PICCOLO, A.; NARDI, S. Effect of a compost and its water-soluble fractions on key enzymes of nitrogen metabolism in maize seedlings. *Journal Agriculture Food Chemistry*, v. 57, p. 11267–11276, 2009.

ÓLEO ESSENCIAL DAS FOLHAS DE *Eugenia astringens* CAMBESS. ANÁLISE QUANTITATIVA (CG-EM) E POTENCIAL BIOLÓGICO

Data de aceite: 05/12/2019

Data de submissão: 7/10/2019

Alaide de Sá Barreto

Laboratório de Análises Química - Biológica (LAQB), Fundação Centro Universitário Estadual da Zona Oeste (UEZO).

<http://lattes.cnpq.br/221040033397394>

Glaucio Diré Feliciano

LAQB, Fundação Centro Universitário Estadual da Zona Oeste (UEZO).

<http://lattes.cnpq.br/221040033397394>

Patrícia Reis Pinto

Laboratório de Tecnologia em Materias (LTM), Fundação Centro Universitário Estadual da Zona Oeste (UEZO).

<http://lattes.cnpq.br/4809250397093241>

Taiane Borges Machado Silva

LAQB, Fundação Centro Universitário Estadual da Zona Oeste (UEZO).

<http://lattes.cnpq.br/9482174552139891>

Marcelo Raul Romero Tappin

Laboratório de Métodos Analíticos e Espectrometria de Massas (LACEM), Fundação Oswaldo Cruz (FIOCRUZ).

<http://lattes.cnpq.br/1463305742796733>

Rafaella Cruz de Azevedo Silva

LACEM, Fundação Oswaldo Cruz (FIOCRUZ).

<http://lattes.cnpq.br/4076394293158151>

Adélia Maria Belem Lima

LACEM, Fundação Oswaldo Cruz (FIOCRUZ).

<http://lattes.cnpq.br/0827002534831654>

Marcelo da Costa Souza.

Instituto de Biologia, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro.

<http://lattes.cnpq.br/7007199583077652>

RESUMO: O óleo essencial das folhas de *Eugenia astringens* Cambess (OE-2) foi obtido por hidrodestilação em aparelho de clewenger modificado. O principal componente do óleo foi o α - pineno. A curva de calibração foi efetuada através da construção de três curvas com cinco níveis, em quadruplicata, com injeção em três dias distintos. As concentrações foram de 100 a 500 $\mu\text{g/mL}$ de α -pineno. A porcentagem de α -pineno no óleo essencial foi de 2,5% \pm 3,9. Na avaliação estatística da curva global de calibração para α -pineno em três dias distintos, observou-se que houve uma violação das premissas para ajuste dos dados pelo Método dos Mínimos Quadrados Ordinários. A linearidade foi comprovada na faixa de concentração avaliada, porém através do modelo linear obtido pelo método dos mínimos quadrados ponderados. Verificou-se que para cada dia de avaliação do óleo deve-se preparar uma curva de calibração para quantificação, devido à significância estatística do intercepto em um dos três dias de avaliação. O potencial citotóxico do OE-2 foi avaliado por difusão indireta em gel de agarose em uma cepa de *Staphylococcus aureus*. O OE-2 teve atividade

antibacteriana *in vitro* relevante no volume de 25 μl . Verificou-se, também que o uso de OE-2 (12,5 μl), juntamente com o antibiótico amoxicilina (12,5 μl), não potencializou a ação do medicamento, permanecendo invariável.

PALAVRAS-CHAVE: *Eugenia astringens* Cambess, essential oil, GC-MS, avaliação da linearidade e Homocedasticidade, teste citotóxico, *Staphylococcus aureus*, ATCC8096.

ESSENTIAL OIL FROM LEAVES OF THE *Eugenia astringens*. QUANTITATIVE ANALYSIS (GC-MS), AND BIOLOGICAL POTENTIAL

ABSTRACT: The essential oil of *Eugenia astringens* Cambess (OE-2) leaves was obtained by hydrodistillation in a modified clevenger apparatus. The main component of the oil was α - pinene. The calibration curve was performed by constructing three five-level quadruplicate curves with injection on three separate days. Concentrations ranged from 100 to 500 μg / ml α -pinene. The percentage of α -pinene in the essential oil was 2.5% \pm 3.9. in the statistical evaluation of the global calibration curve for α -pinene on three different days, it was observed that there was a violation of the assumptions for data adjustment by the ordinary least squares method. The linearity was verified in the concentration range evaluated, but through the linear model obtained by the weighted least squares method. It was found that for each oil evaluation day a calibration curve should be prepared for quantification, due to the statistical significance of the intercept on one of the three evaluation days. The cytotoxic potential of OE-2 was evaluated by indirect diffusion on agarose gel in a strain of staphylococcus aureus. OE-2 had relevant *in vitro* antibacterial activity at 25 μl . it was also verified that the use of OE-2 (12.5 μl), together with the amoxicillin antibiotic (12.5 μl), did not potentiate the action of the drug, remaining invariable.

KEYWORDS: *Eugenia astringens* Cambess, essential oil, GC-MS, linearity, evaluation of homocedasticity, cytotoxicity test, *Staphylococcus aureus*, ATCC8096.

1 | INTRODUÇÃO

Eugenia astringens (Sinonímia: *E. rotundifolia*, *E. umbelliflora*, O. Berg, *E. cassinoides* O. Berg) possui distribuição geográfica pela Bahia, Espírito Santo, São Paulo e Rio de Janeiro (STIEVEN et al., 2009). Tem floração de fevereiro a junho. Já a frutificação ocorre de abril a dezembro. (SOUZA et al., 2008). Os principais componentes encontrados nesta espécie são: α e β -pineno, α -copaeno, β -elemeno, aloaromadendreno, δ -cadineno, espatulenol, globulol, epiglobulol, β -cariofileno e α -humuleno (DEFAVERI et al, 2011; DE RAMOS et al, 2010). De acordo com estudos realizados por Celedonio e colaboradores (2008), o α -pineno possui atividade antimicrobiana e neuroprotetora no neuroblastoma humano. Ele age também sobre o metabolismo energético das mitocôndrias isoladas por desacoplamento da fosforilação oxidativa ou inibição da cadeia de transporte de elétrons. Ramos e colaboradores (2010) identificou como componente principal do óleo essência de *E. rotundifolia* o α -pineno (18,8%). A escolha de *Eugenia astringens* Cambess (Myrtaceae) foi baseada

no alto rendimento do óleo essencial nas folhas e a fácil coleta da planta. De acordo com os dados da literatura, ainda não haviam sido realizados, com o óleo essencial, testes de citotoxicidade, genotoxicidade, sensibilidade e irritação da pele. Além disso, ainda não haviam sido realizados ensaios de precisão intermediária (interdia) para verificar se as curvas de calibração do alfa pineno estavam dentro dos parâmetros de linearidade exigidos (BRASIL, 2012^{a,b}). As ausências dessas informações, também corroboraram com a escolha e o interesse científico por esta espécie. Portanto, o presente tem como objetivo de: avaliar a ação antimicrobiana, citotóxica e genotóxica *in vitro* do óleo essencial (OE-2) na cultura bacteriana de *Staphylococcus aureus* ATCC 8096 e avaliar o uso OE-2 com antibiótico descrito na Lista Nacional de Medicamentos Essenciais. Além disso, identificar e quantificar os constituintes químicos presentes no óleo essencial (GC/ DIC e CG/ EM) e avaliar da linearidade e homocedasticidade do método, através da preparação de ensaios de precisão intermediária através da construção de três curvas de calibração em três dias diferentes (BRASIL, 2012^b).

2 | MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Material vegetal

As folhas de *E. astringens* Cambess foram coletadas em julho no período da manhã (07:00) na Ilha de Guaratiba, Rio de Janeiro, Brasil. A amostra do material vegetal foi depositada no herbário do Museu Nacional da UFRJ identificado pelo Dr. Marcelo da Costa Souza.

2.2 Extração de óleo essencial e análise CG- DIC e CG-EM

Folhas frescas de *Eugenia astringens* Cambess (~ 704,46g) foram submetidas à hidrodestilação por 4 horas em aparelho de destilação do tipo Clevenger modificado (Famcopéia Brasileira, 1988). O óleo essencial foi obtido em triplicata. Em seguida o óleo foi seco, com Na₂SO₄ anidro, colocados em frascos de vidro ambarados e armazenados em freezer a -20°C. O rendimento obtido para o OE-2 foi calculado com base no peso da biomassa utilizada (EMBRAPA, 2004; CASTRO et al., 2006). As análises em cromatografia gasosa com detector de ionização de chama (CG-DIC) e espectrometria de Massas (CG-EM) foram realizadas em triplicata na Plataforma de Métodos Analíticos (PMA) da Fundação Oswaldo Cruz - Farmaguinhos. Uma coluna capilar DB-5 de sílica fundida [30cm x 0,25mm diâmetro interno (di), espessura do filme de 0,25µm) foi utilizada no CG-DIC Shimadzu da marca e modelo GC-6890. O hélio foi usado como gás de arraste com uma taxa de fluxo de 1,0 ml/ min. A temperatura do forno foi programada de 40 °C (10 min) a 260 °C a 3 °C/ min. As temperaturas do injetor e detector foram, respectivamente, 270 °C e 280 °C. Utilizou-se uma coluna capilar de sílica fundida DB-5 (30 mm x 0,25 mm di, espessura de filme de 0,25 µM) no CG-EM da marca Shimadzu, modelo QP-5000 Quadrupole e MS operando com energia de ionização de 70 eV. O hélio foi usado como gás de arraste a uma taxa de fluxo de 1mL/ min. A temperatura do forno, injetor e detector foram os mesmos usados no CG-

DIC. Os componentes foram identificados com base no índice de retenção (IR) através de uma curva de calibração de uma série homóloga de n-alcenos (C7-C30) injetados nas mesmas condições cromatográficas com os espectros de massa dos modelos de fragmentação, ambos comparados com dados da literatura. A concentração dos componentes foi calculada através da área total dos respectivos picos relacionados à área total de todos os constituintes da amostra, obtidos por análise cromatográfica do sistema de fase gasosa (VIEGAS & BASSOLI, 2007).

2.3 Curva de calibração avaliação da Linearidade e a homocedasticidade

Para avaliar a linearidade do método, foi realizada a análise de cinco concentrações diferentes de α -pineno, em quadruplicata (100, 200, 300, 400 e 500 $\mu\text{g} / \text{ml}$). Três curvas de calibração foram preparadas em três dias diferentes para verificar possíveis diferenças de comportamento linear com variação do dia da análise (ICH, 1995; LEITE, 2002; RIBANI et al., 2004). Os dados estatísticos foram realizados pelo software Statistica. As soluções padrão foram preparadas utilizando uma solução contendo o α -pineno (Sigma Aldrich, lote 80796DJV) na concentração 5000,00 mg / mL. O padrão α -pineno e OE-2 foram pesados na balança analítica Sartorius modelo CP225D. Foram preparadas soluções padrão em frascos volumétricos (5 a 100mL) e pipetas volumétricas (1 a 5 mL), ambos calibrados. O solvente da diluição foi diclorometano (Tedia, lote 912167R). As concentrações de soluções padrão para injeção foram 100, 200, 300, 400 e 500 $\mu\text{g} / \text{ml}$ de α -pineno. A preparação das amostras para medição foi realizada com a diluição do OE-2 em diclorometano. A concentração da amostra para injeção foi de aproximadamente 10 mg/ mL.

2.4 Determinação da atividade microbiana

A atividade antimicrobiana foi observada *in vitro*, pelo método de difusão em disco de papel, de acordo com a portaria 1480/ 90 do protocolo do Ministério da Saúde. A metodologia utilizada neste projeto realizou uma adaptação desta metodologia (portaria 1480/ 90) com *Staphylococcus aureus*. A adaptação da metodologia envolveu o uso de meio de cultura em agar de manitol para isolar colônias e submetê-las a incubação em caseína de soja (TSB) para atingir a escala MC Farland (0, 5) com NaCl a 0,9%. O microrganismo usado neste estudo foi o *Staphylococcus aureus* ATCC 8096. Inicialmente, configure uma quantidade de TSB no tubo de ensaio e depois as cepas incubadas S. aureus ATCC 8096 permaneceram por 24 horas a 35 ° C em um forno. Após a verificação do crescimento das colônias, foram plantadas com auxílio de uma alça bacteriológica a bordo com ágar manitol e incubadas por 24 horas a 35 ° C. A formação de colônias isoladas foi observada. As colônias isoladas foram ressuspensas em NaCl (0,9%). Foi verificado se a turbidez da suspensão em solução salina, de acordo com a escala de coma de McFarland (0,5), corresponde a uma concentração de aproximadamente 108 unidades formadoras de colônias - (UFC / mL).

2.5 Teste de citotoxicidade

A atividade citotóxica foi feita *in vitro* pelo método de difusão em gel de agarose utilizando discos de papel bacteriológicos (ANVISA, 2003). A aplicação desses produtos, na superfície do ágar nutriente em contato com as células bacterianas, formam um halo. O diâmetro do halo corresponde à citotoxicidade do produto testado e sua capacidade de se espalhar no ágar de nutrientes. O meio de cultura utilizado foi Muller-Hinton (MH). Neste teste de citotoxicidade, a aplicação de OE-2 foi realizada na superfície do disco em contato com células da bactéria *Staphylococcus aureus*. Foi empregada amoxicilina antibiótica (Neo química) na quantidade de 0.500g, dissolvida em 10 mL de água destilada, de acordo com a dose clínica recomendada pelo fabricante (Neo química). As placas com MH foram semeadas com a bactéria *S. aureus* com um cotonete. Foram utilizados discos de papel bacteriano para o ensaio de citotoxicidade. Os discos foram utilizados em diferentes volumes das seguintes amostras: 25 μ L de NaCl na concentração de 0,9% (controle) e 25 μ L de 12,5 μ L de amoxicilina 12,5 μ L e OE-2 e a mistura 25 μ L OE-2 de amoxicilina e com volume de 12,5 μ L. Em seguida, as placas foram identificadas numericamente e colocadas em uma incubadora por 24 horas. O teste citotóxico foi realizado em duplicata.

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Componentes presentes no óleo essencial

O OE-2 teve um rendimento real de 0,17%. Esse rendimento corresponde à base livre de volume / umidade (BLU) ou matéria seca (EMBRAPA, 2004). A literatura sugere que cálculo (BLU) descreva a concentração correta de óleo contida na biomassa seca e padronizada. Além disso, ela pode ser repetida a qualquer momento, sem desvios significativos (EMBRAPA, 2004). Defaveri e colaboradores (2011) obtiveram um rendimento de 0,4% de óleo essencial das folhas secas de *E. astringens* em novembro. (DEFAVERI et al., 2007). Resultados diferentes em relação ao rendimento de OE com folhas frescas e secas foram encontrados em outros estudos. Pereira e colaboradores (2008) estudaram o rendimento de óleo essencial de folhas secas de *Cymbopogon citratus*. Eles obtiveram o valor de 2,16%, em base seca (bs), maior rendimento em relação às folhas frescas. Carvalho Filho e colaboradores (2006) descobriram que durante a secagem das plantas de manjeriço há um aumento no teor de linalol do óleo essencial. Silva e colaboradores (2004) descobriram que nem a umidade nem o tamanho das partículas influenciavam o teor de óleo essencial extraído das folhas de *Aloysia triphylla*. A concentração de α -pineno (77,57%) foi superior à observada por Defaveri e colaboradores (2007). Foram detectados 8 compostos (Tabela 1). Com exceção do α -cubebeno, todos os outros componentes foram identificados no trabalho de Defaveri e colaboradores (2007).

Componentes	KI _c	KI _L	(%)
α -pineno	930	939	77.57
β -pineno	978	980	12.49
mirceno	993	991	0.56
Terpineno	1062	1062	1.67
terpinen-7-al	1288	1287	0.83
Hidrato (cis) sesquisabineno	1544	1545	2.07
Farnesol (Z,Z)	1708	1713	1.60
Farnesol (E,E)	1716	1722	2.78
Total			99.57

Tabela 1. Composição do óleo essencial de *Eugenia astringens*. KIC = valor do índice Kovats calculado (KIC) e da literatura (KIL). (%) Corresponde aos valores normalizados das áreas.

3.2 Linearidade e avaliação da curva de calibração da homocedasticidade

A avaliação da função de calibração foi efetuada através da construção de três curvas de calibração com cinco níveis, em quadruplicate com a de injeção em três dias distintos. As concentrações foram 100, 200, 300, 400 e 500 $\mu\text{g/mL}$ de α -pineno. Toda a avaliação estatística encontra-se nas Tabelas 2-6. As análises estatísticas dos dados iniciaram-se pela avaliação da presença de valores aberrantes em cada conjunto de repetições em cada nível de concentração empregando-se a verificação de outliers através do teste de Grubbs a $\alpha=0.05$, supondo-se que os dados são provenientes de uma distribuição normal. Foram observados outliers em dois dias de preparação das curvas de calibração e estas observações foram retiradas do grupo de resultados. Os testes utilizados para a avaliação da homogeneidade das variâncias foram os testes de Levene (teste paramétrico menos sensível à premissa de normalidade), aplicados aos dados brutos sem exclusão de observações (LEVENE, 1960) e o de Brown & Forsythe (teste não paramétrico aplicado quando o número de observações diferiu entre os grupos; corresponde a uma modificação do teste de Levene) nos casos de exclusão de resultados pela avaliação de outliers (ALMEIDA et al., 2008). O teste de Levene indicou homogeneidade duvidosa dos dados do segundo dia e variâncias constantes no primeiro e terceiro dia. Entretanto, nos dois últimos dias, foram observados outliers que foram retirados e reavaliados pelo teste de Brown & Forsythe (ALMEIDA et al., 2008), apresentando a mesma avaliação. A distribuição de probabilidade dos resíduos da regressão foi avaliada nos três dias e apresentaram uma distribuição de probabilidade normal somente para o primeiro dia de avaliação, utilizando como critério o teste para verificação da normalidade de Shapiro-Wilk's. Os desvios consideráveis da normalidade podem ser devidos à presença de dados aberrantes e à falta de ajuste do modelo. As opções para uma distribuição não normal é efetuar uma transformação de variáveis ($\sqrt{\quad}$, log, inverso, etc) ou usar o método dos mínimos quadrados generalizados. A autocorrelação dos resíduos foi avaliada pela estimativa *d* de Durbin-Watson e os resíduos não apresentaram autocorrelação positiva ou negativa. Quando os resíduos

estão autocorrelacionados a regressão linear ordinária não é adequada e pode-se tanto efetuar uma transformação de variáveis ($\sqrt{\quad}$, log, inverso, etc) quanto empregar-se o método dos mínimos quadrados generalizados. A avaliação da significância do intercepto foi adequada, pois se mostrou não significativo nos três dias. Se o intercepto é estatisticamente significativo, a hipótese de que ele seja igual a zero é rejeitada e a reta não passa pela origem. Isso equivale a dizer que existem evidências estatísticas a um nível de significância de 0,05 de que o verdadeiro intercepto não caia dentro dos limites do intervalo de confiança e que o sistema apresenta vício ou viés. Entretanto, a regressão se mostrou significativa para os três dias de avaliação. Se o coeficiente angular é significativo, a hipótese de que ele seja igual a zero é rejeitada, ou seja, a regressão é significativa. Caso contrário, a não rejeição da hipótese nula decorre de duas possibilidades: a variável x não explica a variação de y ou a relação entre y e x não é linear.

Testes	Curva 1 - PRIMEIRO DIA	Curva 2 - SEGUNDO DIA	Curva 3 - TERCEIRO DIA
	Dados brutos regressão linear ordinária (k=5, n=4, N=20)	Dados brutos regressão linear ordinária (k=5, n=4, N=20)	Dados brutos regressão linear ordinária (k=5, n=4, N=20)
Avaliação de homogeneidade das variâncias - <i>Levene Test</i> p<0,05 - variâncias não constantes 0,05<p<0,1 - homogeneidade duvidosa p>0,1 - variâncias constantes	p = 0,396489 Variâncias constantes	p = 0,050965 Homogeneidade duvidosa	p = 0,279201 Variâncias constantes
Equação da reta	b ₀ = 1,021803 b ₁ = 0,695474	b ₀ = 2,279748 b ₁ = 0,682292	b ₀ = 2,577304 b ₁ = 0,692353
Avaliação da significância do parâmetro b ₀ p<0,05 - intercepto estatisticamente significativo	p = 0,316254 Não significativo	p = 0,298641 Não Significativo	p = 0,111343 Não significativo
Avaliação da significância do parâmetro b ₁ p<0,05 - regressão estatisticamente significativa	p < 0,000001 Estatisticamente significativo	p < 0,000001 Estatisticamente significativo	p < 0,000001 Estatisticamente significativo
Erro padrão b ₀	0,991202	2,130073	1,539260
Erro padrão b ₁	0,002936	0,006279	0,004539
R ²	0,99967937	0,99847775	0,99922684
R ² ajustado	0,99966155	0,99839318	0,99918388
Erro padrão da estimativa	1,8901	4,0619	2,9353
Avaliação da distribuição dos resíduos (Teste de normalidade) - <i>Shapiro-Wilk's</i> p<0,05 - distribuição não normal dos resíduos	p = 0,16942 Distribuição normal	p = 0,03334 Distribuição não normal	p = 0,02860 Distribuição não normal
Avaliação de outliers pelo teste de <i>Grubbs</i> (α=0,05; k=5, n=4, 1,46)	Sem outliers	2 outliers (1 e 17)	1 outlier (14)
Avaliação de autocorrelação dos resíduos Estatística de <i>Durbin-Watson</i> - para K=2 e N=20 d _L tab = 1,201 e d _U tab = 1,411 a 5% Avaliação da autocorrelação positiva: d<d _L - resíduos positivamente autocorrelacionados d _L ≤ d ≤ d _U - teste inconclusivo d>d _U - resíduos não positivamente autocorrelacionados Avaliação da autocorrelação negativa: (4-d)<d _L - resíduos negativamente autocorrelacionados d _L ≤ (4-d) ≤ d _U - teste inconclusivo (4-d)>d _U - resíduos não negativamente autocorrelacionados	d = 2,376676 Serial corr. = - 0,194479 Resíduos não positivamente ou negativamente correlacionados	d = 2,022469 Serial corr. = - 0,026061 Resíduos não positivamente ou negativamente correlacionados	d = 1,947958 Serial corr. = 0,019916 Resíduos não positivamente ou negativamente correlacionados

Tabela 2. Avaliação estatística das curvas de calibração para α-pineno (MMQO)

Testes	Curva 2 – SEGUNDO DIA	Curva 3 – TERCEIRO DIA
	Dados brutos regressão linear ordinária (k=5, n=4, N=18)	Dados brutos regressão linear ordinária (k=5, n=4, N=19)
Avaliação de homogeneidade das variâncias – <i>Brown-Forsythe Test</i> p≤0,05 – variâncias não constantes 0,05<p≤0,1 – homogeneidade duvidosa p>0,1 – variâncias constantes	p = 0.058421 Homogeneidade duvidosa	p = 0.346426 Variâncias constantes
Equação da reta	b ₀ = 1.673071 b ₁ = 0.686413	b ₀ = 2.545819 b ₁ = 0.692661
Avaliação da significância do parâmetro b ₀ p≤0,05 – intercepto estatisticamente significativo	p = 0.415947 Não Significativo	p = 0.125152 Não significativo
Avaliação da significância do parâmetro b ₁ p≤0,05 – regressão estatisticamente significativa	p < 0.000001 Estatisticamente significativo	p < 0.000001 Estatisticamente significativo
Erro padrão b ₀	2.003990	1.578311
Erro padrão b ₁	0.005966	0.004711
R ²	0.99879262	0.99921416
R ² ajustado	0.99871716	0.99916794
Erro padrão da estimativa	3.4520	3.0060
Avaliação da distribuição dos resíduos (Teste de normalidade) - <i>Shapiro-Wilk's</i> p≤0,05 – distribuição não normal dos resíduos	p = 0.00888 Distribuição não normal	p = 0.02585 Distribuição não normal
Avaliação de autocorrelação dos resíduos Estatística de <i>Durbin-Watson</i> – para K=2 e N=20 d _L tab.=1.201 e d _U tab.=1.411 a 5% Avaliação da autocorrelação positiva: d<d _L – resíduos positivamente autocorrelacionados d _L ≤d≤d _U – teste inconclusivo d>d _U – resíduos não positivamente autocorrelacionados Avaliação da autocorrelação negativa: (4-d)<d _L – resíduos negativamente autocorrelacionados d _L ≤(4-d)≤d _U – teste inconclusivo (4-d)>d _U – resíduos não negativamente autocorrelacionados	d = 1.794170 Serial corr. = 0.099834 Resíduos não positivamente ou negativamente correlacionados	d = 1.709506 Serial corr. = 0.140294 Resíduos não positivamente ou negativamente correlacionados

Tabela 3. Avaliação estatística das curvas de calibração para α-pineno com exclusão de outliers (MMQO).

Testes	Curva 1 – PRIMEIRO DIA	Curva 2 - SEGUNDO DIA	Curva 3 - TERCEIRO DIA
	Dados brutos regressão linear ponderada (k=5, n=4, N=20)	Dados brutos regressão linear ponderada (k=5, n=4, N=20)	Dados brutos regressão linear ponderada (k=5, n=4, N=20)
Equação da reta	b ₀ = 1.454900 b ₁ = 0.694056	b ₀ = 2.249921 b ₁ = 0.682390	b ₀ = 2.293002 b ₁ = 0.693280
Avaliação da significância do parâmetro b ₀ p≤0,05 – intercepto estatisticamente significativo	p = 0.051846 Não significativo	p = 0.106812 Não Significativo	p = 0.039758 Estatisticamente significativo
Avaliação da significância do parâmetro b ₁ p≤0,05 – regressão estatisticamente significativa	p < 0.000001 Estatisticamente significativo	p < 0.000001 Estatisticamente significativo	p < 0.000001 Estatisticamente significativo
Erro padrão b ₀	0.698669	1.325385	1.034404
Erro padrão b ₁	0.002678	0.005056	0.003947
R ²	0.99973215	0.99901290	0.99941680
R ² ajustado	0.99971727	0.99895807	0.99938440
Erro padrão da estimativa	0.10876	0.20583	0.16067
Avaliação de outliers da regressão (Resíduos padronizados)	Sem outliers	Sem outliers	Sem outliers

Tabela 4. Avaliação estatística das curvas de calibração para α-pineno (MMQP).

Testes	Curva global
	Dados brutos regressão linear ordinária (k=5, n=12, N=60)
Avaliação de homogeneidade das variâncias - <i>Levene Test</i> p≤0,05 – variâncias não constantes 0,05<p≤0,1 – homogeneidade duvidosa p>0,1 – variâncias constantes	p = 0.098468 Homogeneidade duvidosa
Equação da reta	b ₀ = 1.968206 b ₁ = 0.690003
Avaliação da significância do parâmetro b ₀ p≤0,05 – intercepto estatisticamente significativo	p = 0.063769 Não Significativo
Avaliação da significância do parâmetro b ₁ p≤0,05 – regressão estatisticamente significativa	p < 0,000001 Estatisticamente significativo
Erro padrão b ₀	1.041420
Erro padrão b ₁	0.003075
R ²	0.99884926
R ² ajustado	0.99882942
Erro padrão da estimativa	3.4397
Avaliação da distribuição dos resíduos (Teste de normalidade) - <i>Shapiro-Wilk's</i> p≤0,05 – distribuição não normal dos resíduos	p = 0.00004 Distribuição não normal
Avaliação de <i>outliers</i> da regressão (resíduos padronizados)	2 <i>outliers</i> (41 e 53)
Avaliação de autocorrelação dos resíduos Estatística de <i>Durbin-Watson</i> – para K=2 e N=60 d _L tab.=1.549 e d _U tab.=1.616 a 5% Avaliação da autocorrelação positiva: d<d _L – resíduos positivamente autocorrelacionados d _L ≤d≤d _U – teste inconclusivo d>d _U – resíduos não positivamente autocorrelacionados Avaliação da autocorrelação negativa: (4-d)<d _L – resíduos negativamente autocorrelacionados d _L ≤(4-d)≤d _U – teste inconclusivo (4-d)>d _U – resíduos não negativamente autocorrelacionados	d = 2.117340 Serial corr. = -0.065232 Resíduos não positivamente ou negativamente correlacionados

Tabela 5. Avaliação estatística da curva global de calibração para α-pineno (MMQO).

Testes	Curva global – MMQP
	Dados brutos regressão linear ponderada (k=5, n=12, N=58)
Equação da reta	b ₀ = 2.001998 b ₁ = 0.689893
Avaliação da significância do parâmetro b ₀ p≤0,05 – intercepto estatisticamente significativo	p = 0.004008 Estatisticamente Significativo
Avaliação da significância do parâmetro b ₁ p≤0,05 – regressão estatisticamente significativa	p < 0,000001 Estatisticamente significativo
Erro padrão b ₀	0.667993
Erro padrão b ₁	0.002552
R ²	0.99920670
R ² ajustado	0.99919303
Erro padrão da estimativa	0.17983
Avaliação de <i>outliers</i> da regressão (Resíduos padronizados)	Sem <i>outliers</i>

Tabela 6. Avaliação estatística da curva global de calibração para α-pineno (MMQP).

3.3 Ensaio de citotoxicidade

O resultado obtido no ensaio de citotoxicidade OE-2 foi analisado a partir dos dados da Portaria 1480/90 de 31 de dezembro de 1990 do Ministério da Saúde (MS, 1480/90), que trata de um de seus anexos (Anexo 3) sobre ensaios pré-clínicos para produtos absorventes descartáveis para uso externo e determinação da porcentagem de células degeneradas citotóxicas *in vitro*. No teste citotóxico realizado com o antibiótico amoxicilina (Neo química) e OE-2 para a maior dose (25µL) foram obtidos,

respectivamente, halos de 60 mm e 28 mm. Observou-se que o óleo essencial e a dose de antibiótico em 12,5µL apresentaram halos de 12mm e 52mm, respectivamente. A mistura de óleo essencial de ambos os antibióticos com volume de 12,5 µL formou um halo de 50 mm. A tabela 2 mostra o cálculo da taxa de lise celular no teste citotóxico. A zona de índice (ZI) define o diâmetro do halo e o índice de lise (IL), a porcentagem de células degeneradas no ensaio de citotoxicidade (MS, 1480/90).

Amostra	Índice de Zona (IZ)	Índice de Lise (IL)*
Amoxicilina 12,5µL	52mm	Maior que 80%
Amoxicilina 25µL	60mm	Maior que 80%
Óleo essencial 12,5µL	12mm	Menos que 80%
Óleo essencial 25µL	28mm	Mais que 80%
Amoxicilina 12,5µL + Óleo essencial 12,5µL	50mm	Mais de 80%

Tabela 7. Índices resposta (IR) que determinam a porcentagem de células degeneradas.

4 | CONCLUSÃO

Com base no decreto 1480/90 (MS, 1480/90), descobrimos que o óleo essencial de *Eugenia astringens* Cambes tem atividade antibacteriana *in vitro* relevante na concentração de 25µL. Verificou-se que o uso de óleo essencial a 12,5 µL, juntamente com o antibiótico amoxicilina, volume de 12,5 µL, não potencializou a ação do medicamento, permanecendo invariável. Como resultado da quantificação da amostra de OE-2, a curva de calibração mostrou que a porcentagem de α-pineno no óleo essencial é de 2,5% ± 3,9. Houve uma violação das premissas para ajuste dos dados pelo Método dos Mínimos Quadrados Ordinários (MMQO), indicando que um ajuste mais adequado deve ser obtido pelo Método dos Mínimos Quadrados Ponderados (MMQP), o que de fato pôde ser constatado pelos menores erros padrão das estimativas, obtidos pelas equações ajustadas com ponderação. Portanto, a linearidade foi comprovada na faixa de concentração avaliada, porém através do modelo linear obtido pelo MMQP. Entretanto, para cada dia de avaliação do extrato deve-se preparar uma curva de calibração para quantificação, devido à significância estatística do intercepto em um dos três dias de avaliação.

5 | AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a Fundação Oswaldo Cruz - Farmaguinhos pela análise (CG-DIC e CG-EM), ao SISBIO pela autorização de coleta, a FAPERJ pela bolsa concedida a um dos autores (A.S. Barreto).

REFERENCIAS

- ALMEIDA, A. et al., Modificações e alternativas aos testes de Levene e de Brown e Forsythe para igualdade de variâncias e médias. (2008). *Revista Colombiana de Estadística*, 31(2): 241-260.
- BRASIL, RESOLUÇÃO - RDC Nº 27, DE 17 DE MAIO DE 2012^b. Dispõe sobre os requisitos mínimos para a validação de métodos bioanalíticos empregados em estudos com fins de registro e pós-registro de medicamentos.
- CARVALHO FILHO J.L.S. et al., 2006. Influence of the harvesting time, temperature and drying period on basil (*Ocimum basilicum* L.) essential oil. *Revista Brasileira de Farmacognosia* 16: 24-30.
- CASTRO, D.P.; et al., Não preferência de *Spodoptera frugiperda* (Lepidoptera: Noctuidae) por óleos essenciais de *Achillea millefolium* L. e *Thymus vulgaris* L. 2006. *Revista Brasileira de Plantas Mediciniais*, 8(4): 27-32.
- CELEDONIO, N.R. Estudo do mecanismo de ação antinociceptivo e anti-edematoso do óleo essencial de *Croton argyrophyllodes* e seus constituintes: alfa-pineno e trans-cariofileno. Universidade Estadual do Ceará, Mestrado Acadêmico em Ciências Fisiológicas, 2008.
- DEFAVERI, A.C.A. et al., *Eugenia neonitida* Sobral and *Eugenia rotundifolia* Casar. (Myrtaceae) essential oils: composition, seasonality influence, antioxidant activity and leaf histochemistry. 2011. *J. Braz. Chem. Soc.*, 22(8): 1531-1538.
- EMBRAPA, Descrição de Sistema e de Métodos de Extração de Óleos Essenciais e Determinação de Umidade de Biomassa em Laboratório, Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, ISSN 1517-2244, Novembro, 2004 Belém, PA.
- FARMACOPÉIA BRASILEIRA. 1988. 4a ed. São Paulo: Atheneu.
- ICH Q2 (R1). Validation of analytical procedures: text and methodology. Genebra, Novembro de 2005.
- LEITE, F. *Validação em Análise Química*, 4a ed., Editora Átomo: Campinas, 2002.
- LEVENE, H. In *Contributions to Probability and Statistics*; Olkin, I.; Ghurye, S. G.; Hoeffding, W.; Madow, W. G.; Mann, H. B., eds.; Stanford University Press: Stanford, 1960.
- MINISTÉRIO DA SAÚDE, Produtos de higiene descartáveis, destinados ao asseio corporal. Ministério da Saúde, Portaria 1480/90.
- OLIVEIRA, R.A.G. et al., Estudo da interferência de óleos essenciais sobre a atividade de alguns antibióticos usados na clínica. 2006. *Brazilian Journal of Pharmacognosy*, 16(1): 77-82.
- PEREIRA, A.A. et al., Caracterização Química e efeito inibitório de óleos essenciais sobre o crescimento de *Staphylococcus aureus* e *Escherichia coli*. 2008. *Ciência e Agrotecnologia*, 32(3), 887-93.
- DE RAMOS, M.F.S. et al., Essential Oil From Myrtaceae Species of the Brazilian Southeastern Maritime Forest (Restinga). 2010. *Journal of Essential Oil Research*, 22(2): 109-113.
- RIBANI, M. et al., Validação em Métodos Cromatográficos e Eletroforéticos. 2004. *Quim. Nova*, 27(5): 771-780.
- ROYSTON, J. B. Some techniques for assessing multivariate based on the Shapiro-Wilk W. 1983. *Applied Statistics*, 32(2): 121-133.
- SILVA, R.; et al., Teores de óleos essenciais de folhas frescas e secas em diferentes estados de

divisao de cidrao (*Aloysia triphylla*). In: CONGRESSO DOS POSGRADUANDOS DA UFLA, 8. 2004, Lavras. Anais. Lavras, 2004. p.43..

SOUZA, M.C.; MORIM, M.P. Subtribos de Eugeniinae O. Berg e Myrtinae O. Berg (Myrtaceae) na Restinga da Marambaia, RJ, Brasil. 2008. *Acta Bot. Bras* 22(3): 652-683.

STIEVEN, A.C. et al., Óleos essenciais de uvaia *Eugenia pyriformis* Cambes: Avaliação das atividades antimicrobinas e antioxidante *Eclética química*, 34(3): 7-16, 2009.

VIEGAS, M.C.; BASSOLI, D.G. Utilização do Índice de Retenção Linear para Caracterização de Compostos Voláteis em Café Solúvel utilizando GC-MS E Coluna HP-INNOWAX. 2007. *Quim. Nova*, 30(8), 2031-2034.

PROCESSAMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE MEMBRANAS ANISOTRÓPICAS POROSAS DE POLICARBONATO/SEPIOLITA

Data de aceite: 05/12/2019

Nayara Conti Costa

Universidade Federal de São Carlos (UFSCar),
Departamento de Química (DQ) – Laboratório de
Polímeros (LabPol), São Carlos - SP

Caio Marcio Paranhos

Universidade Federal de São Carlos (UFSCar),
Departamento de Química (DQ) – Laboratório de
Polímeros (LabPol), São Carlos - SP

RESUMO: O crescimento na área dos processos de separação por membranas tem impulsionado pesquisas acerca do desenvolvimento de novos materiais e métodos de processamento que permitam aprimorá-los. Destacam-se, então, os materiais nanocompósitos, permitindo a obtenção de membranas de maior seletividade e resistência. Nesse sentido, o presente trabalho apresenta o processamento de membranas anisotrópicas porosas de policarbonato e a incorporação de diferentes teores de sepiolita pelo método de inversão de fase por imersão-precipitação. As amostras obtidas foram caracterizadas por permeação de vapor de água, calorimetria exploratória diferencial e análise termogravimétrica. Os resultados sugerem boa interação polímero-partícula e melhorias na resistência térmica em relação ao polímero puro, embora altos teores

do argilomineral possam levar à formação de agregados.

PALAVRAS-CHAVE: Nanocompósitos, propriedades térmicas, membranas poliméricas, inversão de fases.

PROCESSING AND CHARACTERIZATION OF POLYCARBONATE / SEPIOLITE POROUS ANISOTROPIC MEMBRANES

ABSTRACT: The growth in the area of membrane separation processes has driven research on the development of new materials and processing methods to improve them. Nanocomposite materials are thus highlighted, allowing the obtainment of membranes of greater selectivity and resistance. In this sense, this work presents the processing of porous anisotropic membranes of polycarbonate and the incorporation of different contents of sepiolite by the method of phase inversion via immersion precipitation. The obtained samples were characterized by water vapor permeation, differential scanning calorimetry and thermogravimetric analysis. The results suggest good polymer-particle interaction and higher thermal resistance when compared to the pristine polymer, although high clay content may lead to aggregate formation.

KEYWORDS: Nanocomposites, thermal properties, polymer membranes, phase

inversion.

1 | INTRODUÇÃO

O desenvolvimento do método de inversão de fase por imersão-precipitação, trabalho de Loeb e Sourirajan na década de 60, impulsionou a produção de membranas anisotrópicas porosas (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006). Ainda segundo os autores, estas, quando comparadas com membranas densas, proporcionam maior fluxo de permeado e, ao mesmo tempo, maior seletividade, características que tornam processos de separação por membranas (PSM) mais atrativos em relação aos processos convencionais de separação. Dentre as vantagens proporcionadas pelos PSM, destacam-se: a economia de energia, por ser, geralmente, operados a temperatura ambiente; alta seletividade; facilidade de operação, na medida em que tais processos operam em módulos, com montagem e operação simplificadas (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006).

A separação de fases durante o processamento ocorre por processos difusivos e geram inicialmente uma fase rica em polímero que origina uma camada densa responsável pela seletividade da membrana, e uma segunda fase pobre em polímero, onde se formam poros (PUCCA, 2010). Conseqüentemente, a natureza anisotrópica das membranas é intrínseca ao processo de síntese das mesmas.

Não apenas o processamento, mas, o material do qual é constituída a membrana determinam suas características finais (permeabilidade, espessura, resistência térmica) e justificam seu emprego em determinado PSM (BAKER, 2004). Polímeros apresentam uma alternativa interessante, pois seu processamento permite grande variedade morfológica, aliada a baixo custo, o que permite produção em escala industrial, atendendo a requisitos mercadológicos (BAKER, 2004).

Recentemente, pesquisas têm sido direcionadas para o preparo de membranas nanocompósitos (matriz mista), abordagem na qual adiciona-se ao polímero cargas dispersas, de dimensões nanométricas, buscando melhorar algumas de suas propriedades, como as de transporte e térmica (LIU *et al.*, 2008).

O presente estudo apresenta a formação de membranas anisotrópicas de policarbonato, um termoplástico de engenharia com temperatura de transição vítrea próxima a 150 °C, tenacidade e resistência ao impacto muito superior aos demais termoplásticos em baixas temperaturas, excelente resistência ao calor, estabilidade dimensional e baixa toxicidade (GOMES *et al.*, 2014). Tais membranas foram reforçadas com diferentes teores de sepiolita, argilomineral de magnésio hidratado de grande interesse industrial/comercial devido a suas propriedades físico-químicas, de absorção e adsorção e as que concernem à sua superfície (SUÁREZ; GARCÍA-ROMERO, 2012). As membranas foram então investigadas quanto às suas

propriedades de transporte de vapor de água, estabilidade térmica e temperatura de transição vítrea.

2 | EXPERIMENTAL

Materiais

Policarbonato Lexan® (gentilmente cedido pela Sabic), de massa molar numérica média $55.000 \text{ g mol}^{-1}$, sepiolita natural (adquirida da Fluka) e N-metil-2-pirrolidona (NMP) (adquirido da Sigma), foram utilizados como recebidos. Água destilada e deionizada foi utilizada como não solvente no processo de inversão.

Preparo das membranas

A primeira etapa para o preparo das membranas assimétricas foi a secagem da sepiolita em estufa a $120 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 24 horas. Após essa etapa, foram colocados em frasco Schott, de 100 mL, 10 g de policarbonato e 50 mL de NMP, com o objetivo de preparar uma solução 20% (m/V) de polímero. Então, o frasco tampado foi submetido a agitação magnética por 24 horas.

As membranas contendo porcentagens variadas de sepiolita foram preparadas a partir da adição da argila aos materiais iniciais, a fim de se obter soluções 1%, 3% e 5% (V/V) de partícula em relação ao polímero. Da mesma forma, essas soluções foram mantidas em agitação magnética por 24 horas.

Decorrido esse tempo, adiciona-se à solução 0,5% (m/m) de água destilada e mantém-se a agitação por 30 minutos. Em seguida, 5 mL da solução preparada foi vertida em placa de vidro e espalhada sobre a mesma usando-se um espaçador com espessura controlável (*doctor blade*), ajustado para $40 \mu\text{m}$ (espessura úmida). Após 30 segundos, a placa de vidro contendo a solução foi imersa em banho de inversão, contendo apenas água destilada como não solvente, por 15 minutos. A membrana foi retirada do banho, levada à estufa a $60 \text{ }^\circ\text{C}$ por 1 hora e, em seguida, secas em ambiente de temperatura controlada a $23 \text{ }^\circ\text{C}$.

Permeação de vapor de água (WVT)

A investigação quanto às características de transporte de vapor de água foi feita em triplicata com uso de copos de Payne, de acordo com a norma ASTM E-96 (2002), em ambiente a $23 \text{ }^\circ\text{C}$ e umidade relativa de 18% por um período de oito dias. A espessura das amostras foi obtida com micrômetro digital Mitutoyo, na escala de 0,001 mm, tomando a média de cinco pontos ao longo da extensão das amostras.

Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Foi utilizado um calorímetro NETZSCH, modelo DSC 209F3 Maya, no qual a amostra foi aquecida na faixa de 20 – 280 °C a 20 °C min⁻¹, seguida de uma isoterma a 280 °C por 1 min. Na sequência, houve o resfriamento da amostra até 20 °C a 20 °C min⁻¹ e novo aquecimento sob as mesmas condições iniciais. A dinâmica aquecimento – resfriamento foi conduzida em atmosfera de nitrogênio. A temperatura de transição vítrea foi obtida no NETZSCH Proteus Software pelo método da inflexão.

Análise Termogravimétrica (TGA)

A avaliação da estabilidade térmica foi realizada em analisador termogravimétrico NETZSCH, modelo TG 209F3 Tarsus, onde a amostra foi submetida a aquecimento na faixa de temperatura de 40 - 800 °C, sob taxa de aquecimento de 20 °C min⁻¹ em atmosfera de ar sintético.

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

As membranas de policarbonato preparadas via imersão-precipitação apresentaram cor branca e superfície com ondulações, devido à imersão no banho de não-solvente. A presença de tais ondulações é maior nas membranas de policarbonato puro e policarbonato com 1% de sepiolita. Nas demais membranas essa característica é menos pronunciada. Em razão dessas ondulações, a medida da espessura ocorre com resultados discrepantes, acarretando valores altos para o erro associado, principalmente para policarbonato puro e com 1% de argilomineral, onde as ondulações são maiores e mais numerosas. Na Tabela 1 nota-se que, à medida que o teor de sepiolita aumenta, as membranas tornam-se menos espessas.

A separação das fases, uma rica e outra pobre em polímero, ocorre quase instantaneamente de forma que a membrana se destaca da placa de vidro, na qual a solução foi espalhada, cerca de 15 minutos após a imersão. O tratamento térmico realizado na sequência tem por finalidade manter a integridade estrutural da membrana formada evitando que os poros se colapsem e garantindo maior rigidez à sua estrutura.

Membrana	PC	PC-SEP 1%	PC-SEP 3%	PC-SEP 5%
Espessura média (mm)	0,49±0,25	0,45±0,21	0,18±0,02	0,16±0,03

Tabela 1: Espessura média das membranas secas.

Permeação de Vapor de Água (WVT)

Os valores de WVT e permeabilidade para as membranas de policarbonato puro

e policarbonato com sepiolita podem ser observados na Tabela 2. Os valores de WVT representam a taxa de vapor de água que permeia através da membrana ao longo do tempo, enquanto o coeficiente de permeabilidade é uma medida termodinâmica que pode fornecer informações ao nível estrutural.

Membrana	PC	PC-SEP 1%	PC-SEP 3%	PC-SEP 5%
Permeabilidade ($\times 10^{-8}$ g/Pa s m)	2,2	1,9+0,6	0,3 + 0,07	0,4 + 0,1
WVT (g/dia m ²)	86,6	86,05 + 5,35	28,06 + 7,65	48,54 + 11,98

Tabela 2: Valores de WVT e de permeabilidade para membranas anisotrópicas de policarbonato puro e policarbonato com diferentes teores de sepiolita.

Pela análise dos dados, nota-se que não ocorre variação na permeabilidade a vapor de água quando comparamos a membrana de policarbonato puro e a amostra com o menor teor de sepiolita. Para as demais, ocorre variação da permeabilidade com o aumento do teor de argila. Para a membrana contendo 3% em massa do argilomineral a permeabilidade diminui quando comparada com a membrana 1%, enquanto para 5% de incorporação ocorre aumento no valor medido de permeabilidade. Observa-se a mesma tendência nos dados obtidos para o fluxo de vapor.

Os resultados podem ser explicados com base na dispersão da nanopartícula na matriz de policarbonato. A menor quantidade de argilomineral adicionada à solução utilizada para o preparo da amostra apresenta-se bastante dispersa na matriz polimérica, e suas interações com o polímero causam apenas pequenas alterações em suas propriedades de transporte. Dispersão de 3% de sepiolita, no entanto, pode acarretar obstrução dos poros da matriz, justificando a diminuição no valor de permeabilidade medido.

O aumento dos valores de permeabilidade e fluxo de vapor de água com o aumento do teor de sepiolita para 5% indica o provável limite de dispersão da argila no polímero, quando as interações interpartículas tornam-se predominantes em relação às interações polímero-partícula, levando à formação de agregados das estruturas aciculares da argila e permitindo a existência de maior quantidade de poros livres distribuídos pela membrana. Conseqüentemente, ocorre um maior fluxo de vapor de água. Esse resultado se encontra em concordância com os obtidos por Fukushima et al. (2009) em relação ao valor de 5% de sepiolita como limite de dispersão da argila em matriz polimérica.

Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Pode-se perceber, pelos dados da Tabela 3, que não ocorreu variação

significativa na Tg das membranas produzidas. Dessa forma, as interações entre o polímero e a partícula não alteram o perfil de mobilidade das cadeias do polímero (GOMES *et al.*, 2014).

No entanto, a quantidade de energia absorvida durante a transição vítrea diminui com o aumento dos teores de nanopartícula, pelos valores obtidos para a variação de capacidade calorífica a pressão constante (ΔC_p).

A diminuição da capacidade calorífica com o aumento do teor do argilomineral indica boa interação deste com a matriz polimérica. Como citado por Thomas e colaboradores (2009) e Pak e colaboradores (2003), as interações entre nanopartícula e matriz polimérica dão origem a duas fases amorfas, uma móvel e uma rígida, que interage com a superfície da partícula, mantendo-se circundada a esta última.

Membrana	Tg (°C)	Onset (°C)	Offset (°C)	ΔC_p (J/g K)
PC	145,7	140,2	147,5	0,252
PC-SEP 1%	141,9	138,1	145,7	0,216
PC-SEP 3%	147,3	142,4	148,6	0,206
PC-SEP 5%	143,8	140	146	0,183

Tabela 3: Parâmetros térmicos das membranas nanocompósitos obtidos por DSC

Análise Termogravimétrica (TGA)

Para todas as amostras estudadas ocorre perda de massa em uma faixa de temperatura entre 80 – 200 °C que representa uma porcentagem de solvente residual aprisionado na membrana durante sua formação. A degradação de todas as amostras ocorre em apenas um evento de perda de massa entre 400 – 600 °C.

Como mencionado anteriormente, o tratamento térmico ao qual as amostras foram submetidas logo após seu processamento tem por finalidade fixar a estrutura das membranas anisotrópicas facilitando seu manuseio e evitando o colapso dos poros formados, sendo que sua não realização as torna quebradiças. Portanto, tal tratamento é realizado a temperatura de 60 °C e não contempla a evaporação de solvente residual, dado que o ponto de ebulição do NMP é cerca de 180 °C.

Amostra	PC	PC-SEP 1%	PC-SEP 3%	PC-SEP 5%
T _{onset} (°C)	480,7	449,7	497,1	497,2
Perda de massa (%)	61,98	65,39	66,6	58,81
Massa residual (%)	21,94	17,06	17,05	22,4
DTGA (°C)	514,4	502,7	525,3	520,1

Tabela 4: Parâmetros térmicos das membranas nanocompósitos obtidos a partir de análise termogravimétrica.

Uma vez que a análise termogravimétrica depende da composição do sistema em estudo e da granulometria das amostras, era esperado que amostras contendo maiores teores de sepiolita se degradem a temperaturas mais elevadas.

Ocorre diminuição da temperatura de degradação máxima com incorporação do menor teor de argila, associada a menor perda de massa (em porcentagem) por essa amostra. Com o aumento do teor de sepiolita tem-se maior perda de massa a temperatura mais elevada. Também a temperatura de início de degradação da amostra PC-SEP 1% é bastante reduzida quando comparada às outras membranas.

Sepiolita, por apresentar canais estruturais e ótima capacidade de sorção, atrasa a degradação térmica do polímero, como citado por Tartaglione e colaboradores (2008), o que pode ser observado pelas alterações nas curvas de TGA. Ainda segundo os autores, trabalhos anteriores mostram que essas alterações se devem a interações do grupo silanol da argila com a matriz polimérica.

4 | CONCLUSÕES

O processamento de membranas anisotrópicas de matriz mista de policarbonato e sepiolita, pelo método de inversão de fase por imersão-precipitação, mostrou-se viável devido à facilidade de manipulação dos materiais e por apresentarem resultados preliminares satisfatórios de transporte e resistência térmica. A adição da nanopartícula na matriz de policarbonato, mesmo em diferentes teores não variou de forma significativa a temperatura de transição vítrea do material, embora tenha apresentado tendência no sentido de diminuição da capacidade calorífica com o aumento da porcentagem em massa do argilomineral.

5 | AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo auxílio financeiro e a Sabic por fornecer o policarbonato utilizado no presente estudo.

REFERÊNCIAS

BAKER, R. W. **Membrane Technology and Applications**, Chichester: John Wiley & Sons, 2004.

FUKUSHIMA, K.; TABUANI, D.; CAMINO, G. Nanocomposites of PLA and PCL based on montmorillonite and sepiolite. **Material Science and Engineering C**. v. 29, p. 1433-1441, 2009.

GOMES, A. C. O. et al. Membranas híbridas com potencial uso em células a combustível - parte 2: nanocompósitos de poli(carbonato) sulfonado, **Polímeros**, v. 24, n. 3, p. 402-410, 2014.

HABERT, A. C.; BORGES, C. P.; NOBREGA, R. **Processos de Separação por Membranas**, Rio de Janeiro: E-Papers, 2006.

LIU C. et al. Recent Progress in Mixed-Matrix Membranes. In: **Advanced Membrane Technology**, LI, N. N.; FANE, A. G.; WINSTON HO, W. S.; MATSUURA, T. (Ed) Hoboken, New Jersey, John Wiley & Sons, 2008. p. 789-809. ISBN 978-0-471-73167-2.

PAK, J.; PYDA, M.; WUNDERLICH, B. Rigid Amorphous Fractions and Glass Transitions in Poly(oxy-2,6-dimethyl-1,4-phenylene). **Macromolecules**, v. 36, n. 2, p. 495-499, 2003.

PUCCA, P. T. P., **Produção e caracterização de membranas de microfiltração e ultrafiltração pelo método de inversão de fases, utilizando polisulfona como matéria-prima**. São Paulo, 2010. Dissertação de Mestrado, Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, 2010.

SUÁREZ, M.; GARCÍA-ROMERO, E. Variability of the surface properties of sepiolite, **Applied Clay Science**. v. 67– 68, p. 72-82, out. 2012.

TARTAGLIONE, G.; TABUANI, D.; CAMINO, G.; MOISIO, M. PP and PBT composites filled with sepiolite: Morphology and thermal behaviour. **Composites Science and Technology** v. 68, p. 451-460, 2008.

THOMAS, S. P.; THOMAS, S.; BANDYOPADHYAY, S. Polystyrene-Calcium Phosphate Nanocomposites: Preparation, Morphology, and Mechanical Behavior. **Journal of Physical Chemistry C**. v. 113, p. 97-104, 2009.

SECAGEM DE POLPA DE PITANGA - ANÁLISE DO DESEMPENHO DO SECADOR POR ATOMIZAÇÃO COMPARATIVAMENTE AO SECADOR DE LEITO DE JORRO

Data de aceite: 05/12/2019

Data de submissão: 03/11/2019

Amanda Beatriz Monteiro Lima

Universidade Federal do Rio Grande do Norte,
Departamento de Engenharia Química.

Natal – Rio Grande do Norte

<http://lattes.cnpq.br/4788312119938631>

Emanuelle Maria de Oliveira Paiva

Universidade Federal do Rio Grande do Norte,
Departamento de Engenharia Química.

Natal – Rio Grande do Norte

<http://lattes.cnpq.br/4627490116357904>

Yuri Souza Araújo

Universidade Federal do Rio Grande do Norte,
Departamento de Engenharia Química.

Natal – Rio Grande do Norte

Maria de Fátima Dantas de Medeiros

Universidade Federal do Rio Grande do Norte,
Departamento de Engenharia Química.

Natal – Rio Grande do Norte

<http://lattes.cnpq.br/0028833497936929>

RESUMO: Com o propósito de prolongar o período de conservação dos alimentos para que frutas possam ter maior prazo de validade, a secagem, vem se mostrando um processo cada vez mais importante na indústria de alimentos, uma vez que a cada dia surgem novas pesquisas satisfatórias para a produção

de frutas em pó. Os processos de secagem retiram a umidade do alimento provocando redução dos microorganismos que realizam decomposição, já que eles não podem crescer na ausência de água. Neste trabalho foi realizado o estudo preliminar da secagem de polpa da pitanga, com adição de leite fluido e alguns aditivos (whey protein, albumina e goma arábica) em secador de leite de jorro e no spray drying, com o objetivo de avaliar o desempenho dos secadores na produção de pitanga em pó. Conforme os resultados a adição dos adjuvantes em especial a proteína isolada do soro do leite (whey protein) e a albumina interferiram na produção do pó nos dois tipos de secadores analisados, uma vez que a secagem da polpa *in natura* é inviabilizada pelos açúcares redutores existentes na mesma. Mesmo assim os rendimentos foram baixos, porém mais elevados no secador de leite de jorro. Em relação ao desempenho térmico, as eficiências foram muito baixas, o que pode ser justificado pela elevada vazão de ar requerida para manter a dinâmica dos dois secadores e as perdas de calor para o ambiente, visto que ambos os equipamentos não se encontravam termicamente isolados.

PALAVRAS-CHAVE: Spray Dryer, Leite de jorro, Secagem, Pitanga, Desempenho.

PITANGA PULP DRYING - ATOMIZATION PERFORMANCE ANALYSIS COMPARED TO SPOUTED BED

ABSTRACT: With the aim of extending the period of conservation of food to the largest number of records of food, since every day new satisfactory research for the production of powdered fruit appears. The drying processes revert the ability to reduce microorganisms that reduce the rate of consumption. In this work the preliminary study of the drying of the pulp, with addition of milk and some additives (whey protein, albumin and gum arabic) in a spouted bed drier and spray dryer. Analysis made with a mixture and the obtained powder in drying, show us which the best and most profitable. According to the results the addition of the adjuvants in particular whey protein and albumin interfered in the production of the powder in the two types of dryers analyzed, since the drying of the *in natura* pulp is not feasible by the existing reducing sugars in the same. Even so, the yields were low but higher in the spouted bed. Regarding the thermal performance, the efficiencies were very low, which can be justified by the high airflow required to maintain the dynamics of the two dryers and the heat losses to the environment, since both equipment were not thermally insulated.

KEYWORDS: Spray Dryer, Spouting Bed, Drying, Pitanga, Performance.

1 | INTRODUÇÃO

O Brasil em função da enorme biodiversidade e condições edafoclimáticas, é um país com imenso potencial para obtenção de recursos vegetais naturais. A flora brasileira é rica em espécies frutíferas, incluindo diversas variedades consideradas não convencionais, com grande potencial de serem exploradas, como a pitanga (Vilar et al., 2006). A pitanga (*Eugenia uniflora* L.) é um fruto tropical nativo das regiões Sul e Sudeste do Brasil proveniente da pitangueira (uma planta da família das Mitáceas - *Myrtaceae*) e que tem se adaptado favoravelmente às condições climáticas da região Nordeste.

A pitanga após a colheita é bastante frágil de modo que qualquer choque pode ocasionar a ruptura da película protetora e a fruta pode entrar em processo de fermentação. Desse modo, o transporte e comercialização entre grandes distâncias encontram barreiras na vulnerabilidade e dificuldade de armazenamento da fruta *in natura*. Logo, a alternativa encontrada pela indústria para a comercialização é usar a fruta imediatamente após a colheita para produzir polpas ou sucos congelados. Pois assim, aumenta-se o tempo de conservação do produto e se anulam os possíveis danos físicos durante o transporte em longas distâncias.

Uma alternativa viável para evitar perdas e desperdícios seria a desidratação da polpa a partir da secagem, uma operação unitária que envolve transferência de calor e massa para remoção de umidade. Atualmente existem várias técnicas para a secagem de extratos e polpas de frutas, dentre estas se podem citar processos

como a liofilização (meio de conservação onde a água é retirada por sublimação), secagem por atomização (*spray dryer*), em camada de espuma (*foam mat*), em leito fluidizado e em leito de jorro com partículas inertes. As vantagens dessa operação é a redução dos custos com armazenamento e transporte, como também prolongar a vida útil e impedir a deterioração do valor de mercado das frutas (Gurjão, 2006).

A secagem por atomização ou por *spray drying* é um dos métodos mais difundidos e utilizados desde o século 20 na indústria alimentícia e também farmacêutica (Oliveira et al, 2010). Essa técnica consiste na atomização do líquido em uma câmara de secagem que recebe um fluxo constante de ar quente. Após o contato com o líquido, a água evapora instantaneamente. A grande vantagem desse método se deve ao fato de conservar as características nutricionais do produto, pois o tempo de contato com a fonte de calor é mínimo (Oliveira et al, 2006). Já o leito de jorro, segundo Araújo 2015, é contemplado por seus elevados coeficientes de transferência de calor e massa e distribuição de temperatura de secagem uniforme. Porém, a composição das frutas, rica em açúcares redutores, inviabiliza esses processos de secagem, pois geram pós pegajosos que acarreta acúmulo de material nas paredes do secador, comprometendo a produção de pó. No leito jorro com partículas inertes a alimentação de polpas de frutas com elevada concentração de açúcares redutores compromete a fluidodinâmica do leito e provocam o colapso do mesmo.

Com o intuito de minimizar esses problemas com relação à dinâmica do jorro e baixas eficiências a adição de adjuvantes como o leite (Braga *et al.*, 2013; Machado, 2014) e proteínas do soro de leite (Fang e Bandhari, 2012; Bhusari *et al.*, 2014) vem sendo estudada e contribuindo de forma significativa para entender o que acontece com o rendimento e a qualidade do pó, mediante ao acréscimo dos adjuvantes.

Diante do exposto, o presente trabalho tem como objetivo o estudo da secagem de misturas polpa de pitanga com leite e adjuvantes em secadores por atomização, tipo *spray*, e em leito de jorro, avaliando as eficiências de produção e energética dos dois processos.

2 | MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Formulações das misturas

As formulações das misturas utilizadas durante a pesquisa foram preparadas através da pesagem da polpa de pitanga da marca *Delícia da Fruta* adquirida congelada no mercado local e mantida nesta condição até sua utilização, e dos adjuvantes em uma balança analítica (ED330, MARTE, BRASIL). As misturas foram homogeneizadas através da agitação constante em liquidificador doméstico durante 1 minuto. Os adjuvantes utilizados foram: o leite em pó instantâneo da marca *Ninho*® que foi utilizado para formar o leite reconstituído, goma arábica *InstantgumBA*,

albumina da marca *Naturovos* e o whey protein concentrado manipulado na *Companhia da Fórmula*. As formulações utilizadas podem ser visualizadas na Tabela 1.

Amostras	Legenda	Polpa (%)	Leite Reconstituído (%)	Adjuvante (%)
Goma Arábica/Pitanga/Leite Reconstituído	LPG	60	40	4
Whey Protein/Pitanga/Leite Reconstituído	LPW	60	40	4
Albumina/Pitanga/Leite Reconstituído	LPA	60	40	4

Tabela 1 - Formulações das amostras

Fonte: Acervo pessoal

2.2 Ensaio de secagem

O secador de leite de jorro, construído em aço inoxidável, é constituído por uma coluna cilíndrica (18 cm de diâmetro e 72 cm de altura) acoplada a uma base cônica (ângulo incluído 60°, 13 cm de altura) com um orifício central (3 cm de diâmetro), por onde é injetado uma corrente de gás. Acoplado a coluna, tem-se um ciclone (10 cm de diâmetro da coluna) que promove a separação entre o pó e o ar, onde o pó é coletado na parte inferior do ciclone em sacos plásticos de 300 mL. A alimentação do ar é feita por um soprador, acoplado na base cônica do secador e a formação do jorro se dá pela passagem desse gás através das partículas, de tal forma que a circulação das partículas é iniciada quando a vazão do gás é suficiente para provocar o seu movimento ascendente. O ar é aquecido em um trocador de calor constituído de duas resistências. É utilizado um controlador de temperatura com precisão de 0,1°C e controle de temperatura na faixa de 1°C, no qual esse sensor de temperatura do controlador localiza-se abaixo da placa distribuidora de ar na base cônica da coluna. A alimentação das pastas ou suspensões é realizada através de uma bomba peristáltica, de forma que ocorre de forma gotejante. Instrumentos de medição encontram-se instalados, tais como termopares para acompanhamento da temperatura do ar na saída do ciclone e da parede da coluna; um termohigrômetro digital mede a umidade relativa e temperatura do ar com precisão de 0,1% e 0,1°C e um anemômetro digital, com precisão de 0,1 m/s é empregado para medir a velocidade do ar na saída do ciclone. Seu esquema pode ser observado na Figura 1.

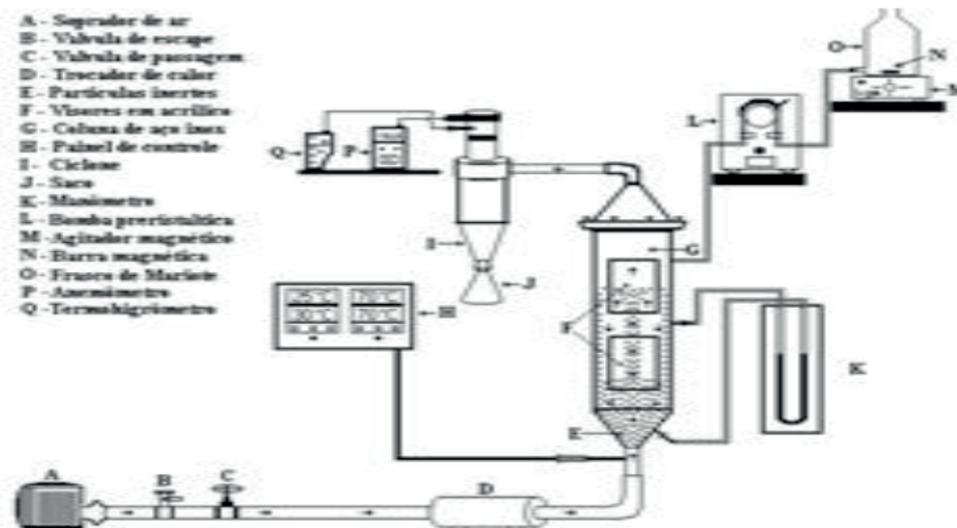


Figura 1 – Diagrama esquemático do Leito de Jorro

Fonte: MACHADO, 2014

Neste trabalho utilizou-se como material inerte uma carga de partículas de 2500 g de polietileno de alta densidade. Estas apresentam diâmetro médio igual a $3,2 \pm 0,05$ mm com densidade real de $0,875 \pm 0,468$ g/cm³. Em todos os ensaios, foram estabelecidas condições fixas de secagem. A vazão de alimentação das misturas foi aproximadamente 6,4 mL/min, gotejante e intermitente (6 minutos alimentando e 8 minutos parado). A velocidade do ar na saída do ciclone foi fixada em 13 m/s e a temperatura do alimentado 70°C. O rendimento (η_{rend}) foi calculado através da razão entre a massa de pó produzida e polpa alimentada, ambas expressas em base seca, conforme Equação 1.

$$\eta_{rend} = \frac{(1-X_{pó}) \cdot \sum m_{pó}^i}{(1-X_{susp}) \cdot \sum m_{susp}^i} \cdot 100\% \quad (1)$$

Já a secagem realizada no secador tipo *spay dryer* da fabricante LABMAQ DO BRASIL LMTD, modelo MSD 1.0 tem sua dinâmica baseada em bombear a solução através de uma mangueira de silicone até o bico injetor onde ocorre sua pulverização instantânea e a corrente de ar quente seca as micropartículas. O pó produzido é então recolhido por meio de um recipiente coletor. Para a operação foram fixados alguns parâmetros, como temperatura e vazão de ar de secagem de 120°C e 1,65 m³/min, respectivamente, vazão de ar de atomização do compressor de 0,35 L/min, vazão de alimentação da mistura de $\pm 0,68$ L/h e bico injetor com diâmetro de 1,2 mm. O aparato pode ser observado na Figura 2.

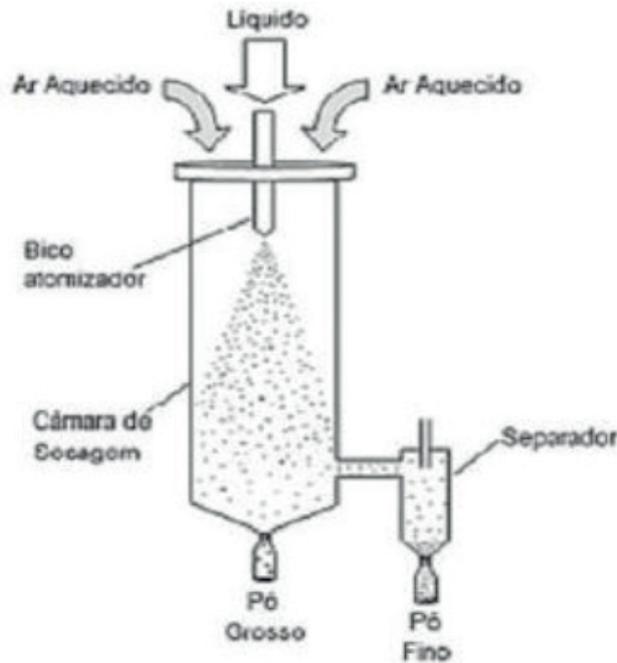


Figura 2 - Diagrama esquemático do Spray Dryer

Fonte: LABMARQ, 2003

2.3 Determinações das eficiências térmicas

A eficiência térmica se refere à energia térmica necessária para secar o material com as características desejadas. É definida pela razão entre a taxa de calor gasto na secagem e a taxa de calor fornecida pelo ar, conforme a Equação 2.

$$E_f = \frac{\text{Calor gasto na secagem}}{\text{Calor entregue pelo ar}} \cdot 100 \quad (2)$$

A taxa de calor gasto na secagem pode ser definida como a taxa de calor necessária para aquecer a polpa e evaporar a água evaporar, podendo ser calculada através de um balanço de massa e energia.

$$Q_2 = \dot{m}_{polpa} C_{p_{polpa}} (T_{gs} - T_{amb}) + \dot{m}_{ev} \gamma_{ev}^{T_{gs}} \quad (3)$$

De maneira que,

\dot{m}_{polpa} = vazão de polpa alimentada;

$C_{p_{polpa}}$ = calor específico da polpa alimentada;

T_{gs} = temperatura do gás na saída;

\dot{m}_{ev} = vazão mássica de água evaporada;

$\gamma_{ev}^{T_{gs}}$ = calor latente de vaporização da água na temperatura de saída;

$U_{pó}$ = umidade do pó;

U_{polpa} = umidade da polpa alimentada.

Seguindo um balanço de massa

$$\dot{m}_{ev} = \dot{m}_{polpa} - \dot{m}_{póproduzido} - \dot{m}_{acumulada} \quad (4)$$

$$\dot{m}_{acumulada} = \frac{(1-U_{polpa}) \cdot \dot{m}_{polpa} - (1-U_{pó}) \cdot \dot{m}_{póproduzido}}{(1-U_{pó})} \quad (5)$$

Já a quantidade de calor cedido pelo ar pode ser determinada através da Equação 6.

$$Q_1 = \dot{m}_{ar} C_{p_{ar}} (T_{areentrada} - T_{arsaida}) \quad (6)$$

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nos próximos parágrafos seguintes são discutidos os resultados dos experimentos apresentados nas Tabelas 2 e 3.

Na Tabela 2 e 3, são exibidos os resultados relativos à massa produzida, umidade dos pós, rendimento calculado pela Equação 1, bem como a taxa de produção para os experimentos realizados nos secadores de leito de jorro e no spray, respectivamente.

Leito de Jorro			
Amostras	LPG	LPW	LPA
Tempo de secagem (min)	70		
Massa Alimentada (g)	213,6	215,24	215,88
Massa Produzida (g)	3,774	8,768	10,33
Umidade (%)	4,68	4,64	4,78
Rendimento (%)	14,35	31,77	35,76
Taxa de Produção (g/min)	0,0491	0,104	0,14

Tabela 2 - Alimentação, rendimento e taxa de produção.

Fonte: Acervo Pessoal

Spray Dryer			
Amostras	LPG	LPW	LPA
Tempo de secagem (min)	36	35	33
Massa Alimentada (g)	349	349,54	367,4
Massa Produzida (g)	11,62	16,83	11,33
Umidade (%)	2,07	4,65	4,21
Rendimento (%)	21,7	29,06	21,98
Taxa de Produção (g/min)	0,323	0,481	0,343

Tabela 3 - Alimentação, rendimento e taxa de produção.

Fonte: Acervo Pessoal

Mediante análise dos resultados da Tabela 2, para o secador de leite de jorro a adição da albumina promoveu maior produção de pó (35,76%), seguida da proteína isolada do soro do leite (Whey Protein) com 31,77 %%. Com adição da goma arábica foi observado o menor rendimento (14,35%). Em relação à secagem no spray dryer, conforme se observa na Tabela 3, a adição do whey protein promoveu o maior rendimento (29,06%), seguido por rendimentos praticamente iguais quando foi adicionada a albumina e a goma arábica (aproximadamente 22 %).

É importante ressaltar que durante a atomização a propriedade de adesão entre as partículas e a parede do equipamento é de grande relevância. Partículas com alto teor de açúcares, como as polpas de fruta, promovem maior adesão com a superfície da parede (Bandhari, 2005). O satisfatório rendimento para as misturas com albumina e whey pode ser explicado porque a introdução das proteínas na solução de alimentação promove a formação de um filme de proteção na interface ar-água das gotículas. Esse filme endurece quando em contato com ar seco, de modo que diminui a coalescência de gotículas bem como interações pegajosas das partículas na câmara de secagem do atomizador (Adhikari, 2007). Além disso, efeitos de difusividade também influenciam no aumento de recuperação do pó. Proteínas são moléculas de alto peso molecular e conseqüentemente de baixa difusividade, com isso tendem a permanecer na superfície das gotículas, enquanto frutose, sacarose e glicose, de maior difusividade, transferem-se para o centro da gotícula (Fang e Bandhari, 2012). Essas substâncias promovem a estabilização durante a secagem e podem também proteger os compostos sensíveis (Jayasundera et al., 2011) e protegem o produto dos efeitos negativos e da degradação dos bioativos no pó seco (Moraes, 2014). Esta discussão é válida tanto para a secagem em leite de jorro como no spray. O rendimento alcançado na secagem da polpa de pitanga com adição de leite e albumina é promissor, visto o baixo custo deste adjuvante frente ao da proteína isolada do soro do leite (whey protein).

Na tabela 4, são apresentados os resultados referentes ao desempenho térmico dos ensaios de secagem realizados em leite de jorro e no spray dryer. Vale ressaltar que o desempenho térmico foi avaliado mediante os cálculos realizados com as equações da seção anterior.

Amostras	Eficiência Térmica (%)	
	Leito de Jorro	Spray Dryer
LPG	20,91	22,63
LPW	20,51	24,44
LPA	21,30	26,67
Média	20,91	24,58

Tabela 4 - Eficiência Térmica

Fonte: Acervo Pessoal

Conforme os resultados mostrados na Tabela 4, a secagem com a polpa de pitanga e a adição dos adjuvantes no spray dryer apresentarem as maiores eficiências energéticas, média de 24,58%, um pouco superior a apresentada pelo secador de leito de jorro (20,91%). Ambas as eficiências são muito baixas, e podem ser justificadas pela elevada vazão do ar requerida pelos secadores para manter as condições de secagem, principalmente o leito de jorro que precisa operar em condições superiores a vazão mínima necessária para manter as condições de jorro estável. Também é importante evidenciar que os secadores não se encontravam termicamente isolados, o que promove grandes perdas de calor para o ambiente. Como foram mantidas para cada secador as mesmas condições de secagem com os diferentes adjuvantes, não foi observado qualquer efeito dos adjuvantes na eficiência térmica.

4 | CONCLUSÃO

A partir da análise dos resultados obtidos no presente trabalho, pode-se concluir que adição dos adjuvantes em especial a proteína isolada do soro do leite (whey protein) e a albumina interferiu positivamente na produção do pó dos dois tipos de secadores, uma vez que a secagem da polpa *in natura* se torna inviável em virtude dos problemas de aglomeração e adesão dos pós, provocados pelos açúcares, principalmente os não redutores presentes nas polpas de frutas. Em relação ao desempenho térmico, as eficiências foram muito baixas, o que pode ser justificado pela elevada vazão de ar requerida para manter a dinâmica dos dois secadores e as perdas de calor para o ambiente, visto que ambos os equipamentos não se encontravam termicamente isolados. Os estudos sobre a secagem de pitanga devem ser ampliados com vistas a melhorar o desempenho dos secadores, mediante a otimização das **condições operacionais**, **minimização** as perdas térmicas e reaproveitamento do potencial térmico do ar aquecido que é liberado pelos secadores para o ambiente.

REFERÊNCIAS

ARAÚJO, A. D. A., COELHO, R. M. D., FONTES, C. P. M. L., SILVA, A. R. A., COSTA, J. M. C. da RODRIGUES, S. **Production and spouted bed drying of acerola juice containing oligosaccharides**. Food and Bioproducts Processing, v.94 p. 565-571, 2015.

BHANDARI, B.R.; HOWES, T. **Relating the stickiness property of foods undergoing drying and dried products to their surface energetics**. Drying Technology 2005, 23(4), 781–797.

BRAGA, M. B.; ROCHA, S.C.S. **Drying of milk–blackberry pulp mixture in spouted bed**. Canadian Journal of Chemical Engineering, v. 91, p. 1780–1792, 2013

FANG, Z.; BHANDARI, B. **Comparing the efficiency of protein and maltodextrin on spray drying of bayberry juice**. Food Research International, v. 48, p. 478–483, 2012.

GURJÃO, K.C. de O. **Desenvolvimento, armazenamento e secagem de Tamarindo**. Areia: UFPA 2006.165 p. (Tese de Doutorado em Agronomia).

JAYASUNDERA, M., ADHIKARI, B., ADHIKARI, R., ALDRED, P. **The effect of protein types and low molecular weight surfactants on spray drying of sugar-rich foods**. *Food Hydrocolloids*, v. 25, 459-469, 2011.

Labmaq do Brasil Ltda. (2003) **Manual de Operações do Mini-Spray Dryer MSD 1.0**. Depto de Engenharia. (engenharia@labmaqdobrasil.com.br).

MACHADO, I. P. **Avaliação térmica e desempenho do processo de secagem de misturas de graviola e leite em secador de leite de jorro**. 91f Dissertação. Pós-graduação em Engenharia química. Universidade Federal do rio grande do Norte. 2014.

MORAES, Francisca Pereira de. **POLPA DESIDRATADA DE CAJU AMARELO (*Anacardium occidentale* L.) POR ATOMIZAÇÃO EM SPRAY DRY ER : CARACTERIZAÇÃO FÍSICO - QUÍMICA, BIOATIVA E ESTUDO DA VIDA DE PRATELEIRA DO PRODUTO**. 2014. 140 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2014.

OLIVEIRA, F.M.N.; FIGUEIRÊDO, R.M.F.; QUEIROZ, A.J.M. **Análise comparativa de polpas de pitanga integral, formulada e em pó**. *Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais*, v.8, p.25-33, 2006.

OLIVEIRA, O. W. ; PETROVICK, P. R. **Secagem por aspersão (spray drying) de extratos vegetais: bases e aplicações**. *Revista Brasileira de Farmacognosia*, v. 20, 641-650, 2010.

SHRESTHA, A.K.; HOWES, T.; ADHIKARI, B.P.; BHANDARI, B.R. **Effect of protein concentration on the surface composition, water sorption and glass transition temperature of spray-dried skim milk powders**. *Food Chemistry* 2007, 104(4), 1436–1444.

VILAR, J.S., Silva, A.C.A.S., Coelho, M.R., Silva, A.L.G., Srur, A.U.O.S. 2006. **Potencial nutritivo de frutos de pitangão (*Eugenia neonitida*, Sobral)**. *Revista Brasileira de Fruticultura* 28: 536-538.

PROPRIEDADES MECÂNICAS DE FILMES DE AMIDO/QUITOSANA ADICIONADOS DE ÁCIDO CÍTRICO

Data de aceite: 05/12/2019

Renata Paula Herrera Brandelero

Universidade Tecnológica Federal do Paraná,
Coordenação de Agronomia.
Dois Vizinhos, Paraná

Alexandre da Trindade Alfaro

Universidade Tecnológica Federal do Paraná,
Coordenação de Engenharia de Alimentos.
Francisco Beltrão, Paraná

Evandro Martin Brandelero

Universidade Tecnológica Federal do Paraná,
Coordenação de Agronomia.
Dois Vizinhos, Paraná

RESUMO: Filmes biodegradáveis para uso como cobertura de solo podem ser obtidos pela mistura de amido e quitosana. A quitosana pode resultar em filmes pouco solúveis e a adição de amido reduz o custo do material, no entanto a resistência mecânica destes filmes é importante para que possam resistir ao ciclo da cultura. O ácido cítrico pode reticular estes polímeros pela formação de ligações cruzadas entre cadeias, podendo diminuir a solubilidade e aumentar a resistência. No presente trabalho a resistência e a elongação foram otimizadas em relação à razão entre amido termoplástico: quitosana (teor de amido) e de ácido cítrico. Foram obtidos filmes com 70 MPa de resistência quando a

concentração de amido e de ácido cítrico foram utilizadas nos níveis mínimos. Já a elongação foi maior e igual a 20% quando a concentração de amido ficou entre 65 a 75%. O delineamento composto central permitiu determinar os níveis de amido, quitosana e ácido cítrico para obter propriedades mecânicas otimizadas.

PALAVRAS-CHAVE: *Mulching, Biopolímeros, Otimização, Propriedades Mecânicas.*

MECHANICAL PROPERTIES OF STARCH/ CHITOSAN FILMS ADDED WITH CITRIC ACID

ABSTRACT: The biodegradable films for use as mulching can be obtained by mixing starch and chitosan. Chitosan can result in films less soluble and the addition of starch can to reduce the cost of the material, however the mechanical strength of these films is important so that they can withstand the crop cycle. Citric acid can crosslink these polymers by forming crosslinks between polymeric chains, which may decrease solubility and increase the resistance. In the present work resistance and elongation were optimized in relation to the ratio of thermoplastic starch: chitosan (amounts of starch) and amounts of citric acid. Films with concentration of starch and of citric acid used in the minimum levels showed 70 MPa of resistance. Already the elongation was greater and equal to 20%

when the starch concentration was between 65 to 75%. The central composite design allowed to determine the levels of starch, chitosan and citric acid to obtain optimized mechanical properties.

KEYWORDS: *Mulching, Biopolymers, Optimization, Mechanical Properties.*

1 | INTRODUÇÃO

O uso de plástico como mulching (cobertura de solo) é uma prática muito utilizada na horticultura comercial. Estes materiais protegem as hortaliças do contato com o solo, melhorando a sanidade da planta, além, de melhorar a retenção de calor e umidade do solo. Muitos autores relatam aumento na produção com o uso de mulching. Haapala et al. (2015) avaliaram mulching elaborados por filmes de amido e de papel pardo recoberto com polímero, e verificaram que ambos favoreceram os índices agrônômicos, aumentando a produção de pepinos quando comparado ao solo sem cobertura. O problema do mulch plástico não biodegradável é decorrente aos gastos para remoção após o uso, a dificuldade de reciclagem devido ao acúmulo de solo e ao acúmulo do material na natureza.

O uso de bioplásticos, materiais provenientes de polímero termoplástico e biodegradável, é uma solução para resolver os problemas decorrentes do uso de plásticos como os de polietileno, polipropileno e suas misturas. Entretanto Briassoulis (2005) e Bilck et al. (2010) verificaram, respectivamente, que filmes de PLA (ácido polilático) e filmes de PBAT com amido não apresentaram resistência mecânica apropriada para uso como mulching devido à presença de rachaduras e fissuras antes do término do ciclo da cultura.

O amido e a quitosana na presença de plastificantes podem gerar filmes termoplásticos por extrusão, injeção e por casting. O amido é um polímero de baixo custo e sua adição nos bioplásticos pode reduzir o custo do material. A quitosana, é um polímero de baixa solubilidade em água e apresenta boa compatibilidade com o amido, sendo ambos biodegradados nas condições ambientais em gás carbônico e água. As blendas de amido e quitosana resultam em materiais menos solúveis, mais resistentes, porém os filmes são hidrofílicos, similarmente, aos filmes puros de amido ou quitosana (XU et al., 2005).

A solubilidade, as propriedades mecânicas e a hidrofílicidade são parâmetros importantes para avaliar filmes para uso na agricultura. A adição de ácido cítrico ao amido foi avaliada por Reddy e Yang (2010), os autores observaram que a adição de 5% de ácido cítrico reduziu a solubilidade e aumentou a resistência dos filmes devido a formação de ligações cruzadas entre as cadeias de amido, atuando como um reticulante. No presente trabalho o objetivo foi otimizar a quantidade de amido, quitosana e ácido cítrico para elaborar filmes com boa resistência mecânica com

finalidade de estudá-los posteriormente como mulching.

2 | EXPERIMENTAL

2.1 Material

Os filmes foram elaborados com amido de mandioca, obtido no comércio local, com teor de amilose igual a 20%, já a quitosana foi adquirida da Sigma-Aldrich, com viscosidade média. O glicerol e o ácido cítrico foram adquiridos da Labsynth. O pigmento inorgânico preto foi adquirido da Lanxess sob marca Pó Preto Xadrez (Brasil).

2.2 Obtenção dos filmes

Os filmes foram obtidos conforme a Tabela 1, obedecendo um delineamento composto central (DCC) com $\alpha=1,401$ e com 4 repetições no ponto central. O experimento foi realizado inteiramente ao acaso. As soluções filmogênicas foram preparadas para conter 4% de polímeros. Os filmes foram obtidos pelo método de casting. O amido foi pesado conforme a razão entre amido: quitosana apresentada na Tabela 1. O glicerol foi adicionado ao amido na quantidade de 20% sobre a massa total de polímeros, os filmes com ácido cítrico foram adicionados nas quantidades conforme demonstrado na Tabela 1. Os materiais após pesagem foram adicionados em 100 mL de água destilada, as soluções resultantes foram aquecidas sobre agitação à 85°C por 5 minutos. A quitosana foi pesada conforme Tabela 1 e dissolvida em 100 mL de solução de ácido acético 2%, sendo adicionada na solução gelatinizada de amido+glicerol ou amido+glicerol+ácido cítrico. Os filmes foram pigmentados adicionando 0,5 ml de solução de pigmento a cada 100 mL de solução filmogênica. Os pigmentos foram adicionados para bloquear a passagem da radiação solar, permitindo assim o controle das plantas invasoras, uma vez que o mulch deve atuar restringindo à germinação das sementes fotoblásticas positivas das ervas daninhas. As soluções foram resfriadas e espalhadas sobre placas de periglass (25x25 cm), as placas foram levadas para estufa à 50°C por 24 horas. Após a secagem os filmes foram obtidos e conduzidos para análise.

2.3 Determinação das Propriedades Mecânicas

Os filmes foram cortados em corpos de provas com dimensões de 100 mm de comprimento por 20 mm de largura. Os corpos de provas foram condicionados a umidade de 52,9% em dessecador contendo solução salina saturada de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ por 48 horas. As propriedades mecânicas foram obtidas utilizando um texturômetro de marca TA.TX2i (Inglaterra). A distância entre garras foi de 50 mm

e a velocidade do teste foi igual a 0,83 mm/min. Foram obtidos a resistência máxima na ruptura (MPa) e a elongação máxima (%), conforme norma D882-88 da ASTM. A análise foi realizada em 5 repetições.

2.4 Análise Estatística

O efeito do teor de amido e do ácido cítrico nas propriedades mecânicas dos filmes obtidos por blendas de amido: quitosana foi analisado através de DCC apresentado na Tabela 1, sendo utilizado o programa Statistica versão 6.0. Foi executado um delineamento DCC 2² rotacional com $\alpha = 1,41$ e repetição no ponto central, ao total foram realizados 12 ensaios, sendo 4 no ponto central. A quantidade de amido é a primeira variável natural, sendo testadas nos valores de 47% amido (proporção percentual de amido: quitosana de 47:53), 50% amido (proporção percentual de amido: quitosana de 50:50), 75% amido (proporção percentual de amido: quitosana de 75:25), 80% de amido (proporção percentual de amido: quitosana de 80:20) e 85% amido (proporção percentual de amido: quitosana de 85:15), codificadas, respectivamente, como -1,41, -1, 0, +1 e +1,41. A segunda variável natural foi a quantidade de ácido cítrico (g/100 g de polímero), sendo testadas as quantidades de 0,76, 2, 5, 8 e 9,2%, codificadas, respectivamente, como -1,41, -1, 0, +1 e +1,41.

Experimento	Variável Codificada (X1 cod. = amido)	Variável Codificada (X2 cod. = ácido cítrico)	Variável Natural Amido -X1 (g amido/100g de polímeros)	Variável Natural Ácido cítrico – X2 (g/100g de polímeros)
1	-1,0	-1,0	50	2,0
2	-1,0	+1,0	50	8,0
3	+1,0	-1,0	80	2,0
4	+1,0	+1,0	80	8,0
5	-1,41	0,0	47	5,0
6	1,41	0,0	85	5,0
7	0,0	-1,41	75	0,76
8	0,0	+1,41	75	9,24
9 (C)	0,0	0,0	75	5,0
10 (C)	0,0	0,0	75	5,0
11 (C)	0,0	0,0	75	5,0
12 (C)	0,0	0,0	75	5,0

Tabela 1. Delineamento Composto Central (22) com $\alpha = 1,401$ realizado para obter os filmes.

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os valores médios obtidos para as variáveis resistência máxima à ruptura (RMR) e elongação em cada ensaio estão apresentados na Tabela 2 ao lado das variáveis naturais. As variáveis foram modeladas segundo um modelo de variáveis lineares e quadráticas. Os modelos obtidos estão apresentados, respectivamente,

na Eq. 1 e na Eq. 2. A análise de variância obtida evidenciou que não houve falta de ajuste significativa ($p > 0,05$), sendo os valores do coeficiente de determinação (R^2) iguais a 0,83 para o modelo de alongação e 0,74 para a RMR.

$$Y_{\text{RMR}} = 30,72 - 25,64x_1 - 13,25x_2 + 2,37x_1^2 + 4,07x_2^2 + 10,91x_1x_2 \quad \text{Eq. (1)}$$

$$Y_{\text{alongação}} = 26,27 + 3,11x_1 + 5,35x_2 - 22,43x_1^2 - 1,71x_2^2 - 7,31x_1x_2 \quad \text{Eq. (2)}$$

O gráfico de Pareto apresentado na Fig. 1 permite distinguir os termos significativos e mais importantes dos modelos. Observa-se que para a RMR o fator concentração de amido e ácido cítrico lineares foram significativos, enquanto para alongação apenas o fator quadrático para concentração de amido foi significativo à 95% de probabilidade.

O efeito do teor de amido e de ácido cítrico foram significativos para a variável RMR, sendo que a resistência diminui com o aumento da quantidade de ácido cítrico e do amido. O maior valor de RMR foi igual a 66 MPa, sendo obtido para filmes com 50% de amido e 2% de ácido cítrico.

Ensaio	Resistência Máxima à Ruptura (MPa)	Elongação (%)
1	66,0	3,00
2	41,8	16,5
3	21,3	11,9
4	19,8	13,9
5	35,9	12,7
6	19,3	9,60
7	27,9	24,7
8	19,9	21,9
9 (C)	18,1	16,9
10 (C)	27,5	26,6
11 (C)	27,8	25,1
12 (C)	19,2	20,3

Tabela 2. Resultados médios da resistência (MPa) e alongação (%) dos filmes de amido:quitosana com ácido cítrico.

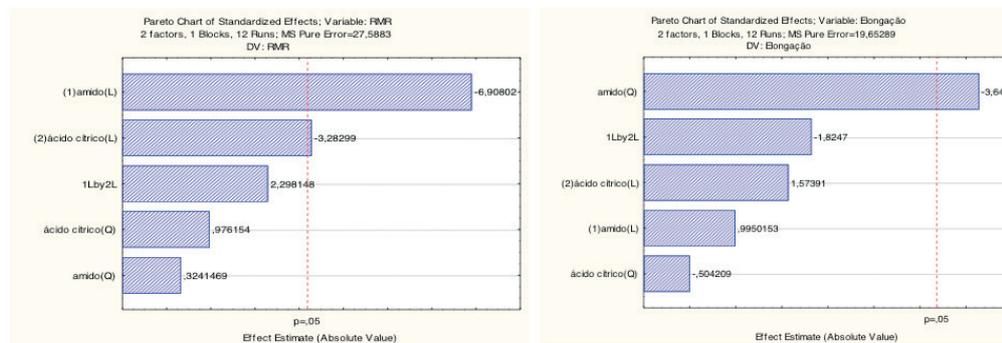


Figura 1. Gráfico de Pareto obtidos para os coeficientes de regressão da variável alongação e da variável RMR (obtido à 95% de probabilidade).

Os gráficos de superfície de resposta apresentados na Fig. 2, demonstram as regiões de máximos encontrados para a variável resistência e alongação. Os resultados indicam que a adição de quitosana foi responsável por gerar filmes mais resistentes (Fig 2-A). Xu et al. (2006) verificaram que o aumento do teor de amido resulta em aumento da resistência até o valor de 1:1 para relação amido: quitosana, e que o aumento do teor de amido na relação resulta em filmes mais frágeis.

No presente estudo a adição de 2% de ácido cítrico (AC) resultou na maior RMR, comparando os resultados de resistência dos ensaios 1 (2% AC), 2 (8% de AC) e 5 (0% de AC) observa-se que o efeito obtido neste trabalho foi similar ao verificado por Reddy e Yang (2010) para filmes de amido. Os autores determinaram máxima resistência quando 5% de AC foi adicionado, valores menores ou maiores diminuíram a resistência. Segundo os autores a adição de quantidade de AC menor que 5% permitiu a formação de poucas ligações cruzadas, sendo insuficiente para aumentar a resistência, já valores maiores resultaram em muitas ligações cruzadas, diminuindo a mobilidade entre as cadeias o que propiciou menor resistência. Yoon et al. (2006) em filmes de amido adicionados de ácido cítrico e obtidos por casting verificaram que com o aumento do ácido houve diminuição na RMR e aumento na alongação, conforme os autores o AC atuou como plastificante. Entretanto no presente trabalho as quantidades adicionadas de AC não foram suficientes para exercer efeito, significativo, na alongação (Fig.1).

A variável alongação sofreu efeito significativo ($p < 0,05$) apenas do teor de amido quadrático, indicando que há uma região onde a concentração de amido e quitosana pode resultar em valores de maior alongação. A alongação apresentou ponto de máximo, conforme a Fig. 2-B quando a concentração de amido ficou no intervalo de 65 a 75%, diminuindo na presença de menor ou maior quantidade de amido. Já a alongação não apresentou variação significativa com a concentração de ácido cítrico. Xu et al. (2005) verificou que a alongação diminuiu quando a relação entre amido e quitosana foi diferente de 61% de amido e 33% de quitosana, sugerindo um comportamento quadrático, como observado no presente trabalho.

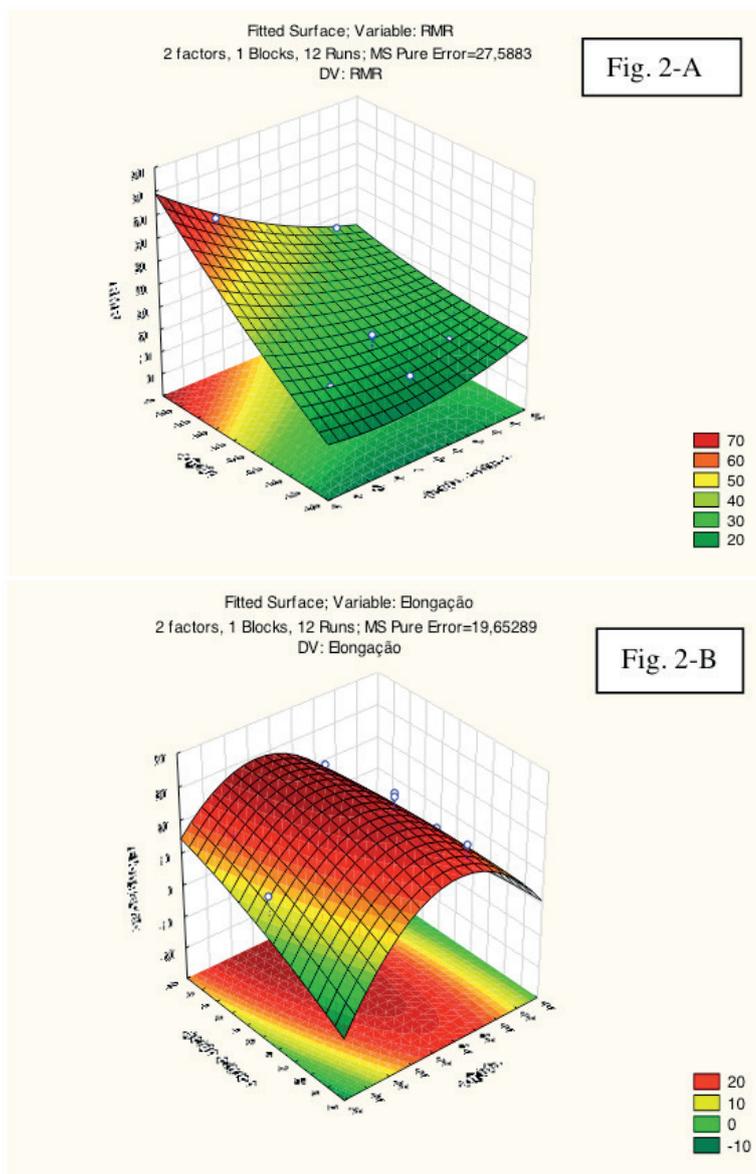


Figura 2. Superfície de resposta obtida para as variáveis RMR (Fig. 2-A) e alongação (Fig. 2-B) relacionados com a concentração de amido e ácido cítrico no filme.

4 | CONCLUSÕES

A resistência dos filmes foi maior em concentração menor de amido e de ácido cítrico, já a alongação apresentou valores maiores quando a concentração de amido se manteve em um intervalo específico. Os filmes obtidos variaram de rígidos moderados para rígidos fortes dependendo da relação amido e quitosana. A adição de ácido cítrico foi importante para a resistência quando os filmes foram adicionados em até 2%, indicando que em excesso o ácido cítrico não favoreceu a resistência e nem a alongação dos filmes. O processo de otimização sugere que filmes mais resistentes e flexíveis podem ser obtidos com 66% de amido, 34% de quitosana e 0,76% de ácido cítrico.

REFERÊNCIAS

American Society for Testing and Materials (ASTM), *Standard test methods for tensile properties of thin plastic sheeting – D882-88*. Philadelphia: ASTM, 1996.

BILCK A. P; GROSSMANN. M. V. E; YAMASHITA F. **Biodegradable mulch films for strawberry production**. *Polymer Testing*, 29, 471-476, fev. 2010.

BRIASSOULIS D. **Mechanical behavior of biodegradable agricultural films under real field conditions**. *Polymer Degradation and Stability*, 91, 1256-1272, jun. 2006.

HAAPALA, Tapani.; PALONEN, Pauliina; TAMMINAN, Anti.; AHOKAS, Jukka. **Effects of different paper mulches on soil temperature and yield of cucumber (*Cucumis sativus* L.) in the temperate zone**. *Agricultural and Food Science*. 24, 52-58, 20 mar. 2015.

REDDY, Narendra.; YANG, Yiqi. **Citric acid cross-linking of starch films**. *Food Chemistry*, 118, 702-711, 1 fev. 2010.

XU, Y. X.; KIM, K. M.; HANNA, M. A.; NAG, D. **Chitosan-starch composite films: preparation and characterization**. *Industrial Crops and Products*, 21, 185. mar. 2005.

YOON, Soon-Do; CHOUGH, Sung-Hyo.; PARK. Hye-Ryoung. **Properties of starch-based blend films using citric acid as additive. II**. *Journal of Applied Polymer Science*, 100, 3, 2554-2560, 17 fev. 2006.

STRUCTURAL AND MECHANICAL PROPERTIES OF CELLULOSE ACETATE-BASED FILMS INCORPORATED WITH DIFFERENT CLAYS

Data de aceite: 05/12/2019

Pedro Augusto Vieira de Freitas

Laboratory of Food Packaging, Department of Food Technology, Federal University of Viçosa, Brazil.

Viçosa – MG

Taíla Veloso de Oliveira

Laboratory of Food Packaging, Department of Food Technology, Federal University of Viçosa, Brazil.

Viçosa – MG

Nelson Soares Júnior

Laboratory of Food Packaging, Department of Food Technology, Federal University of Viçosa, Brazil.

Viçosa – MG

Nilda de Fátima Ferreira Soares

Laboratory of Food Packaging, Department of Food Technology, Federal University of Viçosa, Brazil.

Viçosa – MG

ABSTRACT: The improvement of biopolymers properties, such as cellulose acetate (CA), is important to develop new material features to extend a product's shelf life of food into packaging. In this context, the objective of this work was to evaluate the effect of Cloisite® 30B, Cloisite® 10A and laponite clays into CA-based films, as reinforcement materials, to improve

the structural and mechanical characteristics of films. The clays were added, one by one, in each polymer dispersion at 5%, 10%, 15% and 20% (wt.). Moreover, 15% (wt.) of the triethyl citrate was added in each polymer dispersion to act as plasticizer into the system. Film surface features were evaluated using scanning electron microscopy (SEM) and to characterize the film resistance, the thickness and the mechanical properties were determined. In this work, it was possible to observe how the clays were dispersed into CA matrix using SEM technique, as well as how the clay dispersion influenced in the mechanical properties. Film thicknesses increased linearly with clay concentration increment, in the other hand, the maximum tensile strength and the elongation at break decreased linearly. The elasticity modulus to films added with Cloisite® 30B clay were more rigid and brittle than films with Cloisite® 10A. Therefore, AC-based films added with different clays showed changes in structural and mechanical properties happened and this behavior is able to improve the film mechanical properties to broaden food industry applications.

KEYWORDS: cellulose acetate, clays, mechanical properties.

PROPRIEDADES MECÂNICAS E ESTRUTURAIS DE FILMES À BASE DE ACETATO DE CELULOSE INCORPORADOS COM DIFERENTES ARGILAS

RESUMO: O aperfeiçoamento das propriedades de biopolímeros, como o acetato de celulose (AC), é de grande interesse por parte da indústria no sentido de desenvolvimento de novas características de materiais de embalagens e, ou, aumentar a vida de prateleira dos alimentos embalados. Nesse contexto, o objetivo com este trabalho foi avaliar o efeito das argilas Cloisite® 30B, Cloisite® 10^a e laponita como materiais de reforço em filmes à base de AC. Cada uma das argilas foram adicionadas nas dispersões poliméricas em concentrações de 5%, 10%, 15% e 20% (m/m). Trietil-citrato (15% m/m) foi utilizado como plastificante. Os filmes foram avaliados quanto às suas características estruturais de superfície por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e propriedades físico-mecânicas de espessura, resistência máxima a tração (RT), alongamento na ruptura (AR) e módulo de elasticidade (ME). As espessuras dos filmes aumentaram linearmente, em contraste com o RT e AR, que exibiram comportamento de diminuição linear devido ao aumento de concentração das argilas. Em relação ao ME, os filmes adicionados de Cloisite® 30B foram mais rígidos e frágeis que os tratamentos incorporados de Cloisite® 10A, o que pode ser relacionado com as características superficiais dos filmes e a forma de dispersão das argilas na matriz polimérica analisadas por SEM. De acordo com os resultados obtidos, os filmes à base de AC exibiram modificações nas propriedades estruturais e mecânicas de acordo com o tipo de argila adicionada, e, estas alterações podem ser capazes de produzir diferentes materiais com potencial de aplicação em vários setores na indústria de alimentos.

PALAVRAS-CHAVE: acetato de celulose, argilas, propriedades mecânicas.

1 | INTRODUCTION

The utilization of petroleum-based polymers to produce food packaging have been aroused interest in many researchers in worldwide due environmental problems related to the disposal and accumulation of non-degradable materials in the environment. This current problem has stimulated new studies about biodegradable packaging and renewable resources materials fields over the years (Almeida, 2010).

Biopolymers such as cellulose acetate (CA) have great potential to be applied as packaging materials. CA is defined as a cellulose ester that acetyl groups have replaced by hydroxyl groups in native cellulose (Mendes and Mano, 1999). Furthermore, the CA has hydrophobic characteristics that influence the low water solubility. CA-based films have been produced with purpose to incorporation antimicrobial (Almeida, 2010; Bruna et al., 2014; Pola et al., 2014) and antioxidants compounds (Yang et al., 2016), development new materials (Wu, 2012), waste reutilization (Silva, 2014), etc. However, CA has been described with some limitations when compared to traditionally petroleum-based materials used. Between the limitations, stand out

lower mechanical, thermal and barrier properties. Thereby, the focus on improving mechanical and structural properties of biopolymers as CA have grown (Souza and Andrade, 2000; Azeredo, 2009). An alternative to improve biopolymers properties can be the incorporation of clays into polymer matrix as reinforcement material. The reinforcement materials must be inert and may be obtained from different sources, which depends on its desired application (Souza and Andrade, 2000). As already reported, possible reinforcement materials for packaging are clays (Azeredo, 2009; Rodríguez et al., 2012; Tornuk et al., 2018).

Montmorillonite (MMT) is a typical and natural clay formed by silicon and aluminum atoms arranged in blades (Gomes, 1988). In nature, they are hydrophilic, but may undergo surface modifications such as organophilization. The organophilization process for clays is an ionic exchange of cations present within their galleries by organic cations, making them more hydrophobic (Santos, 2007). The Cloisite® 30B and Cloisite® 10A clays is natural MMT that undergo the organophilization process with quaternary ammonium salts MT2EtOH (methyl, tallow, bis-2-hydroxyethyl, quaternary ammonium) and 2MTBHT (dimethyl, benzyl, hydrogenated tallow, quaternary ammonium), respectively. For example, Faria et al. (2012) observed modifications in mechanical properties of biodegradable films-based on starch and polyvinyl alcohol added with sodium montmorillonite (Cloisite®Na⁺).

Another clay, which could be used as reinforcement material in packaging, is the laponite. Laponite is a typical synthetic clay from smectites group obtained by the diatomites purification. Its main features are high purity, colorless dispersion, light gels production, dispersed in water quickly, unaffected by high temperature, non-toxic material, biodegradable and low cost (Li et al., 2015).

Therefore, this work aims to develop biodegradable films based on cellulose acetate incorporated with clays Cloisite® 30B, Cloisite® 10A and laponite as reinforcing materials to evaluate its structural and mechanical resistance properties.

2 | MATERIALS AND METHODS

2.1 Materials

MMT clays Cloisite® 30B (30B) and Cloisite® 10A (10A) were kindly provided by Southern Clay Products (Gonzales, TX, USA). Laponite clay was kindly provided by Colormix® (Brazil). The plasticizer triethyl citrate (TEC) was obtained by Merck (Darmstadt, Alemanha). Acetone was purchased from Vetec Química (Duque de Caxias, RJ, Brazil). CA (SD = 2.5; MW= 2,024,000 g mol⁻¹) was kindly provided by Rhodia Solvay Group (Santo André, SP, Brazil).

2.2 Preparation of films

The films were produced by casting method (Sorares and Hotchkiss, 1998), with proportion CA and acetone of 1:10 (w/v). The CA weight was constant for all films produced. For each film, Cloisite® 10A, Cloisite® 30B and Laponite were added at 5%, 10%, 15% and 20% (wt.), wherein the percentage added was relative to CA weight. The polymer dispersion was closed and kept for 24 h. After that, it was added of TEC at 15% (wt.) and maintained in a ultrasonic bath for 20 min, poured under flat glass plates, and dried at 23 °C for solvent evaporation. As the same way, control films were prepared without clays (0% wt.).

2.3 Scanning electron microscopy (SEM)

The micrographs of films were recorded by Scanning Electron Microscope (SEM - Model TM3000, Japan). Samples (0.5 cm²) were fixed in stubs covered with a carbon layer (between 20 to 30 nm) (Camilloto, 2015). The acceleration voltage was in automatic mode. The images were taken at 500x magnification.

2.4 Thickness

Film thicknesses were determined with a digital micrometer (Model 547-401, Mitutoyo, Japan, accuracy of 0.001 mm). Measurements were performed at 10 random points in each sample.

2.5 Mechanical properties

Mechanical properties of films were characterized by tensile strength (MPa), elongation at break (mm) and elasticity modulus (MPa) using a Universal Testing Machine, model 3367 (Instron Corporation, Norwood, MA, USA) according to ASTM D882 method (ASTM, 2012). Film samples (17.5 x 2.0 cm) was grabbed by two grips initially separated by 125 mm, and stretched at a crosshead speed of 12.5 mm.min⁻¹. Each treatment was evaluated in three repetitions, and each repetition in quintuplicate.

2.6 Statistical analysis

The experiment was carried out in a completely randomized design with only one factor (clay concentration), with three repetitions. The data were analyzed by ANOVA, and for each response, a regression equation (at 5% probability level) was adjusted when possible, regarding the quantitative factor. All statistical analyzes were performed with Minitab Statistical Program, version 17.

3 | RESULTS AND DISCUSSION

3.1 Scanning electron microscopy (SEM)

SEM technique was used to evaluate the microscopic structure of the clay composite films. Cellulose acetate agglomerations could be noted by SEM images as expressed in Figure 1. White aggregates, that appeared in the images, had different sizes and could be related with cellulose acetate clusters because this structure was observed even in the films that did not have the clay incorporation into the polymer matrix. The superficial heterogeneity for all the treatments was caused by the difficult to dissolve the cellulose acetate polymer in the acetone solvent during casting method used to prepare the composite films.

Films incorporated with Cloisite® 10A and Cloisite® 30B clays had a good dispersion within cellulose acetate polymer matrix regardless the clay concentrations (Figure 1b, 1c, 1d and 1e, respectively), corroborating with Rodríguez et al. (2012) that added Cloisite® 30B clay to CA-based films prepared by casting method. Tornuk et al. (2018) study found similar results and a homogeneous linear low density polyethylene-based active films added with MMT and essential oils was obtained.

A balance between molar mass and surface clay groups is important to understand the resultant mechanism of the clay dispersion. Cloisite® 10A and Cloisite® 30B undergo the organophilization process, and the few presence of the hydrophilic groups in the clay surfaces associated with the huge molar mass of it favored the interaction between the clays and the CA due to the polymer hydrophobic nature when compared with hydro-soluble polymers. This behavior influenced in clay interactions and dispersions, and because of that, possibly both clays have organized into the polymer matrix in intercalated or exfoliated conformations. The organic molecule interactions with polymeric matrix expands the distance between the clay planes due to the hydrophobicity features and allows other interactions between them (Paiva et al., 2008).

In other hand, CA films incorporated with laponite 5% (wt.) was heterogeneous and it caused by the laponite agglomeration when dispersed in CA, once this compound is more soluble in hydrophilic systems (Figure 1f). The laponite agglomeration could be easily visualized in Figure 1g when the concentration of laponite was 15% (wt.), and this behavior showed that the concentration influenced on the enlargement of the structure. Moreover, the incorporation of laponite within polymer matrix caused fractures in the CA film (Figures 1f and 1c). This work corroborated with and Valencia et al. (2018) studies that also found agglomerates and fractures caused by laponite addition in the film surfaces, which would may explain the higher variation rates in mechanical properties.

It is worthwhile to mention that SEM analysis is one of the techniques used to

evaluate conformation acquired by layered clays when added within polymer matrix. In addition to SEM, X-ray diffraction and transmission electron microscopy analyses have a crucial importance in evaluating these systems.

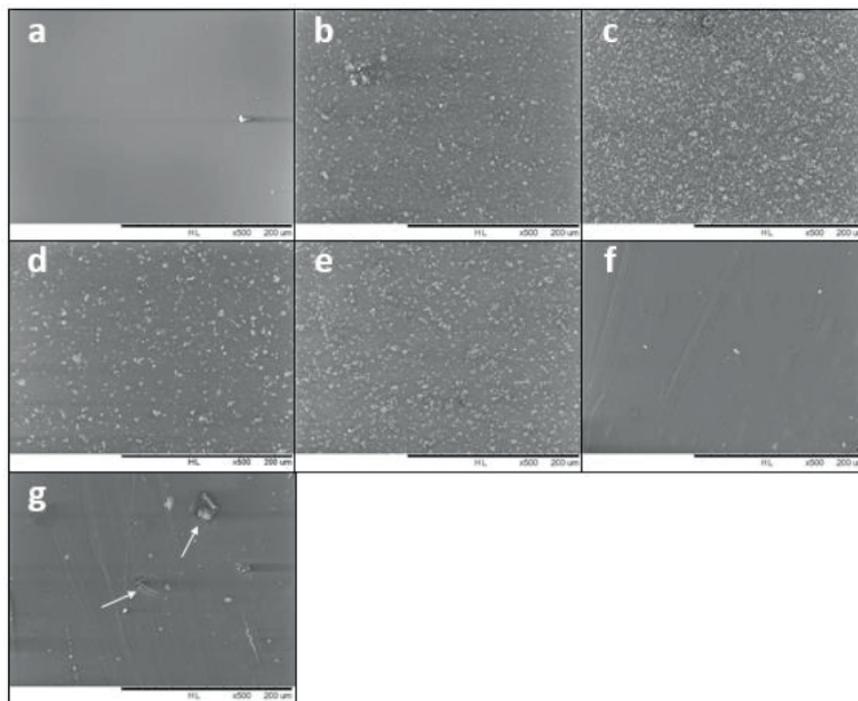


Figure 1. SEM images of the CA-based films added of different clays at: control film (0% wt.) (a), Cloisite® 10A clay at 5% and 15% (wt.) (b and c, respectively), Cloisite® 30B clay at 5% and 15% (wt.) (d and e, respectively) and laponite clay at 5% and 15% (wt.) (f and g, respectively) (the images were taken at 500x magnification.).

3.2 Thickness and mechanical properties

CA-based films characterization was performed to understand the influence of the different clays in the film mechanical properties, and equations were adjusted for thickness (Y_1), tensile strength (Y_2), elongation at break (Y_3) and elasticity modulus (Y_4) (Table 1).

Clay	Mechanical property	Adjusted equation	Faj**	R ²
Cloisite® 10A	Thickness (mm)	$Y_1 = 51.73 + 0.58*x$	0.80	0.58
	Tensile strength (MPa)	$Y_2 = 30.86 - 0.31*x$	0.87	0.52
	Elongation at break (mm)	$Y_3 = 10.13 - 0.36*x$	0.13	0.59
	Elasticity modulus (MPa)	$Y_4 = 1329.0 - 36.70*x$	0.86	0.92
Cloisite® 30B	Thickness (mm)	$Y_1 = 46.00 + 0.67*x$	0.06	0.67
	Tensile strength (MPa)	$Y_2 = 32.27 - 0.44*x$	0.10	0.85
	Elongation at break (mm)	$Y_3 = 8.96 - 0.23*x$	0.87	0.81
	Elasticity modulus (MPa)	$Y_4 = 1121.8 + 24.5*x$	0.97	0.60

Laponite	Thickness (mm)	$Y_1 = 67.30 + 2.89 \cdot x$	0.68	0.76
	Tensile strength (MPa)	$Y_2 = 25.45 - 0.71 \cdot x$	0.05	0.69
	Elongation at break (mm)	$Y_3 = 8.12 - 0.15 \cdot x$	0.63	0.81
	Elasticity modulus (MPa)	$Y_4 = 917.34 \pm 204$	-	-

Table 1. Adjusted equations, lacks of fit (F_{aj}) and coefficients of determination (R^2) for thickness and mechanical properties CA-based films added by different clays.

*Significant by t-Test ($p < 0.05$).

** - P-value for the lack of fit to the model (not significant for $p > 0.05$).

CA-based film thickness equations increased linearly ($p < 0.05$) as function of clay concentrations (Figure 2). There was not difference in CA-based film thickness when Cloisite® 10A or Cloisite® 30B were added in polymer matrix. However, the laponite addition resulted in enlargement of the composite film thickness. This result could be explained by Cloisite® 30B and Cloisite® 10A clay surface modification due to the cation ion exchange caused by organophilization process, making these clays more compatible in organic solvents. However, laponite clay added in CA matrix had no structural modification and presented bad dispersion in organic solvents, because of that, this clay agglomerated increasing film thickness. Moura (2016) produced hydroxypropylmethylcellulose films with different laponite concentrations but there was not difference in thickness due to the laponite good dispersion in water, a polar solvent.

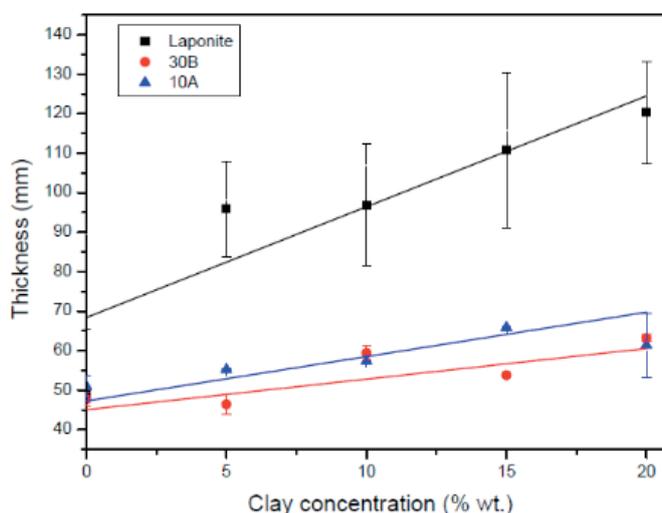


Figure 2. Thickness (mm) behaviors to the AC-based films incorporated with different contents of Cloisite® 10A, Cloisite® 30B and laponite clays.

Tensile strength and elongation at break are mechanical properties measured at the maximum material deformation during the tensile test, resulting in polymer chains maximum stretching and orientation (Pola et al., 2016). Both properties, tensile strength and elongation at break, decreased linearly with the increase of clay concentration into polymer matrix ($p < 0.05$) (Figure 3). This behavior could be

explained due to the interactions between clays and polymer chain that promoted rupture points in the composite films as found in the SEM images. Differences in elongation at break were observed among Cloisite® 10A and Cloisite® 30B clays only for concentrations above 5% (wt.) (Figure 3a). However, for tensile strength, the clay type no influenced in this mechanical property (Figure 3b), supported by Almeida (2010). Therefore, Cloisite® 10A and Cloisite® 30B clays have been able to influence tensile strength and elongation when incorporated in different polymer matrices (Chen et al., 2017; Zhang et al., 2017; Tornuk et al., 2018).

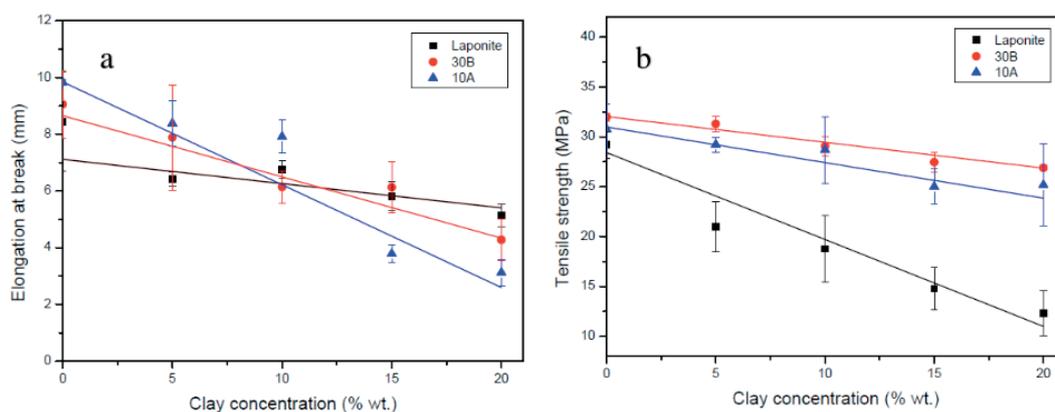


Figure 3. Elongation at break (mm) (a) and tensile strength (MPa) (b) to the AC-based films incorporated with different contents of Cloisite® 10A, Cloisite® 30B and laponite clays.

No significant difference ($p > 0.05$) was observed for elasticity modulus in films incorporated with laponite and the average was 917.34 ± 204 MPa. Aggregated particles visualized by SEM images could describe the high standard deviation in this property. Elasticity modulus equation decreased linearly ($p < 0.05$) for CA-based films added with Cloisite® 10A (Figure 4). In other hand, opposite behavior ($p < 0.05$) was obtained for this property to samples incorporated with Cloisite® 30B clay, whereas the elasticity modulus equation increased linearly ($p < 0.05$). Although Cloisite® 10A and Cloisite® 30B are natural MMT clays modified with salts of quaternary ammonium, the slight difference among them affected how the clays interacted with CA chains, influencing directly in the elasticity modulus. Films incorporated with Cloisite® 10A became less rigid than films incorporated with Cloisite® 30B, when more clays were added into polymer matrix. Rodríguez et al. (2012) reported elasticity modulus increment when Cloisite® 30B was added into CA matrix. Zhang et al. (2017) observed similar behavior in chitosan-polyvinyl alcohol films added within charged sodium lactate and MMT. In other hand, Orsuwan and Sothornvit (2017) added MMT into banana flour-based films and the elasticity modulus decreased under higher MMT concentrations. Therefore, the different intercalation levels and the kinds of interaction between clays and the polymeric matrix influenced the differences observed in mechanical properties.

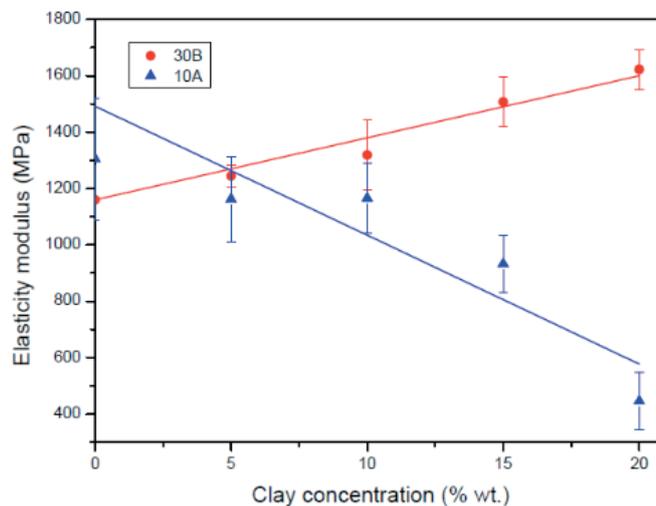


Figure 4. Elasticity modulus (MPa) to the AC-based films incorporated with different contents of Cloisite® 10A and Cloisite® 30B clays.

4 | CONCLUSIONS

Sustainability, environmental conservation and eco-friendly behavior are requirements to incentive the use of biodegradable packaging avoiding plastic accumulation in the nature. To achieve this new tendency the development of new biodegradable materials has been conducted, such as the use of CA-based films. However, CA films have some problems with mechanical properties that could be solved by clays addition in polymer matrix, as reinforce material. This work could observed differences for mechanical and structural properties for films added with different types of clays and the interactions among the clays and the polymers influenced in their behavior. CA-based films added with laponite presented the highest results for structural and mechanical properties, possibly due to their low dispersion capacity on organic solvents such as acetone and the weak interaction with cellulose acetate. However, for the AC-based films incorporated with MMT clays, Cloisite® 30B provide composite films more rigid and brittle than Cloisite® 10A clay.

5 | ACKNOWLEDGEMENT

The authors would like to acknowledge CAPES, CNPq, FAPEMIG and Finep for financial support.

REFERENCES

Almeida, G. W. R. **Desenvolvimento e caracterização de filme nanocompósito de base celulósica e sua avaliação como membrana ativa antimicrobiana**. 2010. Tese (Mestrado em Ciências e Tecnologia de Alimentos) – Departamento de Tecnologia de Alimentos, Universidade Federal de Viçosa. 2010.

ASTM D882-12. **Standard test method for tensile properties of thin plastic sheeting.** 2012.

Azereido, H. M. C. **Nanocomposites for Food Packaging Applications.** Food Research International, v. 42, p. 1240- 1253, 2009.

Bruna, J. E.; Galotto, M. J.; Guarda, A.; Rodríguez, F. **A novel polymer based on MtCu²⁺/cellulose acetate with antimicrobial activity.** Carbohydrate Polymers, v. 102, p. 317-323, 2014.

Camilloto, G. P. **Desenvolvimento e avaliação de embalagem ativa incorporada com produto à base de triclosan para aplicação em carne bovina.** 2009. Tese (Mestrado em Ciências e Tecnologia de Alimentos – Departamento de Tecnologia de Alimentos, Universidade Federal de Viçosa. 2009.

Chen, C.; Chen, Y.; Xie, J.; Xu, Z.; Tang, Z.; Yang, F.; Fu, K. **Effects of montmorillonite on the properties of cross-linked poly(vinyl alcohol)/boric acid films.** Progress In Organic Coatings, v. 112, p. 66-74, 2017.

Faria, F. O.; Vercelheze, A. E. S.; Mali, S. **Propriedades físicas de filmes biodegradáveis à base de amido de mandioca, álcool polivinílico e montmorillonita.** Química. Nova, v. 35, p. 487-492, 2012.

Gomes, C. F. **Argilas: O que são e para que servem.** Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1988.

Li, X.; Liu, A.; Ye, R.; Wang, Y.; Wang, W. **Fabrication of gelatin–laponite composite films: Effect of the concentration of laponite on physical properties and the freshness of meat during storage.** Food Hydrocolloids, v. 44, p. 390-398, 2015.

Mano, E. B.; Mendes, L. C. **Introdução a Polímeros,** Rio de Janeiro: Editora Blucher, 1999.

Moura, P. L. T. **Desenvolvimento e caracterização de filmes bionanocompósito ativo incorporado com argila laponita e nanoemulsão de óleo essencial de carqueja (*Baccharis trimera*).** 2019. Tese (Mestrado em Ciências e Tecnologia de Alimentos) – Departamento de Tecnologia de Alimentos, Universidade Federal de Viçosa. 2016.

Orsuwan, A.; Sothornvit, R. **Development and characterization of banana flour film incorporated with montmorillonite and banana starch nanoparticles.** Carbohydrate Polymers, v. 174, p. 235-242, 2017.

Paiva, L. B.; Morales, A. R.; Díaz, F. R. V. **Argilas organofílicas: características, metodologias de preparação, compostos de intercalação e técnicas de caracterização.** Cerâmica, v. 54, p. 213-226, 2008.

Pola, C. C.; Medeiros, E. A. A.; Pereira, O. L.; Souza, V. G. L.; Otoni, C. G.; Camilloto, G. P.; Soares, N. F. F. **Cellulose acetate active films incorporated with oregano (*Origanum vulgare*) essential oil and organophilic montmorillonite clay control the growth of phytopathogenic fungi.** Food Packaging and Shelf Life, v. 9, p. 69-78, 2016.

Rodríguez, F. J.; Galotto, M. J.; Guarda, A.; Bruna, J. E. **Modification of cellulose acetate films using nanofillers based on organoclays.** Journal of Food Engineering, v. 110, p. 262-268, 2012.

Santos, K. S. **Avaliação das propriedades finais dos nanocompósitos de prolipropileno com diferentes argilas organofílicas.** 2007. Tese (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. 2007.

Silva, V. L. **Aproveitamento sustentável do bagaço de cana de açúcar para obtenção do acetato de celulose.** 2014. Tese (Mestrado em Química) – Programa de Pós Graduação em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte. 2014.

Soares, N. F. F.; Hotchkiss, J. H. **Naringinase immobilization in packaging films for reducing naringin concentration in grapefruit juice.** *Journal of Food Science*, v. 63, p. 61-6, 1998.

Souza, R. C. R.; Andrade, C. T. **Investigação dos Processos de Gelatinização e Extrusão de Amido de Milho.** *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 10, p. 24-30, 2000.

Tornuk, F.; Sagdic, O.; Hancer, M.; Yetim, H. **Development of LLDPE based active nanocomposite films with nanoclays impregnated with volatile compounds.** *Food Research International*, v. 107, p. 337-345, 2018.

Valencia, G. A.; Luciano, C. G.; Lourenço, R. V.; Sobral P. J. A. **Microstructure and physical properties of nano-biocomposite films based on cassava starch and laponite.** *International Journal of Biological Macromolecules*, v. 107, p. 1576-1583, 2018.

Wu, S. **Characterization of cellulose acetate-reinforced aliphatic–aromatic copolyester composites.** *Carbohydrate. Polymers*, v. 87, p. 1249-1256, 2012.

Yang, W.; Souza, A. M. M.; Fan, X.; Jin, T.; Li, X.; Tomasula, P. M.; Liu, L. **Electrospun ultra-fine cellulose acetate fibrous mats containing tannic acid-Fe³⁺ complexes.** *Carbohydrate Polymers*, v. 157, p. 1173-1179, 2016.

Zhang, L.; Wang, H.; Jin, C.; Zhang, R.; Li, L.; Li, X.; Jiang, S. **Sodium lactate loaded chitosan-polyvinyl alcohol/montmorillonite composite film towards active food packaging.** *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, v. 42, p. 101-108, 2017.

ÍNDICE DE QUALIDADE DA ÁGUA APLICADO ÀS CARACTERÍSTICAS DO RIO CACHOEIRA NO TRECHO ILHÉUS – ITABUNA NO ESTADO DA BAHIA: UMA DISCUSSÃO SOBRE MONITORAMENTO AMBIENTAL

Data de aceite: 05/12/2019

Arthur Lima Machado de Santana

Universidade Federal da Bahia, Programa de Pós-graduação em Engenharia Química.

Salvador - Bahia

Alice Guerra Macieira Macêdo

Universidade Estadual de Santa Cruz,
Departamento de Ciências Exatas e Tecnológicas
– Engenharia Química.

Ilhéus – Bahia

Andreza Bispo dos Santos

Universidade Estadual de Santa Cruz,
Departamento de Ciências Exatas e Tecnológicas
– Engenharia Química.

Ilhéus – Bahia

Mauro de Paula Moreira

Universidade Estadual de Santa Cruz,
Departamento de Ciências Exatas e Tecnológicas
– Engenharia Química.

Ilhéus - Bahia

RESUMO: O objetivo desse trabalho foi a determinação e monitoramento ambiental dos nove parâmetros: pH, temperatura, turbidez, OD, DBO, nitrogênio total, fósforo total, sólidos totais e coliformes termotolerantes, que compõem o Índice de Qualidade da Água (IQA) ao longo do tempo do Rio Cachoeira no trecho Ilhéus – Itabuna na região Sul da Bahia. Foram realizadas nove coletas de água de março a julho de 2015

e outras seis de janeiro a julho de 2019, todas em seis pontos amostrais distribuídos ao longo do rio Cachoeira, três no município de Itabuna e três no município de Ilhéus. O estudo revelou algumas irregularidades segundo a Resolução 430/2011 do CONAMA para rios de Classe II ou III como: $DBO > 10 \text{ mg/L}$, $OD < 5 \text{ mg/L}$, $\text{pH} < 6,0$, $\text{fósforo} > 0,05 \text{ mg/L}$. Apesar disso, seu IQA foi classificado, nesse trabalho, como “Regular” ($36 < \text{IQA} \leq 51$). Tais observações destacam a importância do estudo aprofundado dos índices de monitoramento ambiental.

PALAVRAS-CHAVE: Índice de Qualidade da Água, monitoramento ambiental, Rio Cachoeira.

WATER QUALITY INDEX APPLIED TO THE CACHOEIRA RIVER CHARACTERISTICS IN ILHÉUS – ITABUNA STRETCH IN STATE OF BAHIA: A DISCUSSION OF ENVIRONMENTAL MONITORING

ABSTRACT: The objective of this work was the determination and environmental monitoring of the nine parameters: pH, temperature, turbidity, DO, BOD, total nitrogen, total phosphorus, total solids and thermotolerant coliforms, which compose the Water Quality Index (WQI) over time of Cachoeira River in the Ilhéus - Itabuna stretch in the southern region of Bahia. Nine water collections were carried out from March to July 2015 and six from January to July

2019, all in six sampling points distributed along the Cachoeira River, three in Itabuna and three in Ilhéus. The study revealed some irregularities according to Resolução 430/2011 of CONAMA for Class II or III rivers such as: BOD > 10mg / L, OD < 5mg / L, pH < 6.0, phosphorus > 0.05mg / L. Nevertheless, its WQI was classified in this study as “Regular” (36 < WQI ≤ 51). These observations highlight the importance of in-depth study of environmental monitoring indexes.

KEYWORDS: WQI, environmental monitoring, Cachoeira River.

1 | INTRODUÇÃO

No Brasil, o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), através de sua Resolução Nº 430/2011, dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições de padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Para cada classe a Resolução apresenta condições de qualidade e limites mínimos e máximos de diversos parâmetros orgânicos e inorgânicos a serem alcançados e preservados para o devido enquadramento do corpo hídrico de acordo com sua finalidade.

Dada a grande diversidade de informações necessárias para determinação dos parâmetros requeridos numa caracterização física, química e biológica completa, procura-se desenvolver formas de medir a qualidade ambiental de maneira mais simples e rápida. Segundo BOLLMANN (2000), a base desses indicadores é a agregação de informações do sistema gerando indicadores que possibilitam avaliações das variáveis consideradas mais significativas. Dessa forma, o Índice de Qualidade de Água foi adotado pela *National Sanitation Foundation* em 1970 nos Estados Unidos (BROWN et al., 1970) e se baseia na equação (1) para definir certo nível de qualidade de uma determinada região do corpo hídrico.

A criação do IQA baseou-se numa pesquisa de opinião junto a especialistas em qualidade de águas, que indicaram as variáveis a serem avaliadas, o peso relativo e a condição com que se apresenta cada parâmetro, segundo uma escala de valores “rating”. Das 35 variáveis indicadoras de qualidade de água inicialmente propostos, somente nove foram selecionados. Para estes, a critério de cada profissional, foram estabelecidas curvas de variação da qualidade das águas de acordo com o estado ou a condição de cada parâmetro (CETESB, 2017).

Estas curvas de variação, sintetizadas em um conjunto de curvas médias para cada parâmetro, bem como seu peso relativo correspondente, são apresentados na Figura 1. O IQA é calculado pelo produtório ponderado das qualidades de água correspondentes às variáveis que integram o índice.

$$IQA = \prod_{i=1}^9 Q_i^{w_i} \quad (1)$$

onde:

IQA: Índice de Qualidade das Águas, um número entre 0 e 100;

Q_i : qualidade do i -ésimo parâmetro, um número entre 0 e 100, obtido da respectiva “curva média de variação de qualidade”, em função de sua concentração ou medida e,

w_i : peso correspondente ao i -ésimo parâmetro, um número entre 0 e 1, atribuído em função da sua importância para a conformação global de qualidade.

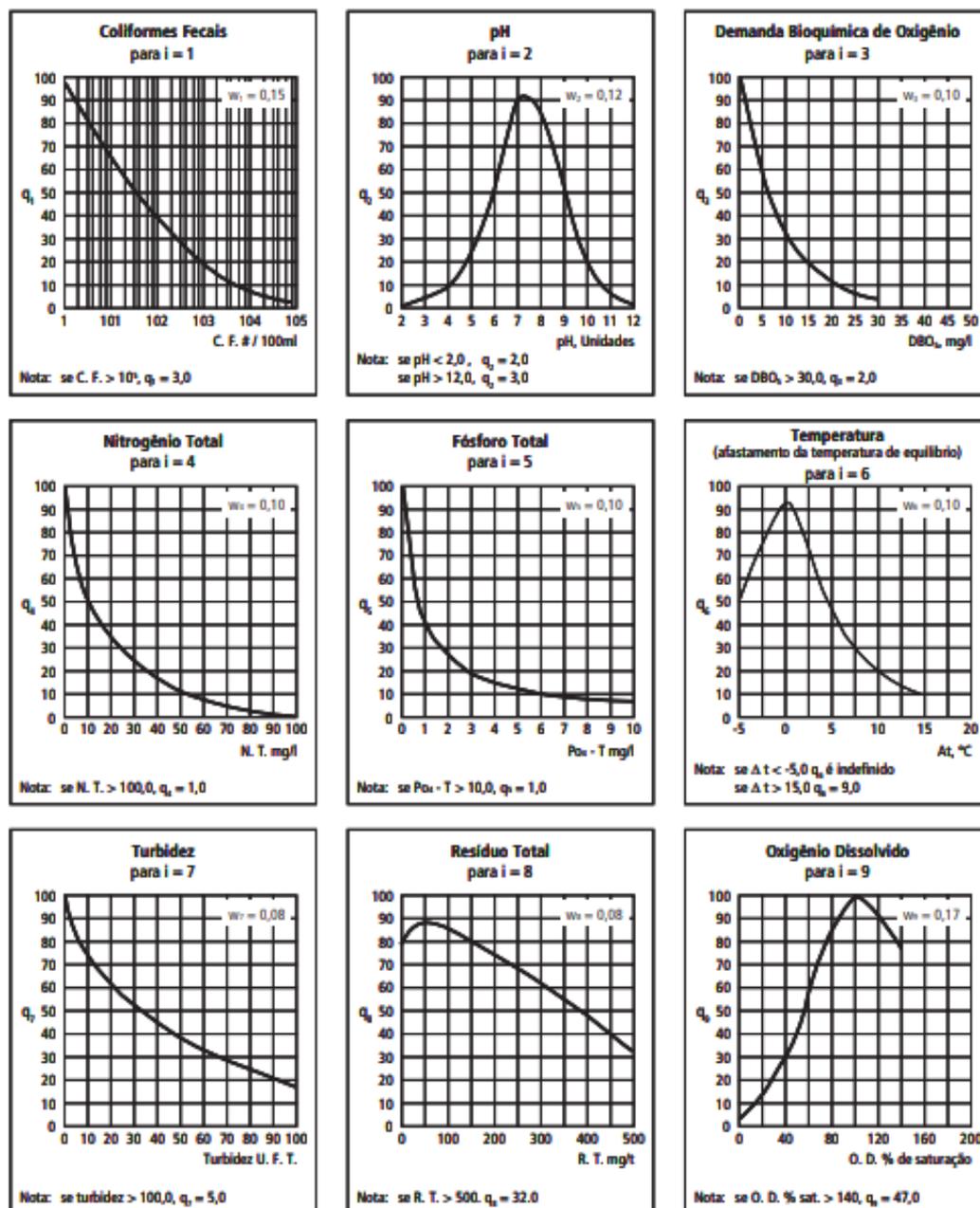


Figura 1: Curvas Médias de Variação de Qualidade das Águas

Fonte: CETESB (2017)

Os nove parâmetros de qualidade do IQA são: turbidez, sólidos totais, pH, temperatura, Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO), nitrogênio total, oxigênio dissolvido, coliformes fecais e fósforo total. Para cada parâmetro existe um peso,

representado na equação pelo índice “wi”, e uma função matemática (subíndice) específica “Qi” que os avalia individualmente.

A partir do cálculo efetuado, pode-se determinar a qualidade das águas brutas, que é indicada pelo IQA, variando numa escala de 0 a 100, representado na Tabela 1.

<i>Categoria</i>	<i>Ponderação</i>
<i>ÓTIMA</i>	$79 < IQA \leq 100$
<i>BOA</i>	$51 < IQA \leq 79$
<i>REGULAR</i>	$36 < IQA \leq 51$
<i>RUIM</i>	$19 < IQA \leq 36$
<i>PÉSSIMA</i>	$IQA \leq 19$

Tabela 1: Classificação do IQA

O corpo hídrico de estudo, no presente trabalho, foi o rio Cachoeira, localizado na região sul da Bahia passando pelas cidades de Itapé, Itabuna e Ilhéus. De acordo com PINHO (2001), o rio Cachoeira assume classe 2 em 50% de seu percurso e classe 3 na recepção de efluentes no município de Itabuna. Santos et al. (2016) realizou determinações do IQA no trecho Itapé - Itabuna encontrando valores classificados como “médios” e “ruins”. A Figura 2 representa a bacia hidrográfica do rio Cachoeira.

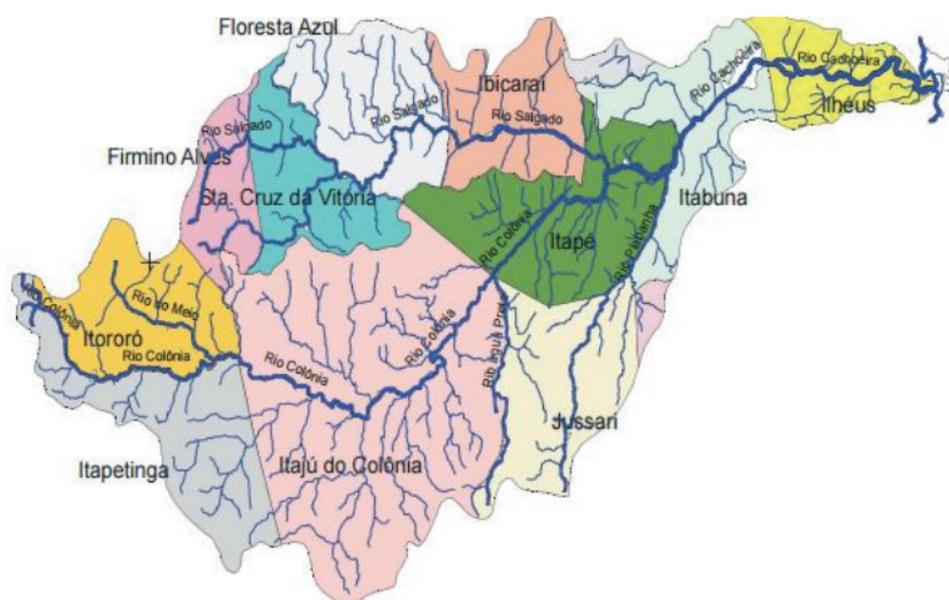


Figura 2: Bacia hidrográfica do rio Cachoeira.

Fonte: PINHO (2001).

O estudo em questão busca uma avaliação qualitativa e temporal do rio Cachoeira em determinados pontos nos municípios de Itabuna e Ilhéus utilizando, para esse fim, dados obtidos experimentalmente e encontrados na literatura.

2 | METODOLOGIA

Foram realizadas coletas durante os anos de 2014/2015 e 2018/2019 do rio Cachoeira no trecho Ilhéus – Itabuna no sul do estado da Bahia. Os recipientes de coletas foram preparados utilizando limpeza básica descrita no Guia Nacional de Coleta e Preservação de Amostras da Agência Nacional de Águas (ANA, 2011) e NBR 9898/1987 - Preservação e técnicas de amostragem de efluentes líquidos e corpos receptores.

2.1 Coleta das amostras

Os pontos de coleta foram selecionados visando abranger atividades humanas desenvolvidas ao longo do rio e facilidade de coleta das amostras. Durante a campanha de 2015, os pontos coletados foram: (1.1) Ponte entre a Praça Otávio Mangabeira e a Avenida Aziz Maron (Itabuna), (1.2) trecho entre as Ruas Felícia de Novaes e Rua do Prado (Itabuna) e (1.3) ponte próximo à rodovia Jorge Amado km 13 (Ilhéus). As coletas em 2019 foram em: (2.1) R. Bananeira, 476 – Jaçanã (Itabuna), (2.2) Av. Aziz Maron, 636 - Góes Calmon, (Itabuna) e (2.3) Rod. Jorge Amado, 1685 Califórnia, (Itabuna), (2.4) rodovia Itabuna-Ilhéus, na ponte que corta o rio próximo ao Sítio Renascer, (2.5) localiza-se na estrada do Japu próximo à Rodovia Jorge Amado e do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia da Bahia (IFBA) (Ilhéus) e (2.6) encontra-se no Banco da Vitória na estrada do Rio Cachoeira.

Os frascos utilizados para armazenamento de amostras foram de polietileno assim como especificado pelo item 4.3.5 da NBR 9898/1987 – Preservação e técnicas de amostragem de efluentes líquidos e corpos receptores. A Figura 3 demonstra as garrafas de polietileno utilizadas junto a uma ficha de coleta confeccionada de acordo com a NBR 9898/1987.



Figura 3: Fotografia das garrafas de polietileno junto à ficha de coleta.

Durante as coletas, foram feitas medidas imediatas no corpo hídrico de temperatura e oxigênio dissolvido (mg/L) com o auxílio do equipamento DO – 5519. Os demais parâmetros foram analisados no laboratório. Após coleta, os recipientes de polietileno que contém as amostras foram armazenados em caixa de isopor com gelo para isolamento térmico do ambiente e resfriamento.

2.2 Parâmetros analisados

A Tabela 2 mostra o método analítico utilizado para cada parâmetro avaliado. As análises seguiram o *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 1998).

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

As Tabelas 3, 4 e 5 contém os dados obtidos na determinação de turbidez, pH e Oxigênio Dissolvido (OD) das amostras das campanhas de 2015 e 2019 em cada ponto de coleta.

Todas as amostras tiveram turbidez abaixo de 100 NTU, se enquadrando na Resolução 430/2011 do CONAMA para águas doces de classe 2 e 3. Tais valores de turbidez encontrados na maioria das amostragens (Turbidez < 15 NTU) indicam uma quantidade pequena de matéria suspensa ou coloidal nos pontos de coleta.

Parâmetro	Método analítico
pH	Potenciométrico
Turbidez	Turbidimétrico
Sólidos totais	Gravimétrico
Oxigênio Dissolvido	Potenciométrico (Célula de Clark)
Temperatura	Termométrico
Demanda Bioquímica de Oxigênio	Manométrico
Nitrogênio	Espectrofotometria
Coliformes fecais	Tubos múltiplos
Fósforo	Espectrofotometria

Tabela 2: Parâmetros e seus respectivos métodos analíticos utilizados.

Data	Ponto de coleta	Turbidez (NTU)	pH	OD (mg/L)*
03/2015	1.1	11,1	5,65	-
	1.2	13,6	5,17	-
	1.3	4,4	6,10	-
06/2015	1.1	33	6,73	3,1
	1.2	48,6	6,85	2,8
	1.3	31,7	7,07	5,2
07/2015	1.1	8,61	6,30	3,3
	1.2	7,74	6,20	4,3
	1.3	7,71	6,28	3,6

Tabela 3: Turbidez, pH e OD para diferentes datas nos pontos de coleta em Ilhéus – Itabuna na primeira campanha em 2015.

*Os resultados obtidos na primeira amostragem não foram levados em consideração devido ao modo diferenciado de coleta onde foi colhida uma parcela significativa de água superficial, com alta oxigenação, pouco representativa da qualidade do rio.

Data	Ponto de coleta	Turbidez (NTU)	pH	OD (mg/L)
04/2019	2.1	3,82	7,2	7,2
	2.2	26,4	7,2	7,5
	2.3	6,92	7,5	7,4
05/2019	2.1	3,47	7,2	5,8
	2.2	26,2	7,3	7,3
	2.3	6,84	7,5	7,1
06/2019	2.1	3,47	7,2	6,8
	2.2	26,1	7,3	7,2
	2.3	6,92	7,5	4,6

Tabela 4: Turbidez, pH e OD para diferentes datas nos pontos de coleta em Itabuna na segunda campanha em 2019.

Data	Ponto de coleta	Turbidez (NTU)	pH	OD (mg/L)
04/2019	2.4	3,28	7,0	6,7
	2.5	1,04	7,5	3,0
	2.6	3,26	7,6	7,2
05/2019	2.4	3,21	7,0	6,5
	2.5	0,87	7,4	4,1
	2.6	3,28	7,6	6,9
06/2019	2.4	3,07	7,0	6,5
	2.5	0,95	7,4	3,5
	2.6	3,18	7,6	6,6

Tabela 5: Turbidez, pH e OD para diferentes datas nos pontos de coleta em Ilhéus na segunda campanha em 2019.

O pH, com exceção dos obtidos nos pontos 1.1 e 1.2, se enquadram na classe 2 da Resolução 430/2011, que estabelece um limite inferior de 6,0 e superior de 9,0. Os valores de pH fora desses limites podem ter diversas causas, como a presença de matéria orgânica morta, área de recepção de águas pluviais e lançamento de efluentes, portanto a determinação da causa exata desses valores requer um estudo mais completo e aprofundado.

Como foi possível notar nas Tabelas 3, 4 e 5, houve uma melhoria de 2015 para 2019 (salvo algumas exceções) das concentrações de OD encontradas durante as amostragens. A Resolução 430/2011 estabelece uma concentração maior do que 5 mg/L para enquadramento do rio em classe 2. Essa concentração de OD é importantíssima para a manutenção e dinâmica dos ecossistemas aquáticos.

O valor do subíndice de qualidade encontrado foi 93,0 para todos os pontos em todas as amostras seguindo consideração do SCQA da SEMAD/MG (2005), dada que as aferições não desviaram de maneira significativa de um valor médio de 28°C.

A Tabela 6 exibe os dados obtidos de DBO, Sólidos totais e desvio padrão da mesma para as amostras da campanha de 2015.

Data	Ponto de coleta	DBO (mg/L)	Sólidos totais (mg/L)	Desvio Padrão Sólidos Totais (mg/L)
03/2015	1.1	-	383,84	18,27
	1.2	-	235,35	19,06
	1.3	-	260,35	0,87
06/2015	1.1	198	441,11	22,69
	1.2	232	355,45	18,51
	1.3	108	301,22	5,18
07/2015	1.1	80	123,89	18,35
	1.2	93	295,66	29,48
	1.3	87	256,06	28,90

Tabela 6: DBO e Sólidos totais para diferentes datas nos pontos de coleta da campanha em 2015.

A Tabela 7 exibe os dados obtidos de Sólidos totais para as amostras da campanha de 2019.

Data	Ponto de coleta	Sólidos totais (mg/L)	Ponto de coleta	Sólidos totais (mg/L)
03/2015	2.1	130	2.4	890
	2.2	70	2.5	1080
	2.3	160	2.6	150

06/2015	2.1	220	2.4	820
	2.2	140	2.5	1070
	2.3	190	2.6	170
07/2015	2.1	260	2.4	860
	2.2	30	2.5	1030
	2.3	20	2.6	130

Tabela 7: Sólidos totais* para diferentes datas nos pontos de coleta na segunda campanha em 2019.

*Devido a pouca disponibilidade de amostra na segunda campanha, foram realizados experimentos sem triplicata assumindo um desvio padrão médio encontrado na campanha de 2015 de 17,92 mg/L

A determinação de DBO na Campanha de 2019 foi realizada apenas em dois pontos, um no município de Ilhéus e outro no município de Itabuna. Os valores obtidos foram, respectivamente 179,0 mg/L e 87,67 mg/L. Na campanha de 2015, assim como na de 2019, as medidas de DBO observadas foram acima do limite de 5 mg/L, para enquadramento em águas de classe 2 e 10 mg/L para classe 3. Uma DBO alta está diretamente relacionada com uma alta carga orgânica biodegradável nas amostras que, por sua vez, podem estar atreladas ao lançamento irregular de efluentes e resíduos sólidos nas proximidades dos pontos de coleta analisados.

As concentrações de sólidos totais nas amostras variaram significativamente com o local de coleta. A segunda amostragem possui os maiores valores de sólidos totais em todos os três pontos explicando a sua alta turbidez encontrada e indicando danos a vida aquática presente devido à sedimentação no leito do rio (assoreamento) destruindo possíveis organismos que fornecem alimentos e danificando leito de desova de peixes.

Em todas as amostras existiam resíduos sólidos objetáveis, portanto nenhuma delas se enquadrava como classe II ou III de acordo com esse parâmetro.

Assim como a determinação de DBO na campanha de 2019, os parâmetros de nitrogênio, fósforo e coliformes fecais foram determinados em apenas um ponto em cada município. Dessa forma, apenas nos pontos 2.3 e 2.5 foram realizadas todas as nove análises pertinentes ao IQA como mostrado na Tabela 8:

Ponto de coleta 2.3		Ponto de coleta 2.5	
Parâmetro	Valor aferido	Parâmetro	Valor aferido
Coliformes fecais	1100 NMP/100 mL	Coliformes fecais	1100 NMP/100 mL
pH	7,5	pH	7,4
DBO (5 dias, 20 °C)	86,7 mg/L	DBO (5 dias, 20 °C)	179,0 mg/L
Nitrogênio total	0,0056 mg/L	Nitrogênio total	0,0066 mg/L
Fósforo total	0,941 mg/L	Fósforo total	1,041 mg/L
Temperatura	25 °C	Temperatura	25 °C

Turbidez	6,84 NTU	Turbidez	0,95 NTU
Sólidos totais	20	Sólidos totais	1030
OD	6,5 mg/L	OD	3,5 mg/L
IQA	40,7	IQA	32,7

Tabela 8: Parâmetros determinados e IQA dos pontos 2.3 e 2.5

A qualidade de fósforo aferidas estão fora dos valores máximos determinados pela legislação vigente para rios de classe II e III indicando um desequilíbrio ambiental referente à disponibilidade desse nutriente no ecossistema. Para águas doces de classe II e III a concentração encontrada para compostos nitrogenados (nitrato) está dentro do limite estabelecido de 10 mg/L de amostra. A concentração de Coliformes fecais, determinada através do teste confirmativo para *E.Coli*, mostra valores acima do limite máximo para águas doces de classe II (1000 NMP/100 mL), porém dentro dos limites para classe III (4000 NMP/100 mL).

É mostrada na Tabela 9 uma análise comparativa do IQA do Rio Cachoeira calculado nesse trabalho com o disponível na literatura.

Período	Localização do ponto de coleta	IQA	Fonte
Jun/2009	à montante do município de Itabuna-Ba, próximo à captação da estação de tratamento de água da EMBASA	63,59	Rocha et al. (2009)
Jul/2009	à montante do município de Itabuna-Ba, próximo à captação da estação de tratamento de água da EMBASA	66,06	Rocha et al. (2009)
1º semestre de 2013	sob a 2ª ponte à montante do barramento, sentido Ilhéus/ Itabuna, na zona urbana de Itabuna	43,0	Santos, Oliveira e Palmeira (2016)
2º semestre de 2013	sob a 2ª ponte à montante do barramento, sentido Ilhéus/ Itabuna, na zona urbana de Itabuna	58,0	Santos, Oliveira e Palmeira (2016)
1º semestre de 2013	Estrada de acesso ao Japú - Ilhéus	63,0	Santos, Oliveira e Palmeira (2016)
2º semestre de 2013	Estrada de acesso ao Japú - Ilhéus	73,0	Santos, Oliveira e Palmeira (2016)
Jun/2019	Rod. Jorge Amado, 1685 - Califórnia, Itabuna – BA. Saída do município no sentido Itabuna - Ilhéus	40,7	Autoria Própria
Jun/2019	Estrada de acesso ao Japú - Ilhéus	32,7	Autoria Própria

Tabela 9: Período, Local, IQA e fonte literária para análise qualitativa do Rio Cachoeira entre 2009 – 2019.

Todos os IQA determinados durante o período de 2009-2019 para os pontos de coleta em questão foram classificados como “Ruim” ($19 < IQA \leq 36$), “Regular” ($36 < IQA \leq 51$) ou “Boa” ($51 < IQA \leq 79$), segundo critérios da *National Sanitation Foundation*, onde a última foi a mais frequente. Isso indica uma conformidade qualitativa do rio Cachoeira ao longo do tempo para esse indicador. Porém é necessário salientar que

apesar do seu bom enquadramento, esse trabalho detectou diversas irregularidades em parâmetros altamente significativos no que tange à Resolução 430/2011 do CONAMA.

4 | CONCLUSÃO

Através desse estudo foi possível a determinação do Índice de Qualidade da Água em dois pontos, nos municípios de Ilhéus e Itabuna, apontando, respectivamente, classificações de “Ruim” e “Regular”. Porém, dentre os parâmetros do IQA medidos ao longo dos pontos de coleta do Rio Cachoeira no trecho Ilhéus-Itabuna, apenas na turbidez todos os pontos em todas as amostragens se apresentaram dentro do limite determinado pela Resolução 430/2011 do CONAMA para águas doces de Classe II e III. Isso mostra a situação irregular que se encontra o Rio Cachoeira e a necessidade de imediata atuação de políticas públicas de proteção ambiental.

REFERÊNCIAS

- AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS (ANA); **Guia nacional de coleta e preservação de amostras: água, sedimento, comunidade aquática e efluentes líquidos**. Companhia Ambiental do Estado de São Paulo; Brasília: 2011.
- AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION (APHA). **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. Water Environmental Federation, 20th ed. Washington. 1998.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 9898 – **Preservação e técnicas de amostragem de efluentes líquidos e corpos receptores**. Rio de Janeiro, 1987.
- BOLLMANN, H.A.; MARQUES, D. M.; **BASES PARA A ESTRUTURAÇÃO DE INDICADORES DE QUALIDADE DE ÁGUAS**; Revista Brasileira de Recursos Hídricos; v. 5, n.1, p. 37-60, jan. /mar. 2000.
- BROWN, R. M.; McCLELLAND, N.I.; DEININGER, R.A.; TOZER, R.G . **A water quality index - do we dare?**. Water Sewage Works, v. 117, n. 10, p. 339-343, 1970.
- BRASIL. Ministério do Meio Ambiente, Conselho Nacional de Meio Ambiente, CONAMA. **Resolução CONAMA Nº430**, 13 de maio de 2011.
- CETESB - COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL (2017). **Relatório de qualidade das águas interiores do estado de São Paulo**. CETESB, São Paulo (SP), 2017.
- DE JESUS SANTOS, V.; OLIVEIRA, F. B. S.; PALMEIRA, E. S.; **CONTRIBUIÇÃO INDIVIDUAL DOS PARÂMETROS DE QUALIDADE DA ÁGUA PARA O IQA DO RIO CACHOEIRA, REGIÃO SUL DA BAHIA**. Revista Eletrônica de Gestão e Tecnologias Ambientais, v. 4, n. 2, p. 252-259, 2016.
- PINHO, A.G.; **Estudo da qualidade das águas do Rio Cachoeira região sul da Bahia**; Dissertação (Mestrado) – Programa Regional de Pós-graduação em Desenvolvimento e Meio Ambiente, Subprograma Universidade Estadual de Santa Cruz; 2001.
- ROCHA, F.A.; LIMA, A.C.; DA SILVA, J. O.; ROCHA, F. S.; TAGLIAFERRE, C.; JÚNIOR, J. S.; **ÍNDICES DE QUALIDADE DE ÁGUA NA MICROBACIA HIDROGRÁFICA DO RIO CACHOEIRA, MUNICÍPIO DE ITABUNA-BA**. Ministério da Educação Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia da Bahia, p. 65, 2009.

DETERMINAÇÃO DE CÁDMIO EM HORTALIÇAS COMERCIALIZADAS NA REGIÃO METROPOLITANA DE BELÉM DO PARÁ

Data de aceite: 05/12/2019

Sara Emily Teixeira de Souza

Universidade Federal do Pará, Faculdade de
Química
Belém - Pará

Charles Miller de Souza Borges

Universidade Federal do Pará, Faculdade de
Química
Belém – Pará

Rafael Gonçalves Pontes

Universidade Federal do Pará
Belém - Pará

Kelly das Graças Fernandes Dantas

Universidade Federal do Pará, Faculdade de
Química
Belém - Pará

RESUMO: Neste estudo, o teor total de Cd foi determinado em amostras de alface (*Lactuca Sativa* L.), cariru (*Talinum Paniculatum*), chicória (*Cichorium endívia* L.), coentro (*Coriandrum Sativum* L.), cebolinha (*Allium Fistulosum* L.), couve (*Brassica Oleracea*) e jambu (*Acmella Oleracea* L.) por espectrometria de emissão óptica com plasma induzido por micro-ondas (MIP OES). As hortaliças estudadas foram oriundas da comunidade de João Novo em Santa Isabel, localizada na região metropolitana de Belém-PA. As amostras foram digeridas

com ácido nítrico e peróxido de hidrogênio em forno de micro-ondas com cavidade. Cádmio apresentou abaixo do limite de detecção (0,15 mg/kg) em todas as amostras. As amostras estudadas estão abaixo do valor máximo permitido para cádmio (0,20 mg/kg) pela ANVISA. O procedimento proposto para determinação de Cd se mostrou simples, prático e eficiente.

PALAVRAS-CHAVE: Hortaliças, Cádmio, MIP OES.

DETERMINATION OF CADMIUM IN COMMERCIALIZED VEGETABLES IN THE BELÉM DO PARÁ METROPOLITAN REGION

ABSTRACT: In this study, the total Cd content was determined in lettuce (*Lactuca Sativa* L.), cariru (*Talinum Paniculatum*), chicory (*Cichorium endive* L.), coriander (*Coriandrum Sativum* L.), chives (*Allium Fistulosum* L.), kale (*Brassica Oleracea*) and jambu (*Acmella Oleracea* L.) samples by microwave induced plasma optical emission spectrometry (MIP OES). The vegetables studied came from the Community of João Novo in Santa Isabel, located in the metropolitan region of Belém do Pará. The samples were digested with nitric acid and hydrogen peroxide in a cavity microwave oven. Cadmium showed below detection limit (0.15 mg/kg) in all samples. The samples

studied are below the maximum allowed value for cádmium (0.20 mg/kg) by ANVISA. The proposed procedure for Cd determinaiion was simple, practical and eficiente.

KEYWORDS: Vegetables, Cadmium, MIP OES.

1 | INTRODUÇÃO

As hortaliças são classificadas de acordo com a ANVISA (1978) como plantas herbáceas que possuem partes que podem ser utilizadas na alimentação. A grande variedade de espécies vegetais que estão inseridas nesse grupo, possuem significativa importância por serem fontes de ferro (Fe), cálcio (Ca) e zinco (Zn). Estes elementos são encontrados na forma de sais e vitaminas essenciais para a manutenção da vida dos seres humanos, visto que a atividade bioquímica desempenhada por eles, favorece o bom funcionamento do organismo (Mauseth, 2009; Costa, 2014).

Nos últimos anos, o uso excessivo de pesticidas e fertilizantes em plantações, com vistas a atender a demanda industrial crescente, tem levantado questionamentos acerca da exposição à contaminantes de natureza inorgânica sobre essas culturas. Estes produtos possuem em sua formulação metais pesados, que em baixa, média ou elevada concentração podem prejudicar o desenvolvimento adequado do vegetal, uma vez que essas substâncias acabam sendo absorvidas pela planta e se acumulando em seguimentos como raízes, caule e folhas (Markert, 1998 apud Virga et. al., 2007, Guimarães et al., 2008; Bizarro et. al., 2008).

A contaminação por cádmio, por exemplo, pode resultar em problemas como o encarquilhamento e o enrolamento das folhas. Além disso, pode causar a clorose foliar, que é uma condição em que a planta deixa de produzir quantidade suficiente de clorofila e suas folhas passam a adquirir uma coloração atípica da normal, variando entre verde pálido e amarelado. Alguns autores relacionam a contração de doenças à ingestão de alimentos contaminados por metais pesados, buscando destacar os efeitos da bioacumulação destes metais em tecidos de origem animal (Tavares & Carvalho, 1992; Who, 1992; Fernandes, 2014).

Apesar desse estudo ainda ser recente no Brasil, os resultados se mostram promissores, e geram expectativas para melhor entendimento sobre os efeitos reais da exposição humana a esses tipos de agentes toxicológicos, visando-se dessa forma aprimorar e desenvolver novos tratamentos para esse tipo de contaminação. Técnicas analíticas vem sendo usadas na determinação de amostras em diferentes matrizes. Desse modo, mediante a necessidade de mais estudos que determinem os teores totais de elementos tóxicos absorvidos em hortaliças utilizadas na alimentação, o presente estudo teve como objetivo determinar o teor total de cádmio em amostras de alface (*Lactuca Sativa L.*), cariru (*Talinum Paniculatum*), chicória (*Cichorium endívia L.*), coentro (*Coriandrum Sativum L.*), cebolinha (*Allium Fistulosum L.*), couve

(*Brassica Oleracea*) e jambu (*Acmella Oleracea L.*) por MIP OES.

2 | MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Amostras

As amostras de alface (*Lactuca Sativa L.*), cariru (*Talinum Paniculatum*), chicória (*Cichorium endívia L.*), coentro (*Coriandrum Sativum L.*), cebolinha (*Allium Fistulosum L.*), couve (*Brassica Oleracea*) e jambu (*Spilanthus Oleracea L.*) foram obtidas em uma feira popular na região de Belém. Estas amostras foram cultivadas por produtores rurais da comunidade de João Novo, localizada no município de Santa Izabel, região metropolitana de Belem-PA. No laboratório, as amostras foram separadas, lavadas em água corrente e em seguida com água ultrapura.

2.2 Instrumentação

Uma estufa com circulação de ar (modelo 0314M222, Quimis, Diadema, São Paulo, Brasil) foi usada na remoção da umidade das amostras.

Um moinho analítico (modelo Q298A, Quimis, Diadema, Brasil) foi usado para pulverizar as amostras.

Uma balança analítica (Analytical plus, Ohaus, Barueri, Brasil) foi usada na pesagem das amostras.

Um forno de micro-ondas com cavidade (Start E. Milestone, Sorisole, Itália) foi usado na digestão das amostras.

Um espectrômetro de emissão óptica com plasma induzido por microondas (MIP OES), (MP-AES 4100, Agilent Technologies, Melbourne, Austrália) equipado com nebulizador OneNeb inerte e câmara de nebulização ciclônica, com uso do gás nitrogênio (N_2) produzido por um gerador de nitrogênio para sustentar o plasma. O comprimento de onda utilizado para cádmio foi de 228,8 nm.

2.2 Soluções e Reagentes

Os reagentes utilizados foram de grau analítico. As soluções foram preparadas com água ultrapura (resistividade 18,2 M Ω cm) produzida pelo sistema Synergy-UV (Milipore, Bedford, EUA).

Soluções padrões de referência de cádmio foram preparadas a partir da diluição da solução estoque contendo 1000 mg L⁻¹ de Cd.

Na digestão das amostras, ácido nítrico 14,0 mol/L purificado no sistema de sub-destilação (Distillacid, Berghof, Alemanha) e peróxido de hidrogênio (30%, m/m) foram utilizados.

2.3 Procedimento analítico

As amostras foram secas em estufa com circulação de ar à 65 °C por 72 (Nogueira, 2005). Após a secagem, as amostras foram pulverizadas em moinho analítico e, em seguida, armazenadas em frascos de polietileno em dessecador para posterior análise.

Uma massa de aproximadamente 0,25 g de cada amostra em triplicata foram pesadas em frascos de digestão e em seguida foram adicionados 6,0 mL de HNO₃ (14 mol/L) e 2,0 mL de H₂O₂ (30%, m/m). O programa de digestão está apresentado na Tabela 1.

Etapas	Tempo (min)	Temperatura (°C)	Potência (W)
1	10	180	800
2	10	180	800
3*	50	0	0

Tabela 1. Programa de aquecimento do forno de micro-ondas para digestão de amostras de hortaliças.

*Etapa de ventilação

Após a digestão, as amostras foram filtradas e transferidas para frascos volumétricos de 50 mL e aferido para 20 mL com água ultrapura. A acidez final das soluções obtidas foi de 5% (v/v). As soluções foram submetidas a determinação de Cd por MIP OES.

Uma curva analítica de Cd foi construída usando soluções padrão de referência contendo 0,2, 0,4, 0,6, 0,8 e 1,0 mg kg⁻¹ Cd.

A exatidão do procedimento de análise por MIP OES foi avaliada pelo método de adição e recuperação do analito. Alíquotas de Cd foram adicionadas no digerido das amostras a fim de obter concentrações 0,3, 0,5, 0,7 e 0,9 mg kg⁻¹.

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos para a determinação de cádmio nos digeridos das amostras de hortaliças por MIP OES estão apresentados na Tabela 2.

Espécies	Elemento Determinado
Alface (<i>Lactuca Sativa L.</i>)	<0,15**
Cariru (<i>Talinum Paniculatum</i>)	<0,15**
Coentro (<i>Coriandrum Sativum L.</i>)	<0,15**

Cebolinha <i>(Allium Fistulosum L.)</i>	<0,15**
Chicória <i>(Cichorium endívia L.)</i>	<0,15**
Couve <i>(Brassica Oleracea)</i>	<0,15**
Jambu <i>(Spilanthes Oleracea L.)</i>	<0,15**

Tabela 2. Teores de Cd (mg kg^{-1}) em hortaliças.

** Abaixo do limite de detecção do MIP OES.

Pode ser observado na Tabela 2 que todas as amostras estudadas se apresentaram abaixo do limite de detecção. Este estudo foi realizado usando as folhas das hortaliças. De acordo com Soares (2001), a concentração de metais em plantas pode apresentar relevante diferença em relação os segmentos analisados (raízes, caules, folhas, flores, sementes e frutos). De acordo com a ANVISA, o valor máximo permitido para Cd em hortaliças de folha e ervas aromáticas frescas é de 0,20 mg/kg. Sendo assim, todas amostras estão abaixo do valor máximo regulamentado para Cd pela ANVISA.

Bortoletto et al. (2019) encontrou teores para cádmio em alface cultivadas em estufa e em céu aberto na cidade de São Paulo variando de 0,012 à 0,062 mg/kg. Por outro lado, Cruz et al. (2018) obteve concentrações de cádmio em amostras de alface variando de 0,12 à 0,2 mg/kg.

Não foram encontrados estudos na literatura referente a determinação de cádmio nas outras hortaliças estudadas. O estudo quantitativo de cádmio nestas outras hortaliças foi de suma importância devido as características que este elemento apresenta, principalmente quando absorvido pelo organismo humano, devido ao seu efeito tóxico nos organismos vivos, mesmo em concentrações muito pequenas. De acordo com Assis et al. (2017), a aplicação de certos fertilizantes ou de excrementos de animais no solo destinados ao cultivo de alimentos pode aumentar o nível de Cd que, por sua vez, pode causar um aumento no nível deste elemento nos produtos cultivados.

3.1 Exatidão do Procedimento Analítico

As recuperações obtidas pelo método de adição e recuperação para Cd para avaliar a exatidão do procedimento de análise por MIP OES está mostrado na Tabela 3.

Elemento	Concentração adicionada (mg kg ⁻¹)	Concentração encontrada (mg kg ⁻¹)	Recuperação (%)
Cd	0,3; 0,5; 0,7 e 0,9	0,27; 0,46; 0,61; 0,79	90,1; 92,0; 88,1 e 87,7

Tabela 3. Valores de recuperação encontrado pelo método de adição e recuperação de analito.

As concentrações recuperadas para Cd pelo método de adição e recuperação são aceitáveis, possibilitando inferir que a exatidão da medida por MIP OES está adequada.

4 | CONCLUSÃO

O procedimento proposto para determinação de Cd nas hortaliças por MIP OES se mostrou simples, rápido e eficiente. As amostras estudadas apresentaram os teores de Cd abaixo do limite de detecção e do valor máximo permitido para Cd regulamentado pela ANVISA.

5 | AGRADECIMENTOS

Agradecemos ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (Cnpq) e a Coordenação de aperfeiçoamento de pessoal de nível superior (Capes).

REFERÊNCIAS

ANDRADE, A. F. M.; SOBRINHO, N. M. B. A. et al. **Zinco, Chumbo e Cádmiio em plantas de arroz (*Oryza Sativa L.*) cultivadas em solo após a adição de resíduo siderúrgico.** *Ciência Rural*, n. 38, v. 7, out., 2008.

ASSIS, Altair Souza de et al. *Resíduos: classificação e tratamento.* São Paulo: Livraria da Física, 2017.

BRASIL. Dispõe sobre o Regulamento Técnico MERCOSUL sobre Limites Máximos de Contaminantes Inorgânicos em Alimento (Resolução-RDC nº 42, de 29 de agosto de 2013). *Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil*, 2013.

BIZARRO, B. G.; MEURER, E. J. et al. **Teor de cádmio em fertilizantes fosfatados comercializados no Brasil.** *Ciência Rural*, v. 38, n.1, jan-fev, 2008.

BORTOLETTO, L. A.; LIMA, E.; FÁVARO, D.; ULRICH, J.; SOUZA, V.; COTRIM, M.; BEZERRA, F. AVALIAÇÃO DE METAIS TÓXICOS DE ALFACES CULTIVADAS EM HORTA URBANA NA CIDADE DE SÃO PAULO, SÃO PAULO. **Revista Brasileira de Ciências Ambientais (Online)**, n. 52, p. 99-118, 3 nov. 2019.

COSTA, A. R. da. **Nutrição mineral em plantas vasculares.** Escola de ciências e tecnologia.

Universidade de Évora, novembro, 2014.

DA CRUZ, Taniel Ferreira et al. DETERMINAÇÃO DO TEOR DE METAIS PESADOS EM ALFACES CULTIVADAS NAS HORTAS URBANAS NA CIDADE DE COXIM-MS. UNESUM-Ciencias. Revista Científica Multidisciplinaria. ISSN 2602-8166, v. 2, n. 2, p. 25-34, 2018.

FERNANDES, L. H. & MAINIER, F. B. **Os riscos da exposição ocupacional ao cádmio.** Revista Eletrônica Sistemas & Gestão, v. 9, n. 2, p. 194 – 199, 2014.

Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (Embrapa). **Catálogo de Hortaliças: saiba como plantar e aproveitar 50 das espécies mais comercializadas no país.** Sebrae. Distrito Federal, Brasília, 2010.

GIMARÃES, M. A.; SANTANA, T. A.; SILVA, E. V.; ZENZEN, I. L. & LOUREIRO, M. E. **Toxicidade e tolerância ao cádmio em plantas.** Revista Trópica- Ciências Agrárias e Biológicas. V. 2, N. 2, p. 68; 2008.

GUILHERME, L.R.G. et al. **Elementos-traço em solos e sistemas aquáticos.** Tópicos em Ciências do Solo, v. 4, p. 345-390, 2005.

International Plant Nutrition Institute (IPNI). **Informações agronômicas N°118** – Junho 2007.

KABATA-PENDIAS, A.; PENDIAS, H. **Trace elements in soils and plants.** Boca Raton: CRC Press, 1985. 315p.

MARKERT, B. **Distribution and Biogeochemistry of Inorganic Chemicals in the Environment.** In: SCHÜÜRMAN, G. and MARKERT, B. (eds.). **Ecotoxicology.** John Wiley and Sons. Inc and Spektrum Akademischer Verlag. Part 2. Chapter 6, p. 165-199. 1998.

MAUSETH, J.D. **Botany: an introduction to plant biology,** 4th Edition, Jones and Bartlett Publishers International, London, 2009.

NOGUEIRA, A. **Manual de laboratório: solo, água, nutrição vegetal, nutrição animal e alimentos.** São Carlos: Embrapa Pecuária Sudeste, 2005.

Química Nova na Escola. **Metais pesados no ensino de química.** Vol.33, nº 4, nov. 2011.

SEDIYAMA, M. A. N. et al. **Cultivo de Hortaliças no Sistema Orgânico.** Rev. Ceres, Viçosa, v. 61, Suplemento, p. 829-837, nov/dez, 2014.

SOARES, C. R. F. S.; ACCIOLY, A. M. A. et al. **Acúmulo e distribuição de metais pesados nas raízes, caules e folhas de mudas de árvores em solo contaminado por rejeitos da indústria do zinco.** R. Bras. Fisiol. Veg., 13(3): 302-315, 2001.

Tabela Brasileira de Composição de Alimentos (TACO). 4. ed. rev. e ampl.- Campinas: NEPA-UNICAMP, 2011.

TAVARES, T.M. & CARVALHO, F.M. **Avaliação da exposição de populações humanas a metais pesados no ambiente: Exemplos no Recôncavo Baiano.** *Química Nova*, v. 5, n. 2, p. 147-153. 1992.

WHITE, T. **Stabilising heavy metal waste underground.** Search, v.26, n.5, p.148-51, 1995.

WHO. Cadmium. **International Programme on Chemical Safety.** Environmental Health Criteria 134. Geneva, Switzerland. 1992.

ANÁLISES DE PARÂMETROS MICROBIOLÓGICOS DE POLPAS IN NATURA DE “BACURI, CUPUAÇU E GRAVIOLA” COMERCIALIZADAS NOS MERCADOS MUNICIPAIS DE SÃO LUÍS - MA

Data de aceite: 05/12/2019

Data de submissão: 10/11/2019

Sayna Kelleny Peixoto Viana

Universidade Estadual do Maranhão,
Departamento de Química
São Luís – MA

CV: <http://lattes.cnpq.br/2220744891141706>

Ítalo Prazeres da Silva

Universidade Estadual do Maranhão,
Departamento de Química e Biologia
São Luís – MA

CV: <http://lattes.cnpq.br/5638250750239225>

Isabel Azevedo Carvalho

Universidade Estadual do Maranhão,
Departamento de Patologia
São Luís – MA

CV: <http://lattes.cnpq.br/3794550383265853>

Viviane Correa Silva Coimbra

Universidade Estadual do Maranhão,
Departamento de Patologia
São Luís – MA

CV: <http://lattes.cnpq.br/5735297692590207>

RESUMO: Neste trabalho, analisou-se os parâmetros microbiológicos pH, número mais provável de coliformes totais e termotolerantes (NMP.g⁻¹), das polpas das frutas bacuri, cupuaçu e graviola, congeladas e comercializadas nos Mercados da Cohab, Vinhais, Vila Palmeira e

João Paulo, em São Luís – MA, e os resultados obtidos foram comparados com os parâmetros estabelecidos pelo ANVISA. Analisou-se uma amostra de cada polpa de fruta, adquiridas mensalmente, nos Mercados mencionados, durante os meses de setembro, outubro e novembro, totalizando 36 amostras. Todas as análises foram efetuadas no Laboratório de Microbiologia do Curso de Medicina Veterinária da Universidade Estadual do Maranhão. Os resultados das análises denotam que no mês de setembro, as polpas de frutas adquiridas no Mercado do João Paulo, totalizando 8,3% das amostras, apresentaram resultados positivos para coliformes totais, estando fora do Padrão estabelecido pelo ANVISA. Os pH dessas amostras apresentaram valores < 4,5 o que desfavorece o crescimento de bactérias patogênicas. Assim, atribuiu-se a contaminação por coliformes detectada, pela falta de infraestrutura, das condições higiênicas e sanitária do ambiente. Verificou-se que 91,7% das polpas analisadas, evidenciavam resultados de acordo com a RDC N° 12 de 02 de janeiro de 2001, estabelecida pela ANVISA.

PALAVRAS-CHAVE: polpas de frutas; análises microbiológicas; qualidade.

ANALYSIS OF MICROBIOLOGICAL PARAMETERS OF “BACURI, CUPUAÇU AND GRAVIOLA” PULPES IN NATURA MARKED IN THE MUNICIPAL MARKETS OF SÃO LUÍS - MA

ABSTRACT: In this work, the microbiological parameters pH, the most probable number of total and thermotolerant coliforms (NMP.g⁻¹), the pulp of the fruits bacuri, cupuaçu and graviola, frozen and marketed in the markets of Cohab, Vinhais, Vila Palmeira and João Paulo, in São Luís - MA, and the results obtained were compared with the parameters established by ANVISA. A sample of each fruit pulp, purchased monthly, was analyzed during the months of September, October and November, totaling 36 samples. All analyzes were carried out at the Microbiology Laboratory of the Veterinary Medicine Course of the State University of Maranhão. The results of the analyzes indicate that, in September, fruit pulps purchased at the João Paulo Market, totaling 8.3% of the samples, showed positive results for total coliforms, being outside the Standard established by ANVISA. The pH of these samples presented values < 4.5, which discourages the growth of pathogenic bacteria. Thus, contamination by coliforms was detected due to lack of infrastructure, hygienic and sanitary conditions of the environment. It was verified that 91.7% of the analyzed pulps showed results according to DRC N° 12 of January 2, 2001, established by ANVISA.

KEYWORDS: fruit pulp; microbiological analysis; quality.

1 | INTRODUÇÃO

Frutas e hortaliças são importantes componentes de uma dieta saudável e seu consumo tem sido altamente recomendado por profissionais da área da saúde, por serem alimentos ricos em carboidratos, fibras, minerais, vitamina C, carotenoides, substâncias fenólicas. Também por apresentarem ação antioxidante, sendo capazes de inibir e reduzir lesões causadas por radicais livres nas células (SANTOS e OLIVEIRA, 2014).

O bacuri é uma fruta rica em fósforo, ferro, potássio e vitamina C especialmente bem aproveitada quando do seu consumo in natura. Suas sementes são ricas em óleo e deste se prepara medicamento caseiro para doenças de pele e, na medicina popular, tem também indicação como digestivo, diurético e cicatrizante. A resina da casca do bacurizeiro é muito usada, também, como medicamento veterinário (SILVA et al., 2010).

O cupuaçu é uma fruta que apresenta propriedades anti-inflamatórias. É rica em vitamina C (poderoso antioxidante, ajudando a combater os radicais livres que causam envelhecimento precoce), é fonte de fibras e de vitaminas do complexo B, essenciais para a produção de energia no organismo e para a saúde do sistema nervoso (SAID, 2011).

A graviola é uma fruta apreciada por seu aroma e sabor característicos. Destaca-

se como uma fruta fonte de cálcio, magnésio, manganês, potássio, além de possuir vitaminas B1, B2, B6. Por sua composição, também é relatada como coadjuvante para a perda de peso, principalmente pela baixa quantidade calórica e pela presença de fibras, que fornecem maior saciedade (SANTOS, 2014).

O Brasil é o maior produtor mundial de frutas in natura, porém, por serem perecíveis, grande parte dessas frutas sofre deterioração em poucos dias, tendo sua comercialização dificultada, especialmente a longas distâncias. A produção de polpas de frutas congeladas tem se destacado como um importante alternativo para o aproveitamento dos frutos durante a safra, permitindo a estocagem das polpas fora da época de produção dos frutos in natura (SOUZA; CARNEIRO e GONSALVES, 2011).

Atualmente, a população tem tido maior preocupação frente ao consumo de frutas e hortaliças. Como esses são alimentos de alta perecibilidade, novas técnicas foram desenvolvidas afim de garantir sua conservação a longo prazo, sem perder a qualidade nutricional. A polpa de fruta congelada, por exemplo, é um produto onde a qualidade está relacionada à preservação dos nutrientes e das suas características microbiológicas, físicas, químicas e sensoriais (CASTRO et al., 2015). Dessa forma, esses produtos surgem com o objetivo de ampliar o consumo de frutas na forma de suco, visto à necessidade atual de se ter uma alimentação mais prática e saudável (COSTA; CARDOSO e SILVA, 2013).

Segundo a legislação brasileira do Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento, polpa é o produto não fermentado, não concentrado ou diluído, obtido de frutos polposos, através de processos tecnológicos adequado, com teor mínimo de sólidos totais, proveniente de parte comestível do fruto (BRASIL, 2016).

Atualmente, o mercado de polpas de frutas no Brasil, tem apresentado expressivo crescimento, com grande potencial mercadológico, especialmente pela variedade de frutas e sabores agradáveis (SOUZA; CARNEIRO e GONSALVES, 2011). Em virtude da grande variedade de frutas com sabores exóticos e bastante agradáveis, o comércio de polpa de frutas congeladas vem aumentando consideravelmente na região do Nordeste brasileiro.

Por outro lado, este crescimento vem alertando várias instituições a respeito da qualidade das polpas de frutas comercializadas com alterações de suas características organolépticas, evidenciando modificações na qualidade de suas características químicas e bioquímicas em virtude provavelmente de problemas associados à deficiência de processamento e/ou armazenamento do produto (SOUZA; CARNEIRO e GONSALVES, 2011).

A maior parte da microbiota presente nas frutas reside em sua parte externa, sendo o seu interior praticamente estéril, amenos que haja uma ruptura em alguma parte da casca. As frutas e seus derivados são em geral alimentos ácidos e a sua

elevada acidez restringe a microbiota deterioradora, especialmente os microrganismos patogênicos (MIRANDA *et al*, 2016).

A microbiota que contamina os produtos derivados das frutas é normalmente proveniente das condições da matéria-prima e da lavagem à qual estas são submetidas, além das condições higiênico-sanitárias dos manipuladores, equipamentos e ambiente industrial em geral (SOUZA; CARNEIRO e GONSALVES, 2011).

As análises microbiológicas para se verificar quais e quantos microrganismos estão presentes são fundamentais para se conhecer as condições de higiene em que o alimento foi preparado, os riscos que o alimento pode oferecer à saúde do consumidor e se o alimento terá ou não a vida útil pretendida. Essa análise é indispensável também para verificar se os padrões e especificações microbiológicas para alimentos, nacionais ou internacionais, estão sendo atendidos adequadamente (FERREIRA; LIMA e COELHO, 2014).

Para a polpa de fruta recém-processada, a legislação brasileira regulamentou os padrões de identidade e as características mínimas de qualidade para polpas de frutas destinadas ao consumo através de instrumentos legais da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) e do Ministério da Agricultura (MAPA).

Entre os parâmetros físico-químicos previstos para serem avaliados indicando a qualidade das polpas de frutas o potencial Hidrogeniônico (pH), está diretamente relacionado com as alterações microbiológicas ocorridas durante processamento e armazenamento das polpas de frutas (ARAÚJO, 2018).

A Resolução RDC nº 12, de 02 de janeiro de 2001 – ANVISA, que aprova o Regulamento Técnico sobre padrões Microbiológicos para Alimentos, estabelece como tolerância para coliformes termotolerantes em polpas de frutas, submetidas ou não a tratamento térmico o valor $10^2/g$ e ausência de *Salmonelas sp./25g*.

A Tabela 1 contém os padrões de identidade e qualidade, mínimos e máximos de pH, coliformes totais e *E. coli*, estabelecido pela RDC Nº 12 de janeiro de 2001, para polpas de frutas congeladas.

Componentes	Unidades	Limites	
		Mínimo	Máximo
pH		*	*
Coliforme totais	NMP/g	*	$10^2/g$
<i>E. coli</i>	NMP/g	Ausência	

Tabela 1. Fixação dos padrões de Identidade e Qualidade regulamentados pela RDC Nº 12 de janeiro de 2001.

* Não estabelecido pelo ANVISA.

A produção de polpas de frutas regionais vem se fortalecendo como uma alternativa de renda para o município de São Luís/MA. Entretanto, a maioria dos produtores locais utilizam processos artesanais, sem a observância das técnicas recomendadas de processamento, não empregando a pasteurização devido aos custos e à falta de suporte técnico, o que compromete a qualidade do produto. Assim, é de fundamental importância avaliar a qualidade das polpas de frutas comercializadas nos mercados municipais de São Luís/MA, com a finalidade de verificar a sua adequação à legislação e, com isso, fornecer subsídios para uma política agro econômica e de saúde pública que contemplem esta importante atividade produtiva local. Diante do exposto, o objetivo desta pesquisa foi analisar os parâmetros microbiológicos das polpas das frutas bacuri, cupuaçu e graviola *in natura* e comercializadas nos mercados municipais da Cohab, Vinhais, Vila Palmeira e João Paulo, na cidade de São Luís - MA, através da análise do pH, de microrganismos do grupo Coliformes e de *Escherichia coli* e compará-los com os parâmetros estabelecidos pela ANVISA.

2 | MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Materiais e reagentes

2.1.1 Padronização seriadas das amostras

- 25 g de amostra;
- Diluente: Água Peptonada 0,1% (H₂O_p);
- Tubos de diluição com 9 mL de Água Peptonada 0,1%;
- Pipetas de 1 mL.

2.1.2 Contagem de coliformes totais e termotolerantes

- Tubos de caldo Lauril Sulfato Triptose (LST) com tubos de Durham;
- Tubos de caldo Verde Brilhante Bile 4% (BVB) com tubos de Durham;
- Tubos de caldo E. coli (EC) com tubos de Durham.

2.1.3 Incubação

- Estufa incubadora regulada a $35 \pm 0,5$ °C com termômetro calibrado;
- Banho – Maria de temperatura controlada a $44,5 \pm 0,2$ °C com termômetro calibrado.

2.2 Amostragem

As amostras das polpas das frutas (bacuri, cupuaçu e graviola) selecionadas

para análises, foram adquiridas nos Mercados Municipais da Cohab, Vinhais, Vila Palmeiras e João Paulo, durante os meses de setembro, outubro e novembro de 2018. Após aquisição das mesmas, todas foram identificadas por rótulos e devidamente acondicionadas e transportadas em caixa térmica contendo gelo até o Laboratório de Microbiologia do Curso de Medicina Veterinária da Universidade Estadual do Maranhão (UEMA), onde foram realizadas as análises bacteriológicas. Foram analisadas 36 amostras de polpas de frutas, sendo 12 de bacuri, 12 de cupuaçu e 12 de graviola. As polpas foram adquiridas sempre do mesmo revendedor escolhido aleatoriamente em cada Mercado referido, sendo 3 amostras de cada fruta (bacuri, cupuaçu e graviola) durante os meses de setembro, outubro e novembro de 2018.

2.3 Análises Realizadas

2.3.1 Determinação do pH das amostras

Foram pesados 10 gramas de cada amostra e diluídas em 90 mL de água destilada. Após a homogeneização, o pH das amostras foi determinado em potenciômetro de bancada de marca Quimis, devidamente calibrado com soluções tampão 4,0 e 7,0. Esta determinação foi feita de acordo com recomendações do Instituto Adolfo Lutz.

2.3.2 Análises microbiológicas.

Após as amostras terem sido descongeladas em temperatura ambiente, foram pesadas 25 g de cada amostra e transferidas assepticamente para frascos contendo 225 mL de água peptonada estéril (diluição 10^{-1}). A partir dessa diluição, foram feitas as diluições seriadas até 10^{-3} com o mesmo diluente, conforme recomendação do Manual de Métodos de Análises Microbiológicas de Alimentos (SILVA *et al*, 2010).

2.3.2.1. Determinação do número mais provável (NMP/g) de coliformes totais e termotolerantes

O método clássico de contagem de coliformes totais, termotolerantes e *E. coli* em água e em alimentos é o do número mais provável (NMP), que inclui as seguintes etapas:

- I. **Teste presuntivo**, em que três alíquotas de três diluições da amostra são inoculadas em uma série de três tubos de Caldos Lauril Sulfato Triptose (LST) por diluição. O LST contém lactose e a observação de crescimento com produção de gás a partir da lactose, após 24 - 48h de incubação a 35°C, é considerada suspeita (presuntiva) da presença de coliformes.
- II. **Teste confirmativo**: Para a confirmação dos coliformes totais e termotolerantes, uma alçada de cada tubo suspeito é transferida para

tubos de Caldos Verde Brilhante Bile 4% (VB) e Caldo *E. coli* (EC), meios seletivos que contém lactose. A observação de crescimento com produção de gás nos tubos de VB, após 24 – 48 h de incubação a 35°C, é considerada confirmativa da presença de coliformes totais. Crescimento com produção de gás nos tubos de EC, após 24h de incubação a 45,5°C, é considerada confirmativa da presença de coliformes termotolerantes. Os valores de NMP/g foram determinados de acordo com Silva *et al.*, (2010).

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

Por constituírem produtos com propriedades organolépticas muito apreciadas pelo mercado consumidor, as polpas de frutas devem ser objeto de especial interesse no que tange ao controle de qualidade dos alimentos por parte dos serviços de vigilância.

Os processos de retirada de polpas de fruta podem ser considerados atividade profissional alternativa para muitos trabalhadores. A simplicidade de uma obtenção, que requer muitas vezes apenas a quebra do fruto e extração da polpa com auxílio de tesoura, tem assegurado trabalho e sustento de família inteiras. O processo manual de extração e obtenção das polpas deve, entretanto, ser realizado com cuidados higiênico adequados, a fim de não expor o produto a contaminação por microorganismos patogênicos que implicam riscos à saúde do consumidor.

Neste presente estudo foram avaliadas 36 amostras de polpas de frutas, comercializadas em 4 (quatro) Mercados Municipais distintas de São Luís – MA.

A Tabela 2 mostra os valores médios de pH com os respectivos desvios padrão, contagem de coliformes totais e pesquisa de *E. coli*, obtidos para as polpas de bacuri, adquiridas nos Mercados Municipais da Cohab, Vinhais, Vila Palmeira e João Paulo, nos meses de setembro, outubro e novembro. Os valores médios de pH das polpas obtidas no Mercado Municipal Cohab variaram entre 2,83 e 3,13, com desvio padrão 0,15, no Mercado Municipal do Vinhais variaram entre 2,50 e 2,90, com desvio padrão de 0,22, Mercado Municipal da Vila Palmeira de 2,89 a 3,00, com desvio padrão de 0,06, já no Mercado Municipal do João Paulo essa variação ficou entre 3,39 e 3,45, com desvio padrão de 0,05.

Local da amostragem	Mês da amostragem	Análises				
		pH	Valor médio	Desvio padrão	Coliformes totais (NMP.g ⁻¹).	<i>E.coli</i> (g)
COHAB	Setembro	2,83	2,98	0,15	<3,0	Ausência
	Outubro	3,13			<3,0	Ausência
	Novembro	2,98			<3,0	Ausência
VINHAIS	Setembro	2,90	2,65	0,22	<3,0	Ausência
	Outubro	2,56			<3,0	Ausência
	Novembro	2,50			<3,0	Ausência
VILA PALMEIRA	Setembro	2,89	2,94	0,06	<3,0	Ausência
	Outubro	3,00			<3,0	Ausência
	Novembro	2,92			<3,0	Ausência
JOÃO PAULO	Setembro	3,45	3,40	0,05	>1,100	Ausência
	Outubro	3,39			<3,0	Ausência
	Novembro	3,45			<3,0	Ausência

Tabela 2. Resultados das análises de pH, coliforme totais e *E.coli*, realizadas nas amostras de Bacuri, adquiridas nos mercados Municipais da Cohab, Vinhais, Vila Palmeira e João Paulo, nos meses de setembro, outubro e novembro de 2018.

Todas apresentaram o pH inferior a 4,5, o que permite classifica-las como ácidas, característica essa que desfavorece o crescimento de bactérias, favorecendo o desenvolvimento de bolores e leveduras (NETO *et al*, 2016). Os desvios padrões dos pH obtidos, apresentam valores baixos, comprovando a uniformidade dos dados, tornando a diferença entre eles não significativas.

Os resultados obtidos nas contagens de coliformes totais demonstraram que apenas uma amostra obtida no Mercado Municipal do João Paulo, no mês de setembro, apresentou resultado positivo para coliformes totais, com valor >1100 NMP/g, estando fora do padrão estabelecido pelo regulamento técnico RDC nº 12, de 02/01/2001 que preconiza valor máximo de 10² NMP. g⁻¹ (BRASIL, 2001). Essa amostra apresentou resultado negativo para *E.coli*. O baixo valor de pH apresentado pela maioria das polpas pode representar um fator limitante para o crescimento de bactérias patogênicas, mantendo os índices de contaminação bacteriana em níveis baixos. A contaminação por coliformes totais em polpas de fruta, está provavelmente, associada à manipulação inadequada durante o processamento da matéria prima, ou à contaminação de equipamentos.

A Tabela 3 demonstra os valores médios de pH com os respectivos desvios padrão, contagem de coliformes totais e pesquisa de *E. coli*, obtidos para as polpas de cupuaçu, adquiridas nos Mercados Municipais da Cohab, Vinhais, Vila Palmeira e João Paulo, nos meses de setembro, outubro e novembro. Os valores médios de pH das polpas obtidas no Mercado Municipal Cohab variaram entre 2,29 e 3,00, com desvio padrão 0,36, no Mercado Municipal do Vinhais variaram entre 2,57 e 2,70, com desvio padrão de 0,07, Mercado Municipal da Vila Palmeira de 2,90 a 3,00, com desvio padrão de 0,05, já no Mercado Municipal do João Paulo essa variação ficou entre 2,95 e 3,49, com desvio padrão de 0,30.

Local da amostragem	Mês da amostragem	Análises				
		pH	Valor médio	Desvio padrão	Coliformes totais (NMP.g ⁻¹).	<i>E.coli</i> (g)
COHAB	Setembro	2,78	2,69	0,36	<3,0	Ausência
	Outubro	3,00			<3,0	Ausência
	Novembro	2,29			<3,0	Ausência
VINHAIS	Setembro	2,70	2,65	0,07	<3,0	Ausência
	Outubro	2,69			<3,0	Ausência
	Novembro	2,57			<3,0	Ausência
VILA PALMEIRA	Setembro	2,95	2,95	0,05	<3,0	Ausência
	Outubro	3,00			<3,0	Ausência
	Novembro	2,90			<3,0	Ausência
JOÃO PAULO	Setembro	3,49	3,14	0,30	43	Ausência
	Outubro	2,95			<3,0	Ausência
	Novembro	2,98			<3,0	Ausência

Tabela 3. Resultados das análises de pH, coliformes totais e *E.coli*, realizadas nas amostras de Cupuaçu, adquiridas nos Mercados Municipais da Cohab, Vinhais, Vila Palmeira e João Paulo, nos meses de setembro, outubro e novembro de 2018.

Todas apresentaram o pH inferior a 4,5, o que permite classifica-las como ácidas, característica essa que desfavorece o crescimento de bactérias, favorecendo o desenvolvimento de bolores e leveduras (NETO *et al*, 2016). Os desvios padrões dos pH obtidos, apresentam valores baixos, comprovando a uniformidade dos dados, tornando a diferença entre eles não significativas.

Os resultados obtidos nas contagens de coliformes totais demonstraram que apenas uma amostra obtida no mercado municipal do João Paulo, no mês de setembro, apresentou resultado positivo para coliformes totais, com valor 43 NMP/g, estando fora do padrão estabelecido pelo regulamento técnico RDC nº 12, de 02/01/2001 que preconiza valor máximo de 10² NMP. g⁻¹ (BRASIL, 2001). Essa amostra apresentou resultado negativo para *E.coli*. O baixo valor de pH apresentado pela maioria das polpas pode representar um fator limitante para o crescimento de bactérias patogênicas, mantendo os índices de contaminação bacteriana em níveis baixos. A contaminação por coliformes totais em polpas de fruta está provavelmente, associada à manipulação inadequada durante o processamento da matéria prima, ou à contaminação de equipamentos.

A Tabela 4 mostra os valores médios de pH com os respectivos desvios padrão, contagem de coliformes totais e pesquisa de *E. coli*, obtidos para as polpas de bacuri, adquiridas nos Mercados Municipais da Cohab, Vinhais, Vila Palmeira e João Paulo, nos meses de setembro, outubro e novembro. Os valores médios de pH das polpas obtidas no Mercado Municipal Cohab variaram entre 3,30 e 3,48, com desvio padrão 0,09, no Mercado Municipal do Vinhais variaram entre 2,63 e 3,01, com desvio padrão de 0,19, Mercado Municipal da Vila Palmeira de 3,30 a 3,35, com desvio padrão de 0,03, já no Mercado Municipal do João Paulo essa variação ficou entre 3,49 e 3,62, com desvio padrão de 0,07.

Local da amostragem	Mês da amostragem	Análises				
		pH	Valor médio	Desvio padrão	Coliformes totais (NMP.g ⁻¹).	E.coli (g)
COHAB	Setembro	3,30	3,38	0,09	<3,0	Ausência
	Outubro	3,48			<3,0	Ausência
	Novembro	3,36			<3,0	Ausência
VINHAIS	Setembro	2,76	2,80	0,19	<3,0	Ausência
	Outubro	2,63			<3,0	Ausência
	Novembro	3,01			<3,0	Ausência
VILA PALMEIRA	Setembro	3,33	3,33	0,03	<3,0	Ausência
	Outubro	3,35			<3,0	Ausência
	Novembro	3,30			<3,0	Ausência
JOÃO PAULO	Setembro	3,62	3,54	0,07	21	Ausência
	Outubro	3,49			<3,0	Ausência
	Novembro	3,50			<3,0	Ausência

Tabela 4. Resultados das análises de pH, coliforme totais e E. coli, realizadas nas amostras de Graviola, adquiridas nos mercados municipais da Cohab, Vinhais, Vila Palmeira e João Paulo, nos meses de setembro, outubro e novembro de 2018.

Todas apresentaram o pH inferior a 4,5, o que permite classifica-las como ácidas, característica essa que desfavorece o crescimento de bactérias, favorecendo o desenvolvimento de bolores e leveduras (NETO *et al*, 2016). Os desvios padrões dos pH obtidos, apresentam valores baixos, comprovando a uniformidade dos dados, tornando a diferença entre eles não significativas.

Os resultados obtidos nas contagens de coliformes totais demonstraram que apenas uma amostra obtida no mercado municipal do João Paulo, no mês de setembro, apresentou resultado positivo para coliformes totais, com valor 21 NMP/g, estando fora do padrão estabelecido pelo regulamento técnico RDC Nº 12, de 02/01/2001 que preconiza valor máximo de 10² NMP. g⁻¹ (BRASIL, 2001). Essa amostra apresentou resultado negativo para E.coli. O baixo valor de pH apresentado pela maioria das polpas pode representar um fator limitante para o crescimento de bactérias patogênicas, mantendo os índices de contaminação bacteriana em níveis baixos. A contaminação por coliformes totais em polpas de fruta está provavelmente, associada à manipulação inadequada durante o processamento da matéria prima, ou à contaminação de equipamentos.

4 | CONCLUSÕES

Os resultados obtidos nas análises Microbiológicas realizadas nas amostras de bacuri, cupuaçu e graviola, comercializadas respectivamente nos Mercados Municipais da Cohab, Vinhais, Vila Palmeira e João Paulo, foram comparados aos estabelecidos pela legislação vigente, verificando-se que as amostras de bacuri, cupuaçu e graviola, adquiridas em setembro no Mercado do João Paulo, perfazendo 8,3% das amostras, não estavam em condições sanitárias satisfatória, em relação a

presença de coliformes totais, portanto, impróprias para o consumo humano. Os pH dessas amostras apresentaram valores < 4,5, o que desfavorece o crescimento de bactérias patogênicas. Esses resultados, sugerem falta de infraestrutura do ambiente, segurança e de controle sanitário, evidenciando que as condições higiênicas durante o processamento, operações de limpeza, escolha de matérias-primas e condições de armazenamento não devem estar de acordo com as boas práticas de fabricação (BPF).

Os dados obtidos para os outros 91,7% das polpas analisadas, mostram que as mesmas se encontram dentro dos padrões estabelecidos pela legislação vigente com relação a coliformes totais e para *E.coli*, assim, adequadas para o consumo humano.

REFERÊNCIAS

- BRASIL. AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. **Resolução RDC nº 12, de 02/01/2001.** Regulamento Técnico sobre padrões microbiológicos para alimentos. Diário Oficial da República Federativa do Brasil, Brasília, DF, 10 jan. 2001, Seção I, p. 45-53.
- BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Portaria nº 58, de 30 de agosto de 2016. **Regulamento técnico geral para fixação dos padrões de identidade e qualidade para polpa de fruta.**
- CASTRO, T. M, N. *et al.* **Parâmetros de qualidade de polpas de frutas congeladas.** Ver. Inst. Adolfo Lutz. São Paulo, v. 74, n. 4. p. 426-36, 2015.
- COSTA. D. O; CARDOSO. G. R; SILVA. G. M. V. **A evolução do setor produtivo e comercialização de polpa de fruta no brejo paraibano: estudo de caso na coaprodes.** ABEPRO, Salvador – BA, 2013.
- FERREIRA, H. LIMA, H e COELHO, T. **Microrganismos indicadores em alimentos de origem animal.** Universidade Federal Rural do Semiárido – UFERSA Programa de Pós-graduação em Ciência Animal – PPGCA. 2014.
- INSTITUTO ADOLFO LUTZ. **Normas analíticas do Instituto Adolfo Lutz: métodos químicos e físicos para análises de alimentos.** 4ª ed. São Paulo, 1º Ed. digital, p. 1002, 2008.
- MIRANDA, R.F. *et al.* **Qualidade microbiológica de polpas de frutas comercializadas em salinas e região.** Seminário de Iniciação Científica, 5., 2016, Montes Claros. Eventos do IFNMG, 2016.
- SAID, M.M. **Aspectos culturais e potencial de uso do cupuaçu (*Theobromagrandiflorum* (Willd. ExSpreng. Schum.)) NO Estado do Amazonas.** Universidade Federal do Amazonas .2011.
- SANTOS, D.C *et al.* **Elaboração de bebida tipo néctar de graviola adoçada com mel de *Apis Mellifera*.** *Revista Caatinga*, Mossoró, v. 27, n. 4, p. 216 – 225, out. – dez. 2014.
- SILVA. V.K.L. *et al.* **Estabilidade da polpa do bacuri (*Platoniainsignis*Mart.) Congelada por 12 meses.** *Ciênc. agrotec.* vol.34 no.5 Lavras Sept./Oct. 2010.
- SANTOS, M. P e OLIVEIRA, N. R. F. **Ação das vitaminas antioxidantes na prevenção do envelhecimento cutâneo.** *Ciências da Saúde*, Santa Maria, v. 15, n. 1, p. 75-89, 2014.
- SOUZA, G.C.; CARNEIRO, J.G.; GONSALVES, H. R.O. **Qualidade microbiológica de polpas de frutas congeladas produzidas no município de Russas – CE.** ACSA - Agropecuária Científica no Semiárido, v. 7, n. 3 julho/setembro 2011.

DETERMINAÇÕES SENSORIAIS, FÍSICO-QUÍMICAS E MICROBIOLÓGICAS DE ÁGUAS DE BEBEDOUROS DO CAMPUS PAULO VI DA UNIVERSIDADE ESTADUAL DO MARANHÃO - UEMA

Data de aceite: 05/12/2019

Data de submissão: 10/11/2019

Fabrcia Fortes dos Santos

Universidade Estadual do Maranhão, Curso de
Química
São Luís – MA

CV: <http://lattes.cnpq.br/6361474994117554>

Ítalo Prazeres da Silva

Universidade Estadual do Maranhão,
Departamento de Química e Biologia
São Luís – MA

CV: <http://lattes.cnpq.br/5638250750239225>

Vívian Freire Barbosa Penha Freire

Universidade Estadual do Maranhão, Curso de
Medicina Veterinária
São Luís – MA

CV: <http://lattes.cnpq.br/2114607438283058>

Viviane Correa Silva Coimbra

Universidade Estadual do Maranhão,
Departamento de Patologia
São Luís – MA

CV: <http://lattes.cnpq.br/5735297692590207>

RESUMO: Água potável é aquela destinada ao consumo, cujos parâmetros sensoriais, físico-químicos e microbiológicos obedecem aos padrões de potabilidade estabelecidos pelo Ministério da Saúde e que não oferecem riscos à saúde humana. O objetivo deste estudo foi

avaliar a qualidade da água dos bebedouros localizados nos prédios dos cursos de Administração, Agronomia, Engenharia Civil, Química, Medicina Veterinária e Zootecnia do campus Paulo VI da Universidade Estadual do Maranhão, comparando os resultados das análises Sensoriais, Físico-Químicas e Microbiológicas realizadas com os parâmetros de potabilidade permitidos pelo Ministério da Saúde. Coletou-se 24 amostras para análises sensoriais e físico-químicas e 24 amostras para análises microbiológicas, durante os meses de março, abril, maio e junho de 2019, seguindo recomendação do manual de análises de água do Instituto Adolfo Lutz e do Ministério da Saúde. Verificou-se os seguintes parâmetros de potabilidade: gosto, odor, pH, turbidez, cor, cloretos, cloro residual, dureza total, alcalinidade total, coliformes totais e *Escherichia coli*. Os resultados obtidos com as análises realizadas comprovaram que todas as águas amostradas possuem padrões sensoriais e físico-químicos conforme estabelecido pela legislação vigente, porém, 79% dessas águas, divergem microbiologicamente do proposto pelo Ministério da Saúde, pois apresentam coliformes totais acima do permitido, que é um indicador de condições impróprias para consumo humano. A falta de higienização dos bebedouros e reservatórios pode ter contribuído com a distribuição da água contaminada aos

frequentadores desse campus.

PALAVRAS-CHAVE: água; bebedouros; potabilidade; saúde pública.

SENSORY, PHYSICAL, CHEMICAL AND MICROBIOLOGICAL DETERMINATIONS OF WATER BEDROOMS OF CAMPUS PAUL VI OF THE STATE UNIVERSITY OF MARANHÃO

ABSTRACT: Drinking water is that destined for consumption, whose sensorial, physical-chemical and microbiological parameters obey the standards of potability established by the Ministry of Health and that do not pose risks to human health. The objective of this study was to evaluate the water quality of drinking fountains located in the Administration, Agronomy, Civil Engineering, Chemistry, Veterinary Medicine and Animal Science courses of the Paul VI campus of the State University of Maranhão, comparing the results of Sensory, Physical- Chemical and Microbiological tests carried out with the potability parameters allowed by the Ministry of Health. Twenty-four samples were collected for sensorial and physico-chemical analysis and 24 samples for microbiological analyzes during the months of March, April, May and June of 2019, following recommendation of the water analysis manual of the Adolfo Lutz Institute and the Ministry of Health. The following potability parameters were observed: taste, odor, pH, turbidity, color, chlorides, residual chlorine, total hardness, total alkalinity, total coliforms and *Escherichia coli*. The results obtained with the analyzes showed that all the waters sampled have sensorial and physico-chemical standards as established by current legislation, however, 79% of these waters differ microbiologically from that proposed by the Ministry of Health, since they have total coliforms above the allowed, which is an indicator of conditions unfit for human consumption. The lack of sanitation of drinking fountains and reservoirs may have contributed to the distribution of contaminated water to campus visitors.

KEYWORDS: water; drinking troughs; potability; public health.

1 | INTRODUÇÃO

A água doce corresponde a 1% de toda a água do planeta e, em seu estado natural, representa um dos componentes mais puros, porém esta característica vem se alterando e hoje ela é um importante veículo de transmissão de inúmeras doenças (MORATO e ALMEIDA, 2016).

A água é essencial para a existência e bem-estar do ser humano, devendo estar disponível em quantidade suficiente e boa qualidade como garantia da manutenção da vida. Além de ser ingerida pelo ser humano em quantidade superior a todos os outros alimentos (SILVA *et al.*, 2017), é imprescindível para a sua higiene. Para tanto, é necessário que atenda ao padrão de potabilidade, que dão as quantidades limites que, com relação aos diversos elementos, podem ser toleradas na água de

abastecimento, quantidades definidas geralmente por decretos, regulamentos ou especificações (CARVALHO *et al.*, 2017).

Atualmente, a água utilizada para consumo humano deve atender o padrão de potabilidade estabelecido pela Portaria N° 2914/2011 do Ministério da Saúde (BRASIL, 2011), para que não haja riscos à saúde.

Conforme o disposto no Art. 3, III, da Lei 6.938/81, vide decreto de 15 de novembro de 2010, poluição é a degradação da qualidade ambiental resultante de atividades que direta ou indiretamente (BRASIL, 1981):

- Prejudiquem a saúde, a segurança e o bem-estar da população;
- Criem condições adversas às atividades sociais e econômicas;
- Afetem desfavoravelmente a biota;
- Afetem as condições estéticas ou sanitárias do meio ambiente;
- Lancem matérias ou energias em desacordo com os padrões ambientais estabelecidos.

A Portaria do Ministério da Saúde N° 2.914/2011 (art. 4°) diz que toda água destinada ao consumo humano proveniente de solução alternativa individual de abastecimento de água, independentemente da forma de acesso da população, está sujeita à vigilância da qualidade da água (BRASIL, 2011).

A UEMA, como Instituição de Ensino Superior, tem como premissa a implantação e manutenção da sustentabilidade nos seus diversos setores. O abastecimento de água para os bebedouros dessa instituição é oriundo de poços artesianos, e até chegar aos consumidores, pode passar por pontos contaminados, comprometendo a qualidade da mesma.

Nesse contexto, os bebedouros tornam-se fontes de contaminação de forma direta ou indireta a partir do contato com o aparelho, onde muitas pessoas utilizam com hábitos desconhecidos (ARAÚJO *et al.*, 2014).

Assim, este trabalho busca determinar a qualidade da água dos bebedouros localizados nos prédios dos cursos de Administração, Agronomia, Engenharia Civil, Química, Medicina Veterinária e Zootecnia, do campus Paulo VI da Universidade Estadual do Maranhão, comparando os resultados das análises Sensoriais (gosto e odor), Físico-Químicas (pH, turbidez, cor, cloretos, cloro residual, dureza total e alcalinidade total) e Microbiológicas (coliformes termotolerantes e *Escherichia coli*), com os parâmetros de potabilidade permitidos pelo Ministério da Saúde.

2 | MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Área de estudo

Escolheu-se aleatoriamente como local de estudo, no campus Paulo IV da

Universidade Estadual do Maranhão, os cursos de Administração, Agronomia, Engenharia Civil, Química Licenciatura, Medicina Veterinária e Zootecnia, para avaliar-se as condições sensoriais, físico-químicas e microbiológicas da água dos bebedouros dos referidos cursos, consumida pelos seus frequentadores.

Os bebedouros desses cursos são da marca SOAÇO, tipo Industrial elétrico com 4 torneiras, modelo BI-04TI, que utilizam filtros da Aqua Plus 200 BR, que são eficientes na retenção de partículas classe III (5 a 15 μm) e na redução de cloro livre classe I ($\text{Cl}^- \geq 75\%$) e nenhuma eficiência bacteriológica.

2.2 Amostragem

As coletas das amostras da água dos bebedouros foram realizadas mensalmente, entre março e junho de 2019, seguindo recomendação do manual de análise de água do Instituto Adolfo Lutz. Coletaram-se em frasco de polietileno 24 amostras para análises sensoriais e físico-químicas e em frasco de vidro estéreis, autoclavados a 121°C por 20 minutos, 24 amostras para análises microbiológicas.

2.3 Técnicas de Caracterização das Amostras

2.3.1 Caracterizações sensoriais

i. Gosto e Odor

Verificou-se o gosto das águas amostradas através do paladar e o odor pelo olfato, conforme recomendação do Ministério da Saúde.

ii. Caracterizações físico-química

As amostras foram caracterizadas quanto aos padrões físico-químicos de potabilidade, conforme metodologia adotada pelo Ministério da Saúde e pelo Instituto Adolfo Lutz.

iii. pH

O pH das amostras foi determinado por leitura direta no pHmetro de bancada da marca Quimis, previamente calibrado com soluções tampão, recomendadas pelo Instituto Adolfo Lutz.

iv. Turbidez

Para a determinação da turbidez das amostras, utilizou-se um aparelho turbidímetro, modelo Digital TU430 AKSO, que se baseia no princípio nefelométrico, com curva calibrada pré-programada de turbidez na faixa de 0 a 1000 NTU (Nephelometric Turbidity Units).

v. Cor aparente

A cor aparente das amostras das águas analisadas foi obtida por meio de um aparelho “AquaColor” da marca PoliControl, que mostra o resultado em uC (unidades

de cor), o mesmo que mg.L^{-1} Pt-Co (platina-cobalto), ou uH (unidades Hazen).

vi. Cloretos

Na determinação do quantitativo de cloretos nas amostras analisadas, utilizou-se volumetria de precipitação – Argentimetria, que consiste na titulação da amostra com solução de AgNO_3 padronizada com solução de NaCl , usando-se como indicador solução de K_2CrO_4 .

vii. Cloro residual

Para determinação de cloro residual nas amostras analisadas, usou-se o método qualitativo colorimétrico, cujo determinante é a ortolidina a 0,1% que colore o meio de amarelo em presença de cloro livre. Colocou-se 5,00 mL de cada amostra em tubos de ensaio e adicionou-se 3 gotas de ortolidina 0,1% (não houve mudança de cor nas amostras).

viii. Dureza total

Estabeleceu-se a dureza total das amostras analisadas utilizando-se o método complexométrico que é baseado na reação do ácido etilenodiaminatetracético (EDTA) que forma complexos solúveis quelatos com certos cátions metálicos, principalmente Ca^{2+} e Mg^{2+} . A determinação de Ca^{2+} e Mg^{2+} em conjunto é comumente interpretada como dureza total, dada em termos de CaCO_3 .

ix. Alcalinidade total

Para determinação da alcalinidade total das amostras, aplicou-se volumetria de Neutralização. Como o pH obtidos das águas analisadas foram $< 8,40$ o que indica possível alcalinidade causada apenas por bicarbonatos, utilizou-se na titulação somente o indicador alaranjado de metila, como recomendado pela metodologia adotada pelo Instituto Adolfo Lutz.

2.3.2 Caracterizações Microbiológicas

Para a análise bacteriológica das águas utilizou-se a técnica do substrato cromogênico Colilert (SOVEREIGN – BR), um método qualitativo e quantitativo que permite determinar o número mais provável (NMP) de coliformes totais e *Escherichia coli* (AMERICAN PUBLIC ASSOCIATION, 2004; BRASIL, 2011).

2.4 Avaliação dos resultados obtidos

A determinação de possíveis alterações na qualidade sensorial, físico-química e microbiológica da água de bebedouros dos locais de estudos propostos no campus Paulo VI da Universidade Estadual do Maranhão, baseou-se no comparativo das médias obtidas a partir dos dados quantitativos dos resultados das análises realizadas em triplicata nas amostras de águas coletadas nos meses de março, abril, maio e junho de 2019, com os valores máximos permitidos pela Portaria N° 2914/2011 do

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos nas análises sensoriais e físico-químicas realizadas nos meses de março, abril, maio e junho, estão representados nas Tabelas 1, 2, 3 e 4, respectivamente.

Local de Estudo	PARÂMETROS								
	SENSORIAIS					FÍSICO-QUÍMICOS			
	Gosto Ausente	Odor Ausente	pH 6,0 a 9,5	Turbidez ≤ 5 NTU	Cor ≤ 15 uH	Cloretos ≤ 250 mg $\text{Cl}^- \text{L}^{-1}$	Cloro residual ≤ 2 mg $\text{Cl}^- \text{L}^{-1}$	Dureza ≤ 500 mg L^{-1} CaCO_3	Alcalinidade mg L^{-1} CaCO_3
Administração	Ausente	Ausente	8,27 \pm 0,03	0,00 \pm 0,00	14,83 \pm 0,06	0,03 \pm 0,02	Ausente	38,27 \pm 0,01	9,13 \pm 0,02
Agronomia	Ausente	Ausente	7,92 \pm 0,03	0,00 \pm 0,00	14,10 \pm 0,00	0,03 \pm 0,01	Ausente	37,47 \pm 0,01	8,93 \pm 0,02
Eng. Civil	Ausente	Ausente	7,98 \pm 0,03	0,00 \pm 0,00	14,33 \pm 0,06	0,03 \pm 0,00	Ausente	37,60 \pm 0,02	9,00 \pm 0,02
Química Licenciatura	Ausente	Ausente	8,30 \pm 0,03	0,00 \pm 0,00	12,47 \pm 0,01	0,03 \pm 0,01	Ausente	38,67 \pm 0,01	9,33 \pm 0,01
Med. Veterinária	Ausente	Ausente	7,95 \pm 0,03	0,00 \pm 0,00	12,30 \pm 0,01	0,03 \pm 0,01	Ausente	37,47 \pm 0,02	8,93 \pm 0,01
Zootecnia	Ausente	Ausente	8,30 \pm 0,00	0,00 \pm 0,00	14,82 \pm 0,02	0,03 \pm 0,02	Ausente	38,67 \pm 0,01	9,33 \pm 0,02

Tabela 1 - Resultados das análises sensoriais e físico-químicas do mês de março, 2019.

Fonte: AUTORAL (2019).

Local de Estudo	PARÂMETROS								
	SENSORIAIS					FÍSICO-QUÍMICOS			
	Gosto Ausente	Odor Ausente	pH 6,0 a 9,5	Turbidez ≤ 5 NTU	Cor ≤ 15 uH	Cloretos ≤ 250 mg $\text{Cl}^- \text{L}^{-1}$	Cloro residual ≤ 2 mg $\text{Cl}^- \text{L}^{-1}$	Dureza ≤ 500 mg L^{-1} CaCO_3	Alcalinidade mg L^{-1} CaCO_3
Administração	Ausente	Ausente	7,69 \pm 0,02	0,00 \pm 0,00	13,57 \pm 0,03	0,02 \pm 0,03	Ausente	34,00 \pm 0,05	8,58 \pm 0,03
Agronomia	Ausente	Ausente	7,65 \pm 0,03	0,00 \pm 0,00	13,64 \pm 0,05	0,02 \pm 0,03	Ausente	31,33 \pm 0,03	7,59 \pm 0,03
Eng. Civil	Ausente	Ausente	7,66 \pm 0,02	0,00 \pm 0,00	13,63 \pm 0,06	0,02 \pm 0,00	Ausente	31,33 \pm 0,03	7,59 \pm 0,03
Química Licenciatura	Ausente	Ausente	7,73 \pm 0,03	0,00 \pm 0,00	13,74 \pm 0,02	0,02 \pm 0,03	Ausente	33,33 \pm 0,03	9,24 \pm 0,03
Med. Veterinária	Ausente	Ausente	7,63 \pm 0,03	0,00 \pm 0,00	13,71 \pm 0,04	0,02 \pm 0,03	Ausente	30,00 \pm 0,00	7,26 \pm 0,03
Zootecnia	Ausente	Ausente	7,67 \pm 0,02	0,00 \pm 0,00	13,73 \pm 0,02	0,02 \pm 0,03	Ausente	32,00 \pm 0,00	7,92 \pm 0,00

Tabela 2 - Resultados das análises sensoriais e físico-químicas do mês de abril, 2019.

Fonte: AUTORAL (2019).

Local de Estudo	PARÂMETROS								
	SENSORIAIS					FÍSICO-QUÍMICOS			
	Gosto Ausente	Odor Ausente	pH 6,0 a 9,5	Turbidez ≤ 5 NTU	Cor ≤15 uH	Cloretos ≤ 250 mg Cl ⁻ L ⁻¹	Cloro residual ≤ 2 mg Cl ⁻ L ⁻¹	Dureza ≤ 500 mg L ⁻¹ CaCO ₃	Alcalinidade mg L ⁻¹ CaCO ₃
Administração	Ausente	Ausente	7,75 ± 0,02	0,00 ± 0,00	14,52 ± 0,02	0,02 ± 0,03	Ausente	38,00 ± 0,05	8,91 ± 0,05
Agronomia	Ausente	Ausente	7,78 ± 0,01	0,00 ± 0,00	14,34 ± 0,04	0,02 ± 0,05	Ausente	36,67 ± 0,03	8,91 ± 0,00
Eng. Civil	Ausente	Ausente	7,77 ± 0,03	0,00 ± 0,00	14,35 ± 0,03	0,02 ± 0,00	Ausente	36,00 ± 0,00	8,91 ± 0,05
Química Licenciatura	Ausente	Ausente	7,76 ± 0,01	0,00 ± 0,00	14,68 ± 0,02	0,02 ± 0,03	Ausente	38,00 ± 0,00	9,24 ± 0,03
Med. Veterinária	Ausente	Ausente	7,75 ± 0,01	0,00 ± 0,00	14,41 ± 0,04	0,02 ± 0,03	Ausente	35,33 ± 0,03	8,91 ± 0,05
Zootecnia	Ausente	Ausente	7,75 ± 0,02	0,00 ± 0,00	14,58 ± 0,03	0,02 ± 0,05	Ausente	37,33 ± 0,03	8,91 ± 0,00

Tabela 3 - Resultados das análises sensoriais e físico-químicas do mês de maio, 2019.

Fonte: AUTORAL (2019).

Local de Estudo	PARÂMETROS								
	SENSORIAIS					FÍSICO-QUÍMICOS			
	Gosto Ausente	Odor Ausente	pH 6,0 a 9,5	Turbidez ≤ 5 NTU	Cor ≤15 uH	Cloretos ≤ 250 mg Cl ⁻ L ⁻¹	Cloro residual ≤ 2 mg Cl ⁻ L ⁻¹	Dureza ≤ 500 mg L ⁻¹ CaCO ₃	Alcalinidade mg L ⁻¹ CaCO ₃
Administração	Ausente	Ausente	7,70 ± 0,01	0,00 ± 0,00	13,60 ± 0,00	0,02 ± 0,05	Ausente	42,67 ± 0,03	10,56 ± 0,03
Agronomia	Ausente	Ausente	7,69 ± 0,02	0,00 ± 0,00	13,84 ± 0,05	0,02 ± 0,00	Ausente	42,00 ± 0,05	10,23 ± 0,03
Eng. Civil	Ausente	Ausente	7,67 ± 0,02	0,00 ± 0,00	13,19 ± 0,02	0,02 ± 0,03	Ausente	40,67 ± 0,03	9,57 ± 0,03
Química Licenciatura	Ausente	Ausente	7,68 ± 0,02	0,00 ± 0,00	13,73 ± 0,04	0,02 ± 0,03	Ausente	41,33 ± 0,03	9,57 ± 0,03
Med. Veterinária	Ausente	Ausente	7,69 ± 0,01	0,00 ± 0,00	13,42 ± 0,04	0,02 ± 0,03	Ausente	41,33 ± 0,03	10,23 ± 0,03
Zootecnia	Ausente	Ausente	7,67 ± 0,01	0,00 ± 0,00	13,35 ± 0,03	0,02 ± 0,03	Ausente	40,00 ± 0,00	9,24 ± 0,03

Tabela 4 - Resultados das análises sensoriais e físico-químicas do mês de junho.

Fonte: AUTORAL (2019).

3.1 Comparativo das análises sensoriais e físico-químicas

Os resultados das análises de gosto, odor, pH, turbidez, cor, cloretos, cloro residual, dureza total e alcalinidade total realizadas no período do estudo encontraram-se com valores dentro dos limites estabelecido pela Portaria N° 2914/2011 do Ministério da Saúde. Os baixos valores calculados de desvio padrão comprovam a precisão das análises desses resultados.

Verificou-se nas amostras analisadas a ausência de substâncias que conferem gosto e odor à água, o que as tornam potáveis para esses parâmetros. É estabelecido pelo ministério da saúde um intervalo de pH entre 6,0 e 9,5 para confirmar a potabilidade de uma água, o que foi verificado nas análises realizadas, cujos valores entre 7,67 e 8,30 apontam para águas levemente alcalinas.

A turbidez zero e os valores de cor variando entre 13,19 e 14,83 uH encontrados, comprovam a ausência de materiais sólidos em suspensão (silte, argila, sílica, coloides), matérias orgânicas e inorgânicas nas amostras analisadas, determinando suas potabilidades conforme o Ministério da Saúde.

O cloro na forma de cloreto (Cl^-) é um dos principais ânions inorgânicos em águas naturais e residuais, sendo tóxico e venenoso ao ser humano. O Ministério da Saúde estipula o teor máximo de cloreto permissível em água para consumo humano em até 250,00 mg de $\text{Cl}^- \text{L}^{-1}$. Os resultados encontrados na determinação desse parâmetro, 0,02 e 0,03 mg de $\text{Cl}^- \text{L}^{-1}$, estão em conformidade com a legislação vigente, e a água assim, considerada potável.

A Portaria N° 2914/2011 estabelece que a água potável deve conter no máximo 2,00 mg L^{-1} de cloro residual livre, pois valores acima desse limite oferecem risco à saúde humana. Neste trabalho verificou-se ausência de cloro residual livre nas amostras analisadas.

O valor máximo permitido pelo Ministério da Saúde é de 500,00 mg L^{-1} de concentração total de cálcio e magnésio (dureza total) para que uma água seja admitida como potável. Quando a concentração desses constituintes varia entre 0,00 e 70,00 mg L^{-1} , a água é considerada “muito mole”, entre 70,00 e 135,00 mg L^{-1} “mole ou branda”, entre 135,00 e 200,00 mg L^{-1} “média dureza”, entre 200,00 e 350,00 mg L^{-1} “dura” e acima de 350,00 mg L^{-1} “muito dura”. Os valores encontrados nesta pesquisa para esse parâmetro variam de 35,33 a 42,67 mg L^{-1} de CaCO_3 , confirmando águas “muito moles” e potáveis para consumo humano.

O parâmetro alcalinidade total não tem significado sanitário para água potável, porém, confere gosto amargo quando em grande concentração, não tendo valores estabelecidos pela Portaria N° 2914/2011 do Ministério da Saúde. Contudo, apresenta influência no pH da água de consumo, conforme presença de hidróxidos, carbonatos e bicarbonatos, tornando a água alcalina. Os resultados obtidos nas análises realizadas denotam valores entre 7,26 e 10,57 mg L^{-1} de CaCO_3 por litro de água, são equivalentes a resultados verificados na literatura e considerando-se os valores obtidos de pH variando entre 7,67 e 8,30, confirmam que todas as águas analisadas apresentam alcalinidade causada por bicarbonatos.

3.2 Comparativo das análises microbiológicas

Os resultados das análises microbiológicas para coliformes totais e *Escherichia coli* realizadas nas águas amostradas estão expressos nas Tabelas 5 e 6.

Área de Estudo	PARÂMETROS MICROBIOLÓGICOS			
	Coliformes totais (30/35°C) ≤ 1,0 NMP/100 mL			
	Ausência			
	Meses			
	Março	Abril	Maio	Junho
Administração	76,80	3,00	3,00	0,00
Agronomia	71,00	52,40	0,00	0,00
Eng. Civil	48,30	2,00	3,00	0,00
Química Licenciatura	16,90	1011,20	29,30	2,00
Med. Veterinária	14,20	14,20	0,00	1,00
Zootecnia	27,90	1,00	5,00	1,00

Tabela 5 - Resultados das análises microbiológicas para o indicador coliformes totais.

Fonte: AUTORAL (2019).

Área de Estudo	PARÂMETROS MICROBIOLÓGICAS			
	<i>Escherichia coli</i> (45°C) ≤ 1,0 NMP/100 mL			
	Ausência			
	Meses			
	Março	Abril	Maio	Junho
Administração	Ausente	Ausente	Ausente	Ausente
Agronomia	Ausente	Ausente	Ausente	Ausente
Eng. Civil	Ausente	Ausente	Ausente	Ausente
Química Licenciatura	Ausente	Ausente	Ausente	Ausente
Med. Veterinária	Ausente	Ausente	Ausente	Ausente
Zootecnia	Ausente	Ausente	Ausente	Ausente

Tabela 6 - Resultados das análises microbiológicas para o indicador de contaminação fecal.

Fonte: AUTORAL (2019).

O padrão microbiológico de potabilidade da água para consumo humano deve apresentar ausência de coliformes totais e *Escherichia coli* em 100,00 mL de água (BRASIL, 2011). Verifica-se que as águas analisadas demonstram ausência de *Escherichia coli*, eliminando a possibilidade de contaminação por fezes.

Para o parâmetro coliforme totais, em 79% das amostras analisadas, verificou-se um quantitativo de microrganismos identificador superior ao permitido pelo Ministério da Saúde. Sendo que o local de estudo de maior grau de contaminação foi o do curso de Química Licenciatura, cuja amostra do mês de abril apresentou 1011,2 NMP/100,00 mL. Já os cursos de Agronomia e Medicina Veterinária, não apresentaram nenhum tipo de contaminação no mês de maio e os cursos de administração, Agronomia e Engenharia civil, também não apresentaram nenhum tipo de contaminação no mês

de junho.

Os resultados de coliformes totais determinados nas amostras analisadas apresentados em quantitativo decrescente demonstram melhoras evidentes, no uso e na assepsia dos bebedouros, após divulgação dos resultados das primeiras análises. Não foi observado exceto para o local de estudo do curso de Química Licenciatura nos meses de março e abril.

4 | CONCLUSÕES

- Os resultados obtidos revelam que 100% das amostras analisadas atendem aos limites sensoriais e físico-químicos, porém, 79% dessas amostras não atendem aos limites microbiológicos especificados pela Portaria N° 2914/2011 do Ministério da Saúde para água potável, já que se detectou nessas amostras presença de coliformes totais, confirmando contaminação, o que causa qualidade higiênico / sanitária insatisfatória e, portanto, sugerindo condições impróprias para consumo humano.
- Os resultados das análises realizadas nas amostras coletadas no mês de março foram apresentados à direção de cada área de estudo para que fossem tomadas medidas cabíveis de higienização, tais como, limpar diariamente as torneiras dos bebedouros com álcool 70 e desinfetar todos os bebedouros com solução de hipoclorito de sódio.
- Verificou-se que após mês de março o NMP de coliformes totais nas amostras analisadas decresceu significativamente, exceto no local de estudo do curso de Química Licenciatura, comprovando que nos outros locais de estudo, foram tomadas providências higiênicas / sanitárias.
- Constatou-se com os resultados obtidos nas análises microbiológicas das amostras coletadas nos meses de maio e junho, no local de estudo do curso de Química Licenciatura, que providências de assepsia foram tomadas para sanar as contaminações detectadas.
- Todos os resultados determinados nas amostras analisadas foram informados à direção dos cursos de cada local de estudo, assim como, ao Magnífico Reitor da Universidade Estadual do Maranhão.

REFERÊNCIAS

ARAÚJO, T. M. *et al.* **Análise bacteriológica da água consumida em escolas públicas na capital de Boa Vista - Rr.** In: 62ª Reunião Anual da SBPC. Universidade Federal do Rio Grande do Norte Natal. 2014.

BRASIL. **Ministério da Saúde. Portaria nº 2.914 de dezembro de 2011.** Dispõe sobre os Procedimentos e responsabilidades relativos ao controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. **Diário Oficial (da) República Federativa do Brasil,** Brasília, DF, 21 de Dez, 2011.

CARVALHO, A. P. M. *et al.* **Avaliação dos parâmetros de qualidade da água de abastecimento alternativo no distrito de Jamacaru em Missão Velha - CE.** Faculdade de Tecnologia Centec Cariri – FATEC. Eixo Tecnológico da produção alimentícia – Curso de Tecnologia em Alimento. Ceara, 2017.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ, **Manual para Orientação “Análise de Água no Instituto Adolfo Lutz”** Segunda Revisão. 2016.

MORATO, C. B. A.; ALMEIDA, T. A. **Qualidade da água em uma escola municipal do alto sertão paraibano.** Saúde, Volume 16, Número 3 ISSN 2447-2131 João Pessoa, 2016.

SILVA, A. B. *et al.* **Revista Águas Subterrâneas: Parâmetros físico-químicos da água utilizada para consumo em poços artesanais na cidade de Remígio - PB,** DOI: <https://doi.org/10.14295/ras.v31i2.28807>, 13 de março de 2017. Amazônia. Macapá, v. 5, n. 1, p. 116-122, 2015.

QUALIDADE FÍSICO-QUÍMICA DE CACHAÇAS ARTESANAIS E TIQUIRA COMERCIALIZADAS EM SÃO LUÍS-MA

Data de aceite: 05/12/2019

Data de submissão: 03/11/2019

Maria Laryssa Costa de Jesus

Universidade Estadual do Maranhão,
Departamento de Química e Biologia
São Luís – MA

CV: <http://lattes.cnpq.br/9432472645662222>

Ítalo Prazeres da Silva

Universidade Estadual do Maranhão,
Departamento de Química e Biologia
São Luís – MA

CV: <http://lattes.cnpq.br/5638250750239225>

Danilo Cutrim Bezerra

Universidade Estadual do Maranhão,
Departamento de Zootecnia
São Luís – MA

CV: <http://lattes.cnpq.br/5619846020646340>

Nancyleni Pinto Chaves Bezerra

Universidade Estadual do Maranhão,
Departamento de Engenharia de Pesca
São Luís – MA

CV: <http://lattes.cnpq.br/7603276259449956>

Viviane Correa Silva Coimbra

Universidade Estadual do Maranhão,
Departamento de Patologia
São Luís – MA

CV: <http://lattes.cnpq.br/5735297692590207>

consumida no Brasil. No Maranhão a cachaça artesanal e a tiquira têm grande destaque. Em São Luís, são comercializadas principalmente nos mercados públicos. O presente trabalho teve como objetivo realizar análise físico-química de cachaças artesanais e tiquira comercializadas no Mercado Público da Praia Grande em São Luís-MA para verificar a conformidade com os padrões de identidade e qualidade previstos pela legislação vigente. Para isso, foram coletadas seis amostras de cachaça artesanal e uma de tiquira, as quais foram submetidas às seguintes análises físico-químicas: pH, densidade, grau alcoólico, acidez volátil, ésteres totais, aldeídos totais, ácido cianídrico e metais pesados. Das amostras analisadas, 100% apresentaram-se ácidas; 28,50% com densidade superior ao estabelecido; 14,28% estão com grau alcoólico elevados; 33,40% com acidez volátil necessitando de correção; 33,40% com teor de ésteres acima do permitido; 83,30% com teor de aldeídos além do limite máximo estabelecido. Nenhuma amostra analisada apresentou teor de cobre ou chumbo, porém todas apresentaram teor de níquel e potássio. Em 57,14% encontraram-se concentrações de molibdênio, em 71,42% cádmio e em 28,57% fósforo. Em relação à tiquira houve discordância dos padrões estabelecidos para aldeído total. Desta forma conclui-se que somente uma cachaça apresentou 100% de conformidade

RESUMO: A cachaça é a segunda bebida mais

com o padrão estabelecido pela legislação brasileira vigente e que o quantitativo de metais detectados nas amostras das aguardentes analisadas não inviabiliza a qualidade da bebida, nem compromete a saúde dos apreciadores destas bebidas.

PALAVRAS-CHAVE: aguardente; controle de qualidade; avaliação.

PHYSICOCHEMICAL QUALITY OF ARTISAN CACHAÇAS AND TIQUIRA MARKED IN SÃO LUÍS-MA

ABSTRACT: Sugarcane liquor is the second most consumed drink in Brazil. In Maranhão the artisan sugarcane liquor and the tiquira have great prominence. In São Luís, they are marketed mainly in public markets. The present work aimed to perform physicochemical analysis of artisan sugarcane liquor and tiquira marketed in the Praia Grande Public Market in São Luís-MA to verify compliance with the identity and quality standards established by current legislation. For this, six samples of artisan sugarcane liquor and one of tiquira were collected, which were submitted to the following physical-chemical analyzes: pH, density, alcoholic degree, volatile acidity, total esters, total aldehydes, hydrocyanic acid and heavy metals. Of the samples analyzed, 100% were acidic; 28.5% with density higher than established; 14.28% have high alcoholic strength; 33.40% with volatile acidity in need of correction; 33.40% with an ester content above the allowed; 83.30% with aldehyde content beyond the maximum limit established. No sample analyzed had copper or lead content, but all had a nickel and potassium content. In 57.14% molybdenum concentrations were found in 71.42% cadmium and 28.57% phosphorus. In relation to tiquira there was disagreement of the established standards for total aldehyde. Therefore, it is concluded that only one sugarcane liquor presented 100% compliance with the standard established by current Brazilian legislation and that the quantity of metals detected in the samples of the sugarcane spirit analyzed does not impair the quality of the drink nor compromise the health of the lovers of these beverages.

KEYWORDS: sugarcane spirit; quality control; evaluation.

1 | INTRODUÇÃO

Aguardente de cana, caninha ou simplesmente cachaça, é uma bebida produzida em todo território nacional, atendendo pelos mais diversos nomes, como branquinha, cana, imaculada, Maria branca, zuninga, pinga, dentre outros (BRASIL, 2003). Na literatura verifica-se que a cachaça é a terceira bebida destilada mais apreciada no mundo, o que inclui os dois processos de elaboração: o de alambique e o industrial. No Brasil, a cachaça, é a segunda bebida alcoólica mais consumida, perdendo apenas para a cerveja (VOLPE, 2013). No Maranhão, o destaque é para a cachaça artesanal, natural, sem aditivos, oriunda de alambiques.

Estevanim (2008) relata que a bebida maranhense não tem a fama da mineira ou da pernambucana e a produção quase não é exportada, mas nos pontos em que é

comercializada apresenta um grande potencial social e econômico, enraizado numa tradição centenária como é o caso da sua presença e consumo no Mercado da Praia Grande, também conhecido como Casa das Tulhas. O local é bastante visitado, de segunda feira a domingo, como referência para o consumo da aguardente, seja para a apreciação e degustação, para presentear alguém, ou para levar uma lembrança da cidade. É comercializada em garrafas de vidros, algumas enfeitadas com caranguejos, frutas e ervas medicinais, e a mais procurada é a tiquira, que é produzida à base da mandioca (alguns não consideram esta bebida como cachaça por não ser produzida da cana açúcar).

De acordo a Lei N° 8.918, de 14 de julho de 1994, que dispõe sobre a padronização, classificação, registro, inspeção, produção e fiscalização de bebidas, tem-se que “Aguardente de Cana” é a bebida com graduação alcoólica de 38% a 54% a 20°C, obtida do destilado alcoólico simples de cana-de-açúcar. A mesma Lei informa que cachaça é a denominação típica e exclusiva da aguardente de cana-de-açúcar produzida no Brasil, com graduação alcoólica de 38% a 48% em volume, a 20°C (BRASIL, 1994). Caso a bebida não se enquadre nesta definição, não poderá ser comercializada como cachaça e receberá então a denominação de aguardente (MAPA DA CACHAÇA, 2018).

A Tiquira é a bebida que apresenta graduação alcoólica de 36% a 54% em volume, a 20°C, e que é obtida de destilado alcoólico simples da mandioca ou pela destilação de seu mosto fermentado, dados estes que a encaixam como aguardente e não como cachaça, conforme a Lei N° 8.918, de 14 de julho de 1994. Tanto a composição da aguardente de cana, “cachaça”, quanto da aguardente de mandioca, “tiquira”, é regulamentada por Legislação Nacional (BRASIL, 2009) sob a fiscalização do Ministério da Agricultura, Pecuária e do Abastecimento-MAPA.

Os aspectos gerais de qualidade das aguardentes, e de seu controle, associados à sua importância, exigem a realização de análises físico-químicas para designação de uma aguardente de boa qualidade, sendo necessário conhecer a composição tanto inorgânica (metais e outros), quanto orgânica (componentes secundários orgânicos) da bebida. A cachaça artesanal e a tiquira são geralmente produzidas em alambiques de cobre, o qual confere melhor qualidade ao produto quando comparado aos alambiques confeccionados com outros materiais, como aço inox. Sabe-se, no entanto, que podem contaminar o produto quando o manejo da produção é inadequado (SILVA *et al.*, 2012).

As principais caracterizações quantitativas de uma cachaça relativas aos aspectos físico-químicos são: acidez volátil, grau alcóolico, pH, teor de cobre, chumbo e arsênio, álcoois superiores, aldeídos, ésteres, furfural e metanol, o que atende aos padrões estabelecidos pelo MAPA. As mesmas caracterizações são atribuídas à tiquira, acrescida do parâmetro ácido cianídrico. Alcarde *et al.* (2009) citam que

estes padrões e seus respectivos limites têm duas finalidades: (i) proteger à saúde pública e (ii) moderar a influência de cada um destes componentes na qualidade da bebida. Diante do exposto, o estudo foi realizado com o objetivo de avaliar a qualidade físico-química de cachaças artesanais e tiquira, comercializadas em um mercado público do município de São Luís-MA.

2 | MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Amostragem

As amostras foram adquiridas de forma aleatória em diferentes barracas localizadas no Mercado da Praia Grande, no mês de março de 2018, totalizando seis amostras de cachaça artesanal e uma de tiquira. As seis cachaças artesanais eram oriundas de alambiques dos seguintes municípios do estado Maranhão: Colinas, Riachão, Paraibano, Mirador, Santo Antônio dos Lopes e São Luís. A amostra de tiquira fora produzida no município de Santa Quitéria. Foram mantidas ao abrigo da luz, utilizando-se papel alumínio para preservar seus componentes. Após identificações todas foram armazenadas à temperatura ambiente em caixas térmicas e em seguida transportadas para os Laboratório de Química Analítica e Laboratório de Solos, ambos da Universidade Estadual do Maranhão, onde foram analisadas conforme metodologia proposta.

2.2 Análises Físico-Químicas

As amostras foram analisadas seguindo as metodologias descritas pelo Instituto Adolf Lutz (IAL, 2008) e foram aplicadas as tolerâncias analíticas reconhecidas pelo Ministério da Agricultura e do Abastecimento, conforme Art. 117, da lei nº 8.918 de 14 de julho de 1994, alterada pela Instrução Normativa Nº 20 de 19 de julho de 2010.

As determinações físico-química dos teores dos componentes orgânicos e inorgânico foram realizadas em triplicatas, de acordo com a Instrução Normativa Nº 13 de 29 junho de 2005 para cachaça e Instrução Normativa Nº 15 de 31 de março de 2011 para tiquira. Cada amostra teve a quantificação de pH, densidade, grau alcoólico, acidez volátil, ésteres e aldeídos teor de metais pesados. Salienta-se que de acordo com o MAPA, não existe padrões para pH e densidade, porém o INMETRO (2012) estipula que a densidade das cachaças seja de $0,94445 \pm 0,00032\text{g/cm}^3$ a 20°C .

Determinou-se também o quantitativo de ácido cianídrico na tiquira, por meio da metodologia descrita no Manual de Métodos de Análises de Bebidas e Vinagres (BRASIL, 2017), a qual se baseia na titulação do cianeto com íons prata usando a difenilcarbazida como indicador.

2.3 Análise de Dados

Os dados adquiridos nas análises físico-químicas para os parâmetros pH, densidade, grau alcoólico, acidez volátil, ésteres e aldeídos, foram armazenadas em um banco de dados e representados graficamente utilizando o programa grama Microsoft Excel® e os resultados apresentados como média e desvio padrão. Realizou-se, ainda, análise de variância (ANOVA) e teste de Tukey, utilizando o programa Past, para a comparação das médias entre os tratamentos, utilizando-se um nível de significância de 95%.

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

A fração orgânica da cachaça contém substâncias que podemos classificá-las como desejáveis e não desejáveis do ponto de vista da aceitação degustativa, já que são responsáveis pelo cheiro e pelo sabor da bebida; e como tóxicas e não tóxicas do ponto de vista da saúde. Cabe destacar que nem sempre as substâncias consideradas desejáveis são não tóxicas, mas podem ser ingeridas mesmo assim, desde que as concentrações não ultrapassem certos limites, isto é, essas espécies devem estar bem balanceadas na bebida (SIEBALD *et al.*, 2009).

Os resultados obtidos para os constituintes da fração orgânica nas amostras de cachaças estão apresentados na Tabela 1. Os resultados denotam a presença e a quantificação dos principais compostos das bebidas, avaliando se os mesmos estão dentro dos padrões estabelecidos pela legislação vigente.

PARÂMETROS	PADRÃO MAPA	MÉDIA (\pm Desvio Padrão)					
		Colinas	Riachão	Paraibano	Mirador	Sto. A. Lopes	São Luís
pH a 25°C	-	5,20 ($\pm 0,01$)	4,86 ($\pm 0,01$)	4,94 ($\pm 0,006$)	5,06 ($\pm 0,01$)	5,05 ($\pm 0,01$)	4,65 ($\pm 0,06$)
Densidade Relativa a 20°C/20°C (g/cm ³)	-	0,9473 ($\pm 0,001$)	0,9373 ($\pm 0,0002$)	0,9365 ($\pm 0,0005$)	0,9326 ($\pm 0,0002$)	0,9369 ($\pm 0,0006$)	0,9494 ($\pm 0,0004$)
Grau Alcoólico a 20°C (% v/v)	38 a 48	41,43 ($\pm 0,64$)	47,1 ($\pm 0,10$)	47,5 ($\pm 0,25$)	49,6 ($\pm 0,10$)	47,3 ($\pm 0,31$)	40,2 ($\pm 0,20$)
Acidez volátil, expressos em ácido acético (mg /10mL de álcool anidro)	Máx. 150	21,25 ($\pm 1,47$)	170,68 ($\pm 1,41$)	72,48 ($\pm 1,39$)	17,75 ($\pm 1,34$)	71,98 ($\pm 1,40$)	199,97 ($\pm 1,65$)
Ésteres totais expressos em acetato de etila (mg/100mL de álcool anidro)	Máx. 200	102,18 ($\pm 1,95$)	224,58 ($\pm 0,97$)	143,73 ($\pm 0,97$)	101,61 ($\pm 0,96$)	136,99 ($\pm 1,94$)	234,67 ($\pm 0,98$)
Aldeídos totais, expressos em acetaldeído (mg/100mL de álcool anidro)	Máx. 30	35,76 ($\pm 0,28$)	32,38 ($\pm 0,27$)	24,22 ($\pm 0,27$)	57,37 ($\pm 0,27$)	36,26 ($\pm 0,46$)	35,39 ($\pm 0,32$)

Tabela 1. Caracterização dos constituintes orgânicos de cachaças artesanais comercializadas em São Luís-MA, 2018.

Fonte: Elaborado pelos autores

Os valores de pH encontrados variaram entre 4,65 e 5,20, sendo que a cachaça produzida em São Luís apresenta o menor pH e a cachaça produzida em Colinas o maior pH. Todos os valores encontrados denotam que as amostras são ácidas. Variação semelhante foi encontrada por Cavalcanti (2009) e Borges (2011) em estudos realizados com cachaças do estado de São Paulo e Bahia, onde obtiveram valores de pH entre 4,41 a 5,41 e 4,00 a 5,30, respectivamente.

A medida de pH é de extrema importância, pois dependendo do seu valor, o meio pode contribuir ou não para o crescimento de bactérias e segundo Duarte (2017) desse modo torna-se um fator importante para a qualidade das aguardentes. Ainda durante o processo de fermentação, a acidez total aumenta e o pH decresce, por causa da formação de ácidos orgânicos pelas leveduras. Variações anormais da acidez total e do pH são devidas à presença de contaminantes (VENTURINI FILHO; NOGUEIRA, 2013). A densidade das amostras das cachaças produzidas em Colinas e São Luís apresentaram-se acima do valor estabelecido pelo INMETRO (2012), com valores de 0,9473 g/cm³ e 0,9494 g/cm³, respectivamente.

O grau alcoólico nas seis amostras de cachaças analisadas variou de 40,20% a 49,60% em volume a 20°C, sendo observado valor médio de 45,52°GL. A cachaça produzida no município de Mirador apresentou grau alcoólico superior ao limite estabelecido pela legislação vigente, enquadrando-se nos parâmetros de aguardente e não como cachaça. Resultados semelhantes foram encontrados por Labanca *et al.* (2006), com 71 amostras de cachaças, cujo grau alcoólico médio foi 45,6%, e por Borges (2011), com 11 amostras, cujo teor médio foi 42,71°GL.

Segundo Marinho, Rodrigues e Siqueira (2009), na aguardente o teor alcoólico está interligado à quantidade de água arrastada pelo processo de destilação, que pode ser facilmente corrigido para correta padronização da graduação alcoólica do produto final. A correção pode ser feita para mais ou para menos, conforme necessidade. As empresas utilizam adição de água potável para diminuir °GL e álcool neutro ou pinga forte para aumentá-lo. França, Sá e Fiorini (2011) afirmam que, cachaça com baixa ou alta graduação, resulta na formação de um produto turbido e com qualidade depreciada.

Os resultados aferidos para a acidez volátil variaram de 17,75 a 199,97 mg ácido acético/100mL. Onde 66,6% das amostras apresentaram-se dentro do estabelecido pela legislação brasileira vigente, sendo a amostra de Mirador com menor acidez volátil e a de São Luís com a maior acidez. O aumento da acidez contribui de forma negativa para o aroma e o sabor da bebida tornando-a desagradável, sendo decorrente de má fermentação, da má higienização do local de trabalho e/ou da má qualidade da matéria-prima (LIMA; NOBREGA, 2004). Quanto menor a acidez melhores são as características sensoriais da aguardente e maior sua aceitação pelos consumidores (Miranda *et al.*, 2008). Portanto, a cachaça produzida em

Mirador pode ser sensorialmente mais agradável ao paladar que as demais cachaças consideradas na avaliação.

O teor total de ésteres, expressos em acetato de etila, permitido pela legislação é de no máximo 200 mg/100 mL de álcool anidro, tanto para cachaça como para tiquira. Os valores encontrados nas cachaças avaliadas variaram de 101,61 a 234,67 mg/100 mL, com as amostras de Riachão e São Luís (33,33%) apresentando valores que ultrapassaram o limite padrão. Martins (2015) encontrou 15% (2/13) das amostras fora do padrão em pesquisa realizada com cachaças no estado do Maranhão. A concentração de ésteres tende de ser maior com o tempo de envelhecimento, como observa Moraes (2004). As cachaças envelhecidas apresentam um buquê de aromas mais concentrado, ou seja, maior concentração de ésteres. Contudo, vale ressaltar que a presença de ésteres na cachaça não está apenas relacionada com o envelhecimento, mais também com a etapa de destilação e o modo como se desencadeia a fermentação (VILELA *et al.*, 2007).

Verifica-se que 83,33% das amostras de cachaça encontram-se fora do padrão estabelecido para teor de aldeídos que é de 30mg/100mL de álcool anidro para cachaça. Estudos realizados por Martins (2015) com 13 amostras de cachaças de diferentes municípios maranhense encontrou 100% das amostras acima do limite permitido. De acordo com Nascimento e colaboradores (1998), quanto menor o teor de aldeídos na cachaça, melhor a qualidade desta, já que estão geralmente associados à intoxicação e sintomas de ressaca. Volpe (2013) cita que, a condução da etapa de fermentação e destilação é fator primordial para a concentração deste composto na cachaça.

Os resultados obtidos para os constituintes da fração orgânica na amostra de tiquira estão descritos na Tabela 2, onde se observa que os parâmetros pH e densidade foram semelhantes àqueles encontrados nas amostras de cachaça. O grau alcoólico (45,1%), a acidez volátil (45,83mg/100 mL) e o teor de ésteres totais (118,46 mg/100 mL) encontrados na amostra de tiquira estão dentro dos padrões exigidos pela Legislação, conforme a Instrução Normativa Nº 15/2011. Por outro lado, o teor de aldeídos encontrado na amostra (42,60mg/100ml) foi o dobro do valor máximo permitido.

PARÂMETROS	PADRÃO MAPA	MÉDIA (± Desvio Padrão)
pH a 25°C	-	5,07 (±0,01)
Densidade Relativa a 20°C/20°C (g/cm ³)	-	0,9406 (±0,0002)
Grau Alcoólico a 20°C (% v/v)	36 a 54	45,10 (±0,53)
Acidez volátil, expressos em ácido acético (mg /100 mL de álcool anidro)	Máx. 100	45,83 (±1,47)

Ésteres totais, expressos em acetato de etila (mg/100 mL de álcool anidro)	Máx. 200	118,46 (±0,970)
Aldeídos totais, expressos em acetaldeído (mg/100 mL de álcool anidro)	Máx. 20	42,60 (±0,28)
Ácido cianídrico (mg/100mL de álcool anidro)	≤ 5	0,79 (± 0,14)

Tabela 2. Caracterização dos constituintes orgânicos de tiquira comercializada em São Luís-MA, 2018.

Fonte: Elaborado pelos autores

A amostra de tiquira mostrou-se dentro do limite aceitável para o parâmetro de ácido cianídrico, que tem como o padrão o valor máximo de 5mg/100mL de álcool anidro. O íon cianeto (CN⁻), é altamente tóxico pois tem a capacidade de inibir a respiração celular atuando em enzimas que possuem ferro (catalase, oxidase, citocromo), fazendo com que ocorra uma impossibilidade do consumo de oxigênio (DUARTE, 2017). Ponce (2004) cita que a dose letal por ingestão varia de 0,5 a 3,5 mg.kg⁻¹ (cianeto/massa corpórea).

No tocante aos contaminantes inorgânicos observa-se que não foi detectado em nenhuma das amostras a presença de cobre (Cu), chumbo (Pb), zinco (Zn), magnésio (Mg), manganês (Mn), cromo (Cr), cálcio (Ca), sódio (Na) e boro (B). Dentre estes, somente o cobre (Cu) e o chumbo (Pb) possuem limites estabelecidos pelo MAPA de ≤ 5 mg/L e ≤ 0,02 mg/L, respectivamente. Logo para estes dois parâmetros todas as amostras encontram-se adequadas (Tabela 3).

METAIS	AMOSTRAS ANALISADAS (mg/L)							Padrão MAPA
	Cachaça artesanal						Tiquira	
	Colinas	Riachão	Paraibano	Mirador	St. A. Lopes	São Luís	Santa Quitéria	
Cu	-	-	-	-	-	-	-	≤ 5 mg/L
Pb	-	-	-	-	-	-	-	≤ 0,02 mg/L
Fe	-	-	-	-	-	-	0,524486	*
Zn	-	-	-	-	-	-	-	*
Ni	0,831756	1,793262	1,407521	1,459972	1,399773	0,501379	1,171157	*
Mg	-	-	-	-	-	-	-	*
Mn	-	-	-	-	-	-	-	*
Cr	-	-	-	-	-	-	-	*
Ca	-	-	-	-	-	-	-	*
Mo	-	-	0,358386	0,315631	0,143549	0,406623	-	*
Cd	-	0,098302	0,025599	0,005212	0,054076	0,080221	-	*
Na	-	-	-	-	-	-	-	*
K	2,484297	2,481996	2,699414	2,626301	2,610887	8,181175	2,496349	*
B	-	-	-	-	-	-	-	*
P	-	-	-	3,403046	9,426242	-	-	*

Tabela 3. Constituintes inorgânicos de cachaças artesanais e tiquira comercializadas em São Luís-MA, utilizando espectrômetro de emissão óptica com plasma ICP, 2018. Onde: - Não detectado pelo método analítico; * Padrão não estabelecido pelo MAPA.

Fonte: Elaborado pelos autores

Foi registrada a presença de níquel (Ni) e de potássio (K) em 100% as amostras analisadas. Somente a amostra de tiquira apresentou o íon metálico ferro (Fe) na concentração de 0,524486 mg/L. Em 57,0% das cachaças foi detectado molibdênio (Mo), cuja concentração variou entre 0,143549 mg/L e 0,406623 mg/L. O cádmio ocorreu em 71.4% das cachaças, com concentração variando entre 0,005212 mg/L e 0,098302 mg/L. E o fósforo foi detectado em 28% das cachaças, com quantitativo significativo entre 3,403046 mg/L e 9,426242 mg/L. Ressaltasse que a legislação brasileira vigente não estabelece padrão para a presença destes metais em aguardentes.

De acordo com a análise de variância as amostras das cachaças artesanais e da tiquira se diferenciaram estatisticamente quanto aos constituintes da fração orgânica a nível de 95% de significância. Pelo teste de Tukey, constatou-se que a Tiquira se diferenciou das demais, sendo estatisticamente divergentes. Entre as cachaças, a de Santo Antônio dos Lopes e a de Mirador divergem estatisticamente das demais, porém as de Colinas, Riachão, Paraibano e São Luís estão relacionadas ao nível de 95% de significância.

4 | CONCLUSÕES

- Diante dos parâmetros físico-químicos utilizados constatou-se que somente a cachaça produzida em Paraibano apresentou 100% de conformidade com o padrão estabelecido pela legislação brasileira vigente.
- Em relação à tiquira o único parâmetro discordante dos padrões estabelecidos foi o aldeído total, indicando possíveis problemas na condução da etapa de fermentação e de destilação.
- O quantitativo de metais detectados nas amostras das aguardentes analisadas não inviabiliza a qualidade da bebida, nem compromete a saúde dos apreciadores destas bebidas, entretanto recomenda-se o consumo com moderação.

REFERÊNCIAS

ALCARDE, A. R.; SOUZA, P. A.; BOSQUEIRO A. C.; BELLUCO A. E. S.; Perfil físico-químico de aguardentes de cana-de-açúcar produzidas por metodologias de dupla destilação em alambiques simples. **Alim. Nutr.**, Araraquara, v.20, n.3, p.499-506, jul./set. 2009.

BORGES, C. A. **Avaliação da qualidade de cachaças do estado da Bahia**. Dissertação do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos da Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia - UESB - Campus de Itapetinga, 2011.

BORGES, M. F.; FUKUDA, W. M. G.; ROSSETI, A. G. Avaliação de variedades de mandioca para consumo humano. **Pesq. Agropec. Bras.** v. 37, n. 11, p. 1559-1565, 2002.

BRASIL. **Decreto nº 4.851 – 02 de outubro de 2003. Altera dispositivos do Regulamento aprovado pelo Decreto nº 2.314, de 04 de setembro de 1997, que dispõe sobre a padronização, a classificação, o registro, a inspeção, a produção e a fiscalização de bebidas.** Diário Oficial da União. Disponível em: <http://www.agricultura.gov.br/assuntos/vigilancia-agropecuaria/ivegetal/bebidas-arquivos/decreto-no-4-851-de-2-de-outubro-de-2003.doc/view>. Acesso em: 22 de maio de 2018.

BRASIL. **Decreto nº 6.871 de 4 de junho de 2009. Regulamenta a lei nº. 8.918, de 4 de junho de 1994, que dispõe a padronização, a classificação, o registro, a inspeção e a fiscalização da produção e do comércio de bebidas.** Disponível em: <http://www.agricultura.gov.br/assuntos/vigilancia-agropecuaria/ivegetal/bebidas-arquivos/decreto-no-6-871-de-4-de-junho-de-2009.doc/view>. Acesso em: 22 de maio de 2018.

BRASIL. **Manual de Procedimentos para Laboratórios** - Área: Físico-Química e Microbiologia de Bebidas e Vinagres. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. 2017. Disponível em: <http://www.agricultura.gov.br/assuntos/laboratorios/legislacoes-e-metodos/arquivos-metodos-da-area-bev-iqa/ManualdeProcedimentosBebidaseVinagresVersofinal14.02.17.pdf>. Acesso em: 22 de maio de 2018.

CAVALCANTI, F. A. **Bidestilação em alambiques contendo dispositivos de prata e cobre e sua influência na qualidade da cachaça.** Dissertação (Mestrado Nutrição, Ciência de Alimentos) - Universidade Estadual Paulista, 2009.

DUARTE, C. M. **Avaliação da influência de enzimas na produção e composição química e físico-química da aguardente de mandioca.** Curso Química Industrial. Universidade Federal do Maranhão - UFMA - São Luís - MA, 2017.

ESTEVANIM, Mayanna. **A cachaça como produto da cultura maranhense.** Revista Cambiassu. Publicação Científica do Departamento de Comunicação Social da Universidade Federal do Maranhão - UFMA - ISSN 0102-3853 São Luís - MA, Ano XVIII, Nº 4 - Janeiro a dezembro de 2008; 158.

FRANÇA, N.; SÁ, O. R.; FIORINI, J. E. Avaliação da qualidade da cachaça artesanal produzidas no município de Passos (MG). **Ciência et Praxis**. v. 4, n.7, p 47-49, jun. 2011.

INMETRO. **Material de referência certificado (MRC) de cachaça – contaminantes orgânicos (butanol, 2-butanol, isobutanol, metanol e propanol). 8653** . De 24. maio.2012.Disponível em: www.inmetro.gov.br/metcientifica/MRC/8653_cachaca.pdf. Acesso em: 02.maio.2018

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. **Normas analíticas, métodos químicos e físicos para análises de alimentos.** 4ª ed. 1ª ed. Digital, São Paulo, 2008. 1020p.

_____. **Instrução Normativa nº 13, de 29 de junho de 2005. Regulamento Técnico para Fixação dos Padrões de Identidade e Qualidade para Aguardente de Cana e para Cachaça.** Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil. Poder Executivo, Brasília, DF, 29 jun. 2005.

_____. **Instrução Normativa nº 15, de 11 de março de 2011.Estabelece na forma anexo, do Decreto nº 6.871, de 4 de junho de 2009, a complementação dos padrões de identidade e qualidade para as seguintes bebidas alcoólicas destiladas, comercializadas em todo o território nacional.** Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil. Poder Executivo, Brasília, DF, 11 mar.2011.

_____. **Instrução Normativa nº 20, de 15 de maio de 2008. Altera o item 9.4 da Instrução Normativa nº 13, de 29 de junho de 2005.** Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil. Poder Executivo, Brasília, DF, 16 mai. 2007.

LABANCA, R. A.; GLORIA, M. B. A.; GOUVEIA, V. J. P.; AFONSO, R.J. C. F. Determinação dos teores de cobre e grau alcoólico em aguardentes de cana produzidas no estado de Minas Gerais. **Química Nova**, São Paulo, v. 29, n. 5, p. 1110-1113, set/out. 2006.

LIMA, A. K. S.; NOBREGA, I. C. C. Avaliação de parâmetros de qualidade em aguardentes de cana produzidas no Estado da Paraíba. **Boletim CEPPA**, v. 22, n. 1, p. 79-103, 2004.

MAPA DA CACHAÇA. **Qual a diferença entre cachaça e aguardente?** Disponível em: <<http://mapadacachaca.com.br/blog/qual-a-diferenca-entre-cachaca-e-aguardente/>>. Acesso em: 22 de jun. 2018.

MARTINS, V. M. C. **Caracterização de aguardentes artesanais de cana-de-açúcar produzidas nas regiões de Alpercatas e Sertão maranhense quanto aos componentes secundários, contaminantes orgânicos e inorgânicos.** Monografia, UFMA. São Luís, 2015.

MARINHO, A. V.; RODRIGUES, J. P. M.; SIQUEIRA, M. I. D. **Avaliação da acidez volátil, teor alcoólico e de cobre em cachaças artesanais.** Estudos, Goiânia, v. 36, n. 1/2, p. 785-787, 2009.

MIRANDA, M. B.; MARTINS, N. G. S.; BELLUCO, A. E. S.; HORII, J.; ALCARDE, A. R. Perfil físico-químico de aguardente durante envelhecimento em tonéis de carvalho. **Food Science and Technology**, Campinas, v. 28, p. 84-89, 2008.

NASCIMENTO, R. F.; CARDOSO, D. R.; LIMA NETO, B. S.; FRANCO, D.W. Influência do material do alambique na composição química das aguardentes de cana-de-açúcar. **Química Nova**, Araraquara, v. 21, n. 6, p. 735- 39, jan. 1998.

PONCE, M. J. S. G. **Determinação cinética de cianeto livre pelo monitoramento espectrofotométrico da reação de o-dinitrobenzeno com p-nitrobenzaldeído.** Campinas, 2004, 109 p. Tese (Doutor em Ciências), Universidade Estadual de Campinas (Unicamp).

SIEBALD, H. G. L.; CANUTO, M. H.; LIMA, G. M.; SILVA, J. B. B. Alguns aspectos toxicológicos da cachaça. **Informe Agropecuário**, v.30, p. 55, 2009.

SILVA, M. V.; DIAS, F. M.; ALEXANDRINO, D. M.; OLIVEIRA, J. B.; BOTÊLHO, P. S. Caracterização físico-química de aguardentes artesanais de cana de açúcar produzidas na região Sudoeste da Bahia. **Revista Brasileira de. Produtos Agroindustriais**, Campina Grande, v.14, n.2, p.197-202, 2012.

VENTURINI FILHO, G.; NOGUEIRA. A. M. P. **Aguardente e Cachaça.** Botucatu Faculdades de Ciências agrônômicas, 2013. 72 Pág. Disponível em: www.fca.unesp.br. Acesso em: 04 de maio de 2018.

VILELA, F. J.; CARDOSO, M. G.; MASSON, J.; dos ANJOS, J. P.; Determinação das composições físico-química de cachaças do sul de Minas Gerais e suas misturas. **Ciênc. Agrotec. Lavras**, v. 31, n.4, p.1089-1094, jul/ago. 2007.

VOLPE, T. C. **Avaliação das características físico-químicas da cachaça industrial e artesanal comercializadas no centro norte paranaense.** 2013. 92f. Trabalho de Conclusão de Curso. (Engenharia de Alimentos), Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Campo Mourão, 2013.

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

Aprendizagem 1, 2, 3, 4, 6, 7, 10, 12, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 22, 23, 24, 25, 27, 28, 30, 33, 35, 41, 42, 44, 45, 47, 63

Associações 81, 84, 88, 89, 94

Atcc8096 190

Atividade lúdica 11, 12, 22, 47

Avaliação da linearidade 190

B

Bioatividade 173, 174, 175, 177, 180, 182, 185

Biocompósito 140, 143, 146, 147, 149

C

Carboidratos 35, 36, 37, 38, 41, 42, 43, 183, 257

Celulases 113, 114, 115, 116, 120, 121, 122

Chalconas 100, 101, 106, 107, 108, 110

Compósitos poliméricos 151, 152, 153, 162

Copolímero enxertado 81, 93

D

Diagnostico 60

Dihidropirimidinonas 100, 102, 103, 106, 107, 108

E

Ensino de química 1, 2, 7, 11, 14, 16, 17, 20, 22, 23, 25, 27, 28, 30, 33, 34, 35, 37, 38, 42, 44, 46, 47, 79, 255

Essential oil 190, 198, 199, 236

Estudo reo-cinético 151, 163

Eugenia astringens Cambess 189, 190, 191, 292

Extração de enzimas 113, 116, 117

F

Fermentação em estado sólido 113, 115, 116, 122

Fluorescência 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 89, 92, 176

Fosfonatos 166, 167, 168, 169, 170

G

Gc-ms 190, 199

H

Hibridização molecular 100, 104, 106, 108

Híbridos 100, 104, 105, 108, 110

Hidroxiapatita 140, 141, 142, 143, 144, 145, 146, 147, 148, 149, 150

Homocedasticidade 190, 191, 192, 194

I

Indicador ácido-base 48, 51, 53, 58

Iniciadores catalíticos 166, 167, 168, 170

J

Jogo 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 18, 20, 21, 22, 23, 24, 25

Jogos didáticos 1, 2, 3, 6, 16, 18, 23

L

Laboratório 11, 60, 61, 62, 63, 64, 65, 66, 67, 68, 69, 70, 78, 81, 108, 140, 189, 198, 201, 243, 251, 255, 256, 260, 281, 289

Leitores 72, 73, 74, 75, 76

Leitura 8, 17, 72, 73, 74, 75, 76, 77, 78, 79, 80, 270

Licenciatura 4, 35, 72, 73, 74, 76, 78, 79, 270, 272, 273, 275, 276, 289

Lúdico 2, 3, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 23, 24, 25, 34, 44

M

Massa molar 46, 47, 83, 88, 89, 90, 93, 128, 176, 203

Matéria orgânica 172, 173, 174, 175, 176, 178, 179, 185, 186, 187, 245

Modelo atômico de bohr 28, 29

P

Papel indicador 48, 51, 52, 53, 57, 58

Poliâmidas 166

Prática experimental 27, 28, 33, 35, 38

Processamento 66, 151, 153, 155, 162, 163, 164, 167, 201, 202, 206, 207, 258, 259, 263, 264, 265

Produtos químicos 60, 61, 62, 63, 64, 65, 66, 67, 68, 69, 70

Q

Química dos alimentos 35, 36, 43

Quitosana 86, 90, 122, 123, 124, 125, 126, 127, 128, 129, 130, 131, 132, 133, 134, 136, 137, 138, 139, 140, 141, 142, 143, 144, 145, 146, 147, 148, 149, 219, 220, 221, 222, 223, 224, 225

R

Repolho roxo 48, 50, 51, 52, 53, 54, 55, 56, 57, 58, 59

Resíduos do cacau 113

S

Staphylococcus aureus 189, 190, 191, 192, 193, 199

Substâncias húmicas 172, 173, 174, 175, 176, 177, 178, 180, 181, 182, 184, 185, 186, 187

T

Tabela periódica 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 11, 12

Termorresponsivo 81, 84, 93, 94

Teste citotóxico 190, 193, 197

Trichoderma 113, 114, 115, 122

