

Atividades de Ensino e de Pesquisa em Química

3

Atena
Editora

Ano 2020

Jéssica Verger Nardeli
(Organizadora)



Atividades de Ensino e de Pesquisa em Química

3

Atena
Editora

Ano 2020

Jéssica Verger Nardeli
(Organizadora)



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: Natália Sandrini de Azevedo

Edição de Arte: Luiza Batista

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

Profª Drª Angeli Rose do Nascimento – Universidade Federal do Estado do Rio de Janeiro

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

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

Prof. Dr. Gustavo Henrique Cepolini Ferreira – Universidade Estadual de Montes Claros

Profª Drª Ivone Goulart Lopes – Istituto Internazionele delle Figlie de 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

Prof. Dr. Luis Ricardo Fernando da Costa – Universidade Estadual de Montes Claros

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
Prof. Dr. Cleberton Correia Santos – Universidade Federal da Grande Dourados
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
Profª Drª Eysler Gonçalves Maia Brasil – Universidade da Integração Internacional da Lusofonia Afro-Brasileira
Prof. Dr. Ferlando Lima Santos – Universidade Federal do Recôncavo da Bahia
Prof. Dr. Fernando José Guedes da Silva Júnior – Universidade Federal do Piauí
Profª Drª Gabriela Vieira do Amaral – Universidade de Vassouras
Prof. Dr. Gianfábio Pimentel Franco – Universidade Federal de Santa Maria
Profª Drª Iara Lúcia Tescarollo – Universidade São Francisco
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
Prof. Dr. Luís Paulo Souza e Souza – Universidade Federal do Amazonas
Profª Drª Magnólia de Araújo Campos – Universidade Federal de Campina Grande
Prof. Dr. Marcus Fernando da Silva Praxedes – Universidade Federal do Recôncavo da Bahia
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 Renata Mendes de Freitas – Universidade Federal de Juiz de Fora
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
Prof^a Dr^a 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^a Dr^a Luciana do Nascimento Mendes – Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Norte
Prof. Dr. Marcelo Marques – Universidade Estadual de Maringá
Prof^a Dr^a Neiva Maria de Almeida – Universidade Federal da Paraíba
Prof^a Dr^a Natiéli Piovesan – Instituto Federal do Rio Grande do Norte
Prof. Dr. Takeshy Tachizawa – Faculdade de Campo Limpo Paulista

Conselho Técnico Científico

Prof. Me. Abrãao Carvalho Nogueira – Universidade Federal do Espírito Santo
Prof. Me. Adalberto Zorzo – Centro Estadual de Educação Tecnológica Paula Souza
Prof. Me. Adalto Moreira Braz – Universidade Federal de Goiás
Prof. Dr. Adaylson Wagner Sousa de Vasconcelos – Ordem dos Advogados do Brasil/Seccional Paraíba
Prof. Me. André Flávio Gonçalves Silva – Universidade Federal do Maranhão
Prof^a Dr^a Andreza Lopes – Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento Acadêmico
Prof^a Dr^a Andrezza Miguel da Silva – Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia
Prof. Dr. Antonio Hot Pereira de Faria – Polícia Militar de Minas Gerais
Prof^a Ma. Bianca Camargo Martins – UniCesumar
Prof^a Ma. Carolina Shimomura Nanya – Universidade Federal de São Carlos
Prof. Me. Carlos Antônio dos Santos – Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro
Prof. Ma. Cláudia de Araújo Marques – Faculdade de Música do Espírito Santo
Prof^a Dr^a Cláudia Taís Siqueira Cagliari – Centro Universitário Dinâmica das Cataratas
Prof. Me. Daniel da Silva Miranda – Universidade Federal do Pará
Prof^a Ma. Daniela da Silva Rodrigues – Universidade de Brasília
Prof^a Ma. Dayane de Melo Barros – Universidade Federal de Pernambuco
Prof. Me. Douglas Santos Mezacas – Universidade Estadual de Goiás
Prof. Dr. Edwaldo Costa – Marinha do Brasil
Prof. Me. Eduardo Gomes de Oliveira – Faculdades Unificadas Doctum de Cataguases
Prof. Me. Eliel Constantino da Silva – Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita
Prof. Me. Euvaldo de Sousa Costa Junior – Prefeitura Municipal de São João do Piauí
Prof^a Ma. Fabiana Coelho Couto Rocha Corrêa – Centro Universitário Estácio Juiz de Fora
Prof. Dr. Fabiano Lemos Pereira – Prefeitura Municipal de Macaé
Prof. Me. Felipe da Costa Negrão – Universidade Federal do Amazonas
Prof^a Dr^a Germana Ponce de Leon Ramírez – Centro Universitário Adventista de São Paulo
Prof. Me. Gevair Campos – Instituto Mineiro de Agropecuária
Prof. Dr. Guilherme Renato Gomes – Universidade Norte do Paraná
Prof. Me. Gustavo Krahl – Universidade do Oeste de Santa Catarina
Prof. Me. Helton Rangel Coutinho Junior – Tribunal de Justiça do Estado do Rio de Janeiro
Prof^a Ma. Jaqueline Oliveira Rezende – Universidade Federal de Uberlândia
Prof. Me. Javier Antonio Albornoz – University of Miami and Miami Dade College
Prof^a Ma. Jéssica Verger Nardeli – Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho
Prof. Me. Jhonatan da Silva Lima – Universidade Federal do Pará
Prof. Me. José Luiz Leonardo de Araujo Pimenta – Instituto Nacional de Investigación Agropecuaria Uruguay
Prof. Me. José Messias Ribeiro Júnior – Instituto Federal de Educação Tecnológica de Pernambuco

Profª Ma. Juliana Thaisa Rodrigues Pacheco – Universidade Estadual de Ponta Grossa
Profª Drª Kamilly Souza do Vale – Núcleo de Pesquisas Fenomenológicas/UFPA
Profª Drª Karina de Araújo Dias – Prefeitura Municipal de Florianópolis
Prof. Dr. Lázaro Castro Silva Nascimento – Laboratório de Fenomenologia & Subjetividade/UFPR
Prof. Me. Leonardo Tullio – Universidade Estadual de Ponta Grossa
Profª Ma. Lilian Coelho de Freitas – Instituto Federal do Pará
Profª Ma. Liliani Aparecida Sereno Fontes de Medeiros – Consórcio CEDERJ
Profª Drª Lívia do Carmo Silva – Universidade Federal de Goiás
Prof. Me. Lucio Marques Vieira Souza – Secretaria de Estado da Educação, do Esporte e da Cultura de Sergipe
Prof. Me. Luis Henrique Almeida Castro – Universidade Federal da Grande Dourados
Prof. Dr. Luan Vinicius Bernardelli – Universidade Estadual do Paraná
Prof. Dr. Michel da Costa – Universidade Metropolitana de Santos
Prof. Dr. Marcelo Máximo Purificação – Fundação Integrada Municipal de Ensino Superior
Prof. Me. Marcos Aurelio Alves e Silva – Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de São Paulo
Profª Ma. Marileila Marques Toledo – Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri
Prof. Me. Ricardo Sérgio da Silva – Universidade Federal de Pernambuco
Prof. Me. Rafael Henrique Silva – Hospital Universitário da Universidade Federal da Grande Dourados
Profª Ma. Renata Luciane Polsaque Young Blood – UniSecal
Profª Ma. Solange Aparecida de Souza Monteiro – Instituto Federal de São Paulo
Prof. Me. Tallys Newton Fernandes de Matos – Faculdade Regional Jaguaribana
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 3 [recurso eletrônico] / Organizadora Jéssica Verger Nardeli. – Ponta Grossa, PR: Atena, 2020. Formato: PDF Requisitos de sistema: Adobe Acrobat Reader. Modo de acesso: World Wide Web. Inclui bibliografia ISBN 978-65-5706-102-2 DOI 10.22533/at.ed.022202206 1. Química – Pesquisa – Brasil. I. Nardeli, Jéssica Verger. CDD 540
Elaborado por Maurício Amormino Júnior – CRB6/2422	

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

APRESENTAÇÃO

A coleção “Atividades de Ensino e de Pesquisa em Química” é uma obra que tem um conjunto fundamental de conhecimentos direcionados a industriais, pesquisadores, engenheiros, técnicos, acadêmicos e, é claro, estudantes. A coleção abordará de forma categorizada pesquisas que transitam nos vários caminhos da química de forma aplicada, inovadora, contextualizada e didática objetivando a divulgação científica por meio de trabalhos com diferentes funcionalidades que compõem seus capítulos.

O objetivo central foi apresentar de forma categorizada e clara estudos relacionados ao desenvolvimento de protótipo de baixo custo, análise do perfil químico de extratos, degradação de resinas, quantificação de flavonoides, estudo de substâncias antioxidantes e avaliação do grau de contaminação das águas. Em todos esses trabalhos a linha condutora foi o aspecto relacionado ao desenvolvimento, otimização e aplicação, entre outras abordagens importantes na área de química, ensino e engenharia química. Atividades de Ensino e de Pesquisa em Química 3 tem sido um fator importante para a contribuição em diferentes áreas de ensino e pesquisa.

Temas diversos e interessantes são, deste modo, discutidos aqui com a proposta de fundamentar o conhecimento de acadêmicos, mestres e todos aqueles que de alguma forma se interessam pela área de química. Possuir um material que demonstre evolução de diferentes metodologias, abordagens, aplicações de processos, caracterização substanciais é muito relevante, assim como abordar temas atuais e de interesse tanto no meio acadêmico como social.

Portanto, esta obra é oportuna e visa fornecer uma infinidade de estudos fundamentados nos resultados experimentais obtidos pelos diversos pesquisadores, professores e acadêmicos que desenvolveram seus trabalhos que aqui serão apresentados de maneira concisa e didática.

Jéssica Verger Nardeli

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1	1
DESENVOLVIMENTO DE PROTÓTIPO DE BAIXO CUSTO PARA MEDIDA DE ÂNGULO DE CONTATO Samanta Costa Machado Silva Jorge Amim Júnior Ana Lucia Shiguihara DOI 10.22533/at.ed.0222022061	
CAPÍTULO 2	9
MONITORING AGEING OF RESOL TYPE PHENOLIC RESIN BY IMPEDANCE SPECTROSCOPY Anderson Ferreira Luiz Claudio Pardini DOI 10.22533/at.ed.0222022062	
CAPÍTULO 3	17
ANÁLISE DO PERFIL QUÍMICO DOS EXTRATOS DAS PARTES AÉREAS DE <i>Peperomia pellucida</i> Gabriela Barbosa dos Santos Manolo Cleiton Costa de Freitas Ana Carolina Gomes de Albuquerque de Freitas Leandro Marques Correia Eduardo Antonio Abreu Pinheiro Anderson de Santana Botelho Wandson Braamcamp de Souza Pinheiro DOI 10.22533/at.ed.0222022063	
CAPÍTULO 4	33
ESTUDO DA DEGRADAÇÃO CONTROLADA DE RESINAS USADAS COMO VERNIZES EM OBRAS DE ARTE: A BUSCA POR INIBIDORES DE FOTOOXIDAÇÃO COM MECANISMO DUAL Luisa Malizia Alves Daniel Pais Pires Vieira Daniel Lima Marques de Aguiar DOI 10.22533/at.ed.0222022064	
CAPÍTULO 5	45
TRATAMENTO QUÍMICO NA RECUPERAÇÃO DE MERCÚRIO PRESENTES EM LÂMPADAS FLUORESCENTES Cesar Tatari Marcio Callejon Maldonato Douglas Cunha Siva DOI 10.22533/at.ed.0222022065	
CAPÍTULO 6	50
QUANTIFICAÇÃO DOS COMPOSTOS FENÓLICOS, FLAVONOIDES E ATIVIDADE ANTIOXIDANTE EM MEL DE <i>Melipona subnitida</i> D. Maria da Conceição Tavares Cavalcanti Liberato Paulo Roberto Santos de Lima Glemilson Moita de Aguiar Ítalo Ramon Rocha Muniz Renata Almeida Farias Joaquim Rodrigues de Vasconcelos Neto Luziane Rocha da Silva Vanessa Cristina Silva Vasconcelos	

DOI 10.22533/at.ed.0222022066

CAPÍTULO 7 55

O USO DA ACETIL-L-CARTININA (LAC) NO DIAGNÓSTICO E TRATAMENTO DA DEPRESSÃO

Danielle Cristina Gomes
Ascalazan Julio Bartles Marcondes
Beatriz Stefany dos Santos

DOI 10.22533/at.ed.0222022067

CAPÍTULO 8 58

PLANTAS MEDICINAIS COM EFEITOS ANTITUSSÍGENOS E EXPECTORANTES COMO FONTE DE TRATAMENTO RESPIRATÓRIO: UMA REVISÃO

Valdiléia Teixeira Uchôa
Deydiellen Gomes de Sousa
Patrícia e Silva Alves
Gilmânia Francisca Sousa Carvalho
Herbert Gonzaga Sousa
Antônio Rodrigues da Silva Neto
João Paulo Rodrigues da Silva
Katianne Soares Lopes
Maria Lanna Souza da Silva
Maria de Sousa Santos Bezerra
Renata da Silva Carneiro
Tatiana de Oliveira Lopes

DOI 10.22533/at.ed.0222022068

CAPÍTULO 9 71

ESTUDO DA CAPACIDADE DE REMOÇÃO DO IBUPROFENO UTILIZANDO A CELULOSE

Matheus Londero da Costa
Joana Bratz Lourenço
William Leonardo da Silva

DOI 10.22533/at.ed.0222022069

CAPÍTULO 10 77

DETERMINAÇÃO ESPECTROFOTOMÉTRICAS DE COMPOSTOS COM ATIVIDADE ANTIOXIDANTE EM AMOSTRAS DE CHÁS

Miguel Oliveira Silva Santos
Débora de Andrade Santana
Hebert Matos Miranda
Samantha de Souza Cunha
Valesca Juliana Silveira Ferreira Nunes

DOI 10.22533/at.ed.02220220610

CAPÍTULO 11 87

CONTEÚDO FENÓLICO E ATIVIDADE ANTIOXIDANTE DE FARINHA INTEGRAL DE AMARANTO

Bárbara Elizabeth Alves de Magalhães
Walter Nei Lopes dos Santos

DOI 10.22533/at.ed.02220220611

CAPÍTULO 12 95

AValiação DO GRAU DE CONTAMINAÇÃO POR METAIS TÓXICOS E A DETERMINAÇÃO QUALIDADE DAS ÁGUAS DA LAGOA IMARUÍ DO COMPLEXO LAGUNAR

Jair Juarez João
Cintia Souza da Silva

CAPÍTULO 13	109
AVALIAÇÃO DA DEGRADAÇÃO DA AZITROMICINA USANDO REATOR COM RADIAÇÃO ULTRAVIOLETA	
Rosecler Ribeiro Franzon	
Sabrina Grando Cordeiro	
Ani Caroline Weber	
Bruna Costa	
Gabriela Vettorello	
Bárbara Parraga da Silva	
Aline Botassoli Dalcorso	
Eduardo Miranda Ethur	
Lucélia Hoehne	
DOI 10.22533/at.ed.02220220613	
CAPÍTULO 14	118
DESENVOLVIMENTO DE UM MODELO ANALÍTICO PARA PREVISÃO DA CAPACIDADE DE ABSORÇÃO DE ENERGIA DE IMPACTO EM COMPÓSITOS TERMOPLÁSTICOS COMMINGLED REFORÇADOS COM FIBRA DE CARBONO	
Ricardo Mello Di Benedetto	
Edson Cocchieri Botelho	
Antonio Carlos Ancelotti Junior	
Edric João Gomes Putini	
DOI 10.22533/at.ed.02220220614	
CAPÍTULO 15	126
ANÁLISE QUANTITATIVA DE CIANETO EM AMOSTRAS DE MANDIOCA	
Igor Feijão Cardoso	
Paulo Sérgio Taube Júnior	
Júlio César Amaral Cardoso	
Sorrel Godinho Barbosa de Souza	
Márcia Mourão Ramos Azevedo	
Emerson Cristi de Barros	
José Augusto Amorim Silva do Sacramento	
Anna Beatriz Farias dos Santos	
Thalia Nascimento Figueira	
Gabriela Polato Pereira	
DOI 10.22533/at.ed.02220220615	
SOBRE A ORGANIZADORA	138
ÍNDICE REMISSIVO	139

DESENVOLVIMENTO DE PROTÓTIPO DE BAIXO CUSTO PARA MEDIDA DE ÂNGULO DE CONTATO

Data de aceite: 01/06/2020

Data de Submissão: 25/05/2020

Samanta Costa Machado Silva

Universidade Federal do Rio de Janeiro-Campus
Macaé, Laboratório de Materiais Poliméricos e
Eletroquímica.

Macaé-Rio de Janeiro

Currículo Lattes: <http://lattes.cnpq.br/6702442488556540>

Jorge Amim Júnior

Universidade Federal do Rio de Janeiro-Campus
Macaé, Laboratório de Materiais Poliméricos e
Eletroquímica.

Macaé-Rio de Janeiro

Currículo Lattes: <http://lattes.cnpq.br/1367177135743573>

Ana Lucia Shiguihara

Universidade Federal do Rio de Janeiro-Campus
Macaé, Laboratório de Materiais Poliméricos e
Eletroquímica.

Macaé-Rio de Janeiro

Currículo Lattes: <http://lattes.cnpq.br/1875074247666834>

RESUMO: Neste trabalho, um protótipo de baixo custo para medida de ângulo de contato foi desenvolvido para ser utilizado em atividades experimentais no ambiente escolar.

Os valores de ângulo de contato para três tipos de superfícies (quartzo, vidro e teflon) foram avaliados. Os resultados obtidos foram satisfatórios para o equipamento proposto neste trabalho. Portanto, o protótipo desenvolvido pode ser utilizado por professores para ensinar conceitos de química tais como interações intermoleculares, molhabilidade e de química de superfície.

PALAVRAS-CHAVE: ângulo de contato, superfície, molhabilidade.

DEVELOPMENT OF LOW COST PROTOTYPE FOR CONTACT ANGLE MEASUREMENT

ABSTRACT: In this work, a low cost prototype for contact angle measurement was developed to be used in experimental activities in the school environment. The contact angle values for three types of surface (quartz, glass and teflon) were evaluated. The obtained results were satisfactory. Therefore, the developed prototype can be used by teachers to instruct chemical concepts such as intermolecular interactions, wettability and surface chemistry.

KEYWORDS: contact angle, surface, wettability.

1 | INTRODUÇÃO

A utilização do método de experimentação em disciplinas de Química oferece uma grande contribuição no ensino aprendizagem, uma vez que possibilita uma correlação entre o conteúdo teórico e a aplicação prática. Somado a isso, estimula o aluno na construção de hipóteses diante de dúvidas e problematização do conteúdo envolvido na atividade, com consequente consolidação do tema discutido ao final da realização do experimento. Nesta perspectiva, Poletti (2001) afirma que a realização de atividades práticas faz com que o aluno aprenda e fortifique o conhecimento obtido, e Moraes e Rosito (2003) enfatizam a importância da problematização das aulas experimentais:

“É importante destacar que boas atividades experimentais se fundamentam na solução de problemas, envolvendo questões da realidade dos alunos, que possam ser submetidos a conflitos cognitivos.”

Compete então ao professor, a tarefa de proporcionar ao aluno experimentos que envolvam o seu dia a dia, como declara Gasparin (2002):

“A tarefa docente consiste em trabalhar o conteúdo científico e contrastá-lo com o cotidiano, a fim de que os alunos, ao executarem inicialmente a mesma ação do professor, através das operações mentais de analisar, comparar, explicar, generalizar, etc., apropriem-se dos conceitos científicos e neles incorporem os anteriores, transformando-os também em científicos constituindo uma nova síntese mais elaborada.”

Dessa forma, o professor, além de propiciar o conhecimento ao aluno, também é responsável pela sua transformação em um cidadão consciente e participativo dos problemas presentes na sociedade.

2 | FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA- ÂNGULO DE CONTATO

O estudo da molhabilidade dos materiais é fundamental para o desenvolvimento de materiais com aplicação em processos de flotação de minério, catálise, filmes poliméricos e materiais compósitos (ASSIS, 2010; CHAU et al., 2009; GUPTA et al., 2015; STRNAD et al., 2016; XIONG et al., 2014).

A medida de ângulo de contato é uma técnica utilizada para a caracterização de superfícies sólidas, a fim de se avaliar a molhabilidade (ADAMSON, 1990; BUTT; GRAF; KAPPL, 2003). O ângulo de contato (θ) é definido como o ângulo entre um plano tangente a uma gota de um líquido e um plano contendo a superfície onde o líquido se encontra depositado (SHAW, 1975), conforme apresentado na Figura 1.

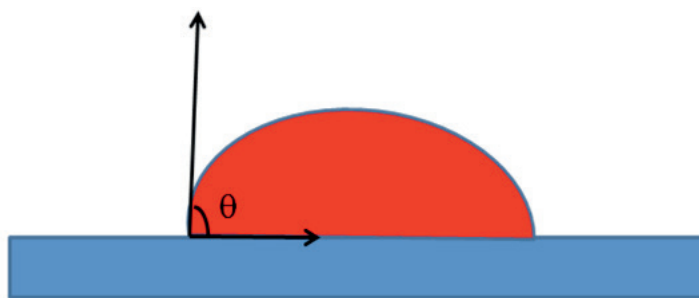


Figura 1: Definição do ângulo de contato entre uma gota líquida e superfície.

O ângulo de contato (θ) existente entre a gota de um líquido depositado sobre um substrato, com uma tensão superficial conhecida, e uma superfície sólida (substrato), depende da relação entre forças existentes, como as adesivas, que permitem com que o líquido se espalhe sobre o substrato, e as coesivas, que fazem com que a gota seja contraída a uma esfera com uma superfície mínima (SHAW, 1975). Os átomos e as moléculas do líquido apresentam a capacidade de mover-se de forma a ocupar uma posição que apresente menor energia potencial, ou seja, onde as forças atuantes estejam em equilíbrio (SILVERTEIN, 1993). Todavia, as partículas na superfície do líquido experimentam apenas forças dirigidas para dentro. Em função disso, as superfícies passam a apresentar regiões com uma maior energia, permitindo, dessa forma, que ocorra uma diferença entre as energias do material na superfície e no interior do mesmo. Essa diferença de energia existente é dita energia de superfície. De acordo com o princípio de menor energia, a natureza tende a um estado de menor energia e, em função disso, uma gota de água tende a permanecer na forma esférica, uma vez que esta forma apresenta menor área de superfície. Sendo assim, a adesão de um material sobre a superfície de um determinado substrato será melhor quanto mais favoráveis foram as interações entre as moléculas da gota e da superfície envolvida.

Dessa forma, quando $0^\circ < \theta < 90^\circ$, há o molhamento do líquido sobre a superfície, quando $\theta > 90^\circ$, o líquido não se espalha espontaneamente, portanto não ocorre o espalhamento do líquido. Quando se utiliza a água como líquido, tem-se uma superfície hidrofílica para $\theta < 90^\circ$; para $\theta > 90^\circ$, uma superfície hidrofóbica e para $\theta > 150^\circ$, superhidrofóbica (SONG e ROJAS, 2013).

Diante do contexto apresentado, o objetivo do trabalho consistiu na construção de um protótipo de baixo custo para medida do ângulo de contato de superfícies. Sua utilização será em aulas experimentais de Química que abordem a caracterização da superfície de materiais que estão presentes no cotidiano do aluno, verificando suas propriedades e aplicações.

3 | MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais

Os seguintes materiais foram utilizados para a montagem do equipamento de medida de ângulo de contato: microsseringa de cromatografia de volume 10mL da marca Hamilton, uma lanterna (Power Style), uma objetiva (Nikon), uma caixa de madeira, uma plataforma de elevação de laboratório, uma máquina fotográfica, um suporte universal para laboratório e uma garra. Para as medidas dos ângulos de contato foram utilizadas lâminas de quartzo, de vidro e teflon.

3.2 Métodos

O equipamento foi montado encaixando a lente objetiva à caixa de madeira. A caixa de madeira foi confeccionada com as seguintes dimensões: 26 cm de largura, 7,5 cm de profundidade, 27cm de altura e com uma base (pés) de 10 cm. Foi feito um orifício na caixa de madeira para o encaixe da objetiva com 6,4 cm de diâmetro de frente, 7,6 cm de diâmetro de fundo e com 9,5 cm de distância do centro do orifício à parte inferior da caixa. A plataforma de elevação ficou a uma altura de 16,5 cm para que as amostras fossem colocadas adequadamente. A caixa foi mantida a uma distância entre 50 e 60 cm da parede. Essa distância foi obtida experimentalmente regulando o foco e observando a projeção da imagem. Por fim, a lanterna foi encaixada no suporte de laboratório, de maneira que a luz incidisse sobre a amostra e a objetiva. Dessa forma, a imagem da gota foi projetada na parede.

A Figura 2 mostra como foi realizada a montagem do equipamento.

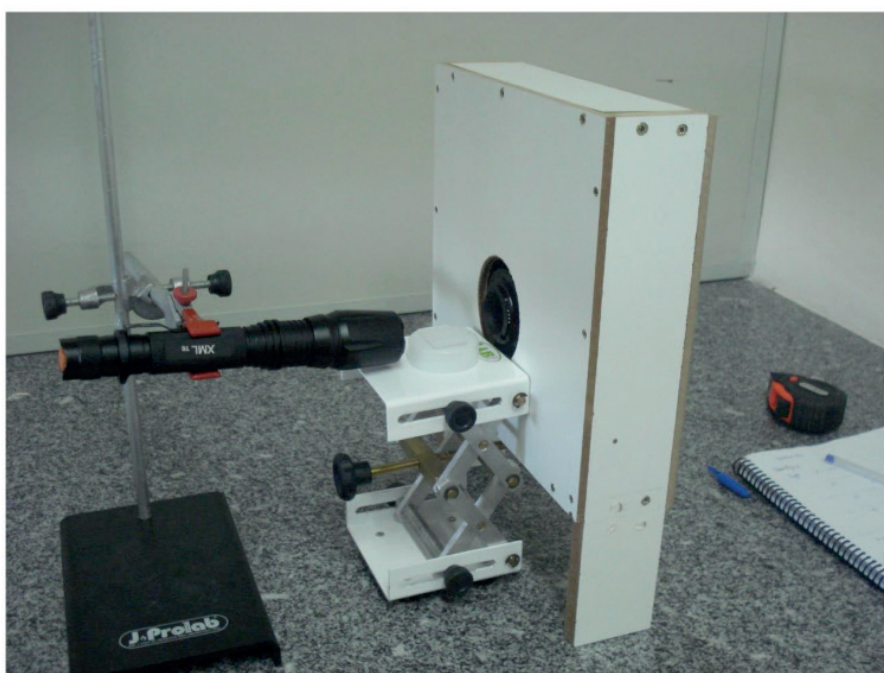


Figura 2. Montagem do equipamento para medidas de ângulo de contato.

3.3 Medidas de Ângulo de Contato

As medidas dos ângulos de contato foram realizadas através da utilização do equipamento mostrado na Figura 2. Para realizar a medida, uma gota de água com volume de 8 μL foi depositada sobre a superfície dos três tipos de materiais (lâmina de quartzo, vidro e teflon). Em seguida, as imagens das respectivas gotas de água foram coletadas com uma máquina fotográfica. As imagens foram transferidas para um computador e os valores de ângulo de contato foram obtidos através do *software* Corel Draw X6. As medidas foram feitas em triplicata.

4 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 3 mostra como é a montagem final do equipamento proposto para a medida de ângulo de contato e um exemplo de como a imagem de uma gota de água sobre uma lâmina de vidro é projetada na parede.

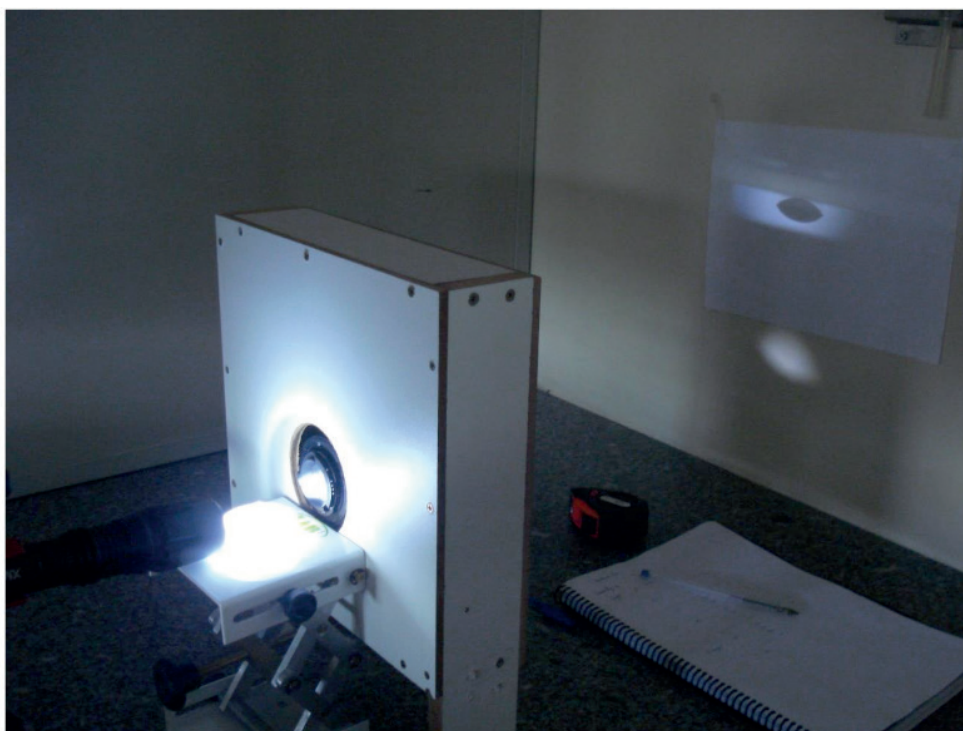


Figura 3. Projeção da gota de água para posterior determinação do ângulo de contato.

Como pode ser observado na Figura 3, foi possível identificar a formação nítida da imagem da gota de água sobre a lâmina de vidro, indicando que a montagem com os materiais utilizados neste trabalho foi satisfatória. Para verificar a reprodutibilidade na medida do ângulo de contato, foram escolhidos três diferentes tipos de superfícies, quartzo, vidro e teflon. Sendo que o quartzo e vidro são superfícies hidrofílicas, ou seja, que tem uma maior interação com a água e o teflon (politetrafluoretileno-PTFE) que é um

polímero inerte, impermeável e altamente hidrofóbico. A Figura 4 mostra as imagens das gotas de água sobre a superfície do quartzo, vidro e teflon.

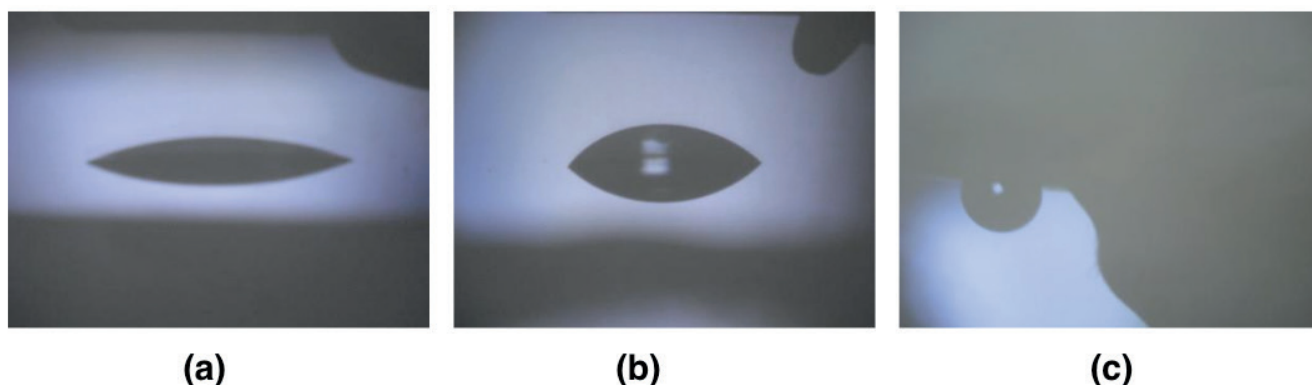


Figura 4. Imagens das gotas de água sobre as superfícies de (a) quartzo, (b) vidro e (c) teflon.

A Figura 5 mostra um exemplo de como é feito a obtenção do ângulo de contato usando a função angular do programa Core Draw X6. Após a marcação correta da linha base e da angular, o valor do ângulo de contato é obtido automaticamente.

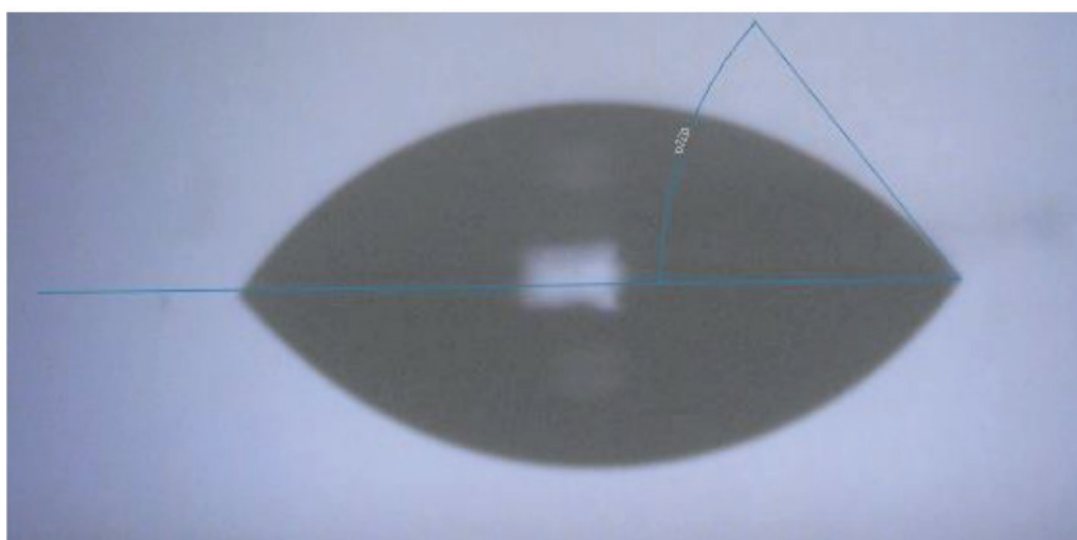


Figura 5. Exemplo de como medir o ângulo de contato usando o programa Coredraw X6 (a foto refere-se a uma gota de água sobre uma lâmina de vidro).

A Tabela 1 mostra os valores dos ângulos de contato obtidos para as superfícies do quartzo, vidro e teflon utilizando o equipamento proposto neste trabalho em comparação com os valores descritos na literatura. Como pode ser observada na Tabela 1, a maior discrepância entre os valores obtidos e os relatados na literatura aconteceu para a superfície mais hidrofóbica (teflon). Entretanto, os resultados são satisfatórios para identificar e avaliar a diferença entre uma superfície hidrofílica e hidrofóbica.

Amostra	Protótipo desenvolvido	Dados da literatura
Quartzo	$24^{\circ} \pm 1^{\circ}$	$22^{\circ} \pm 4^{\circ}$ (SUMMER et al. 2004)
Vidro	$48^{\circ} \pm 5^{\circ}$	$51,05 \pm 0,84^{\circ}$ (SKLODOWSKA et al., 1999)
Teflon	$95^{\circ} \pm 2^{\circ}$	$106,2^{\circ}$ (MARTINEZ-URRUTIA et al., 2018)

Tabela 1. Valores de ângulo de contato obtidos experimentalmente e os descritos na literatura.

5 | CONCLUSÃO

Neste trabalho foi construído um protótipo de medida de ângulo de contato com materiais que estão presentes no cotidiano e que podem ser adquiridos facilmente em lojas especializadas, com valor gasto significativamente inferior a compra de um equipamento comercial. Os experimentos de medida de ângulo de contato apresentaram resultados satisfatórios que possibilitam a utilização em um ambiente escolar. Além disso, o professor pode trabalhar com vários tópicos de Química usando este experimento, tais como química de superfície, molhabilidade e interações intermoleculares.

REFERÊNCIAS

ADAMSON, A. W., GAST, A. P., **Physical Chemistry of Surfaces**; A Wiley-Interscience Publication, 6ª Ed., N.Y, 1997.

ASSIS, O. B. G. **Alteração do caráter hidrofílico de filmes de quitosana por tratamento de plasma de HMDS**. Química Nova, v. 33, n 3, p. 603-606, 2010.

CHAU, T.T.; BRUCKARD, W.J.; KOH, P.T.L.; NGUYEN, A.V. **A review of factors that affect contact angle and implications for flotation practice**. Advances in Colloid and Interface Science v. 150, p.106–115, 2009.

GASPARIN, J. L. **Uma didática para a pedagogia histórico-crítica**. 3 ed., Campinas, SP, 2002.

GUPTA, A.; MONDAL, K.; SHARMA, A.; BHATTACHAYA, S. **Superhydrophobic Polymethylsilisesquoxane pinned one dimensional ZnO nanostructures for water remediation through photo-catalysis**. RSC Advances, v. 5, p. 45897-45907, 2015.

MARTINEZ-URRUTIA, A.; ARROIABE, P. F.; RAMIREZ, M.; MARTINEZ-AGIRRE, M.; MOUNIR BOU-ALI, M. **Contact angle measurement for LiBr aqueous solutions on different surface materials used in absorption systems**. International Journal of Refrigeration. v. 95, p. 182-188, 2018.

MORAES, R.; ROSITO, B. A. **Construtivismo e ensino de ciências: reflexões epistemológicas e metodológicas**. 2ª ed. Porto Alegre: EDIPUCRS, 2003.

POLETTI, N. **Estrutura e Funcionamento do Ensino Fundamental**. 26ª ed. São Paulo: Ática, 2001.

SHAW, D.J., **Introdução à Química de Coloides e Superfícies**; Editora Edgard Blucher/Edusp, 1ª Ed., 1975, S.P.

SILVERSTEIN, T.P., **Polarity, miscibility and surface tension of liquids**, Journal of Chemical Education, v. 70, p. 253, 1993.

SKLODOWSKA, A.; WOZNIAK, M.; MATLAKOWSKA, R. **The method of contact angle measurements and estimation of work of adhesion in bioleaching of metals** Biological Procedures Online, v.1, p.114-121, 1999.

SONG, J.; ROJAS, O. J. **Approaching super-hydrophobicity from cellulosic materials: A Review**. Nordic Pulp and Paper Research Journal v. 28(2), p.216-238, 2013.

STRNAD, G.; CHIRILA, N.; PETROVAN, C.; RUSSU, O. **Contact Angle Measurement on Medical Implant Titanium Based**. Biomaterials. Procedia Technology, v.22, p.946 – 953, 2016.

SUMMER, A. L.; MENKE, E. J.; DUBOWSKI, Y.; NEWBERG, J. T.; PENNER, R. M., HEMMINGER, J. C.; WINGEN, L. M.; BRAUERSC, T.; FINLAYSON-PITTS, B. J. **The nature of water on surfaces of laboratory systems and implications for heterogeneous chemistry in the troposphere**. Physical Chemistry Chemical Physics, v. 6, p. 604-613, 2004.

XIONG, Z.; MA, S.; FAN, L.; TANG, Z.; ZHANG, R.; NA, H.; ZHU, J. **Surface hydrophobic modification of starch with bio-based epoxy resins to fabricate high-performance polylactide composite materials**. Composites Science and Technology v. 94, p. 16–22, 2014.

MONITORING AGEING OF RESOL TYPE PHENOLIC RESIN BY IMPEDANCE SPECTROSCOPY

Data de aceite: 01/06/2020

Data de submissão: 11/05/2020

Anderson Ferreira

Instituto de Aeronáutica e Espaço do
Departamento de Ciência e Tecnologia
Aeroespacial

São José dos Campos – São Paulo
<http://lattes.cnpq.br/3901345673394058>

Luiz Claudio Pardini

Instituto Tecnológico de Aeronáutica do
Departamento de Ciência e Tecnologia
Aeroespacial

São José dos Campos – São Paulo
<http://lattes.cnpq.br/5341431436245618>

ABSTRACT: Phenolic resins are the most common matrix for carbon materials. They are available in various forms, i.e., from powder to liquid. As so, they can be processed by various means, such as autoclave molding or compression molding. As any other thermoset resin, shelf life is a key issue for processing because during curing the resulted component, in the form of a composite or bulk piece, can be prone to have undesirable pore volume that compromise properties. Many techniques can be used to monitor the advancement of

crosslink, such as, calorimetric technique (DSC), spectrometric technique (FTIR), rheometric techniques, among others. In this work, the electrical properties, in the form of impedance spectroscopy, was used. The dielectric constant, loss factor and electrical conductivity were the main parameters to be measured as a function of ageing time.

KEYWORDS: Phenolic resin, ageing, impedance spectroscopy.

1 | INTRODUCTION

Phenolic resol and novolak resins are commonly used for manufacturing of abrasive products. Resol is used as the wetting agent whilst novolak is used as a binder. Resol is a liquid resin obtained in the reaction of phenol with formaldehyde in a basic environment by using excess of formaldehyde, resol forms a mixture which might be cured at elevated temperature.

The main advantage of phenolic resins is their low price while the main disadvantage of these resins is their instability during storage. The ageing of resol results in an increase of its viscosity and resol resin with high viscosity will not cover, for instance, a fabric uniformly

(STRZEMIECKA *et al.*, 2016).

In this work, it is proposed a reliable, simple and inexpensive technique used to evaluate the ageing of resol type phenolic resin, the impedance spectroscopy technique. Besides, this technique can be used as process control and quality control tool of finished product (ALVES *et al.*, 2018; FAZZINO, REIFSNIDER e MAJUMDAR, 2009). Electrical impedance was measured, thus, dielectric constant, loss factor and electrical conductivity were the parameters calculated from the measured impedance as a function of ageing time.

2 | MATERIALS E METHODOLOGY

2.1 Materials

A liquid phenolic resin, resol type CR2830, provided by SI GroupCrios Resinas S.A. The CR2830 resol phenolic resin has a molecular weight of 194 g/mol and dynamic viscosity of 165 mPa.s at 25 °C. The gel temperature of this resin is at 120 °C. The density after curing is 1.22 g.cm⁻³.

2.2 Methodology

The electrical quantity measured by impedance spectroscopy technique is electrical impedance that can be represented by impedance module $|Z|$, as well as by rectangular coordinates, the real part of impedance (Z') and the imaginary part of impedance (Z''), these are related to each other by equations (1) to (3) (PRADHAN, CHOUDHARY e SAMANTARAY, 2008; ELIMAT *et al.*, 2010).

$$|Z|^2 = Z'^2 + Z''^2 \quad (1)$$

$$Re(Z) = Z' = |Z| \cos\phi \quad (2)$$

$$Im(Z) = Z'' = |Z| \sen\phi \quad (3)$$

Where

$\cos \phi$ = cosine of phase angle

$\sen \phi$ = sine of phase angle

The dielectric constant (ϵ_r') and loss factor (ϵ_r'') of sample were calculated from measured impedance by equations (4) to (6) (PRADHAN, CHOUDHARY e SAMANTARAY, 2008; ELIMAT *et al.*, 2010).

$$\varepsilon_r' = -\frac{Z''}{2\pi f C_0 |Z|^2} \quad (4)$$

$$\varepsilon_r'' = \frac{Z'}{2\pi f C_0 |Z|^2} \quad (5)$$

$$C_0 = \varepsilon_0 \frac{A}{d} \quad (6)$$

Where:

C_0 is the geometric capacitance of empty sample holder, F;

ε_0 is the vacuum permittivity ($8.85 \cdot 10^{-12}$ F/m);

A is the sample area in contact with guarded electrode, m²;

d is the thickness of sample (distance between guarded and unguarded electrodes), m;

f is the frequency of applied AC electric field, Hz.

The electrical conductivity (σ) as a function of frequency of the applied AC electrical field is determined by using the equation (7) (PRADHAN, CHOUDHARY e SAMANTARAY, 2008; ELIMAT *et al.*, 2010).

$$\sigma = 2\pi f \varepsilon_0 \varepsilon_r'' \quad (7)$$

In order to measure impedance as a function of ageing time, it was constructed a sample holder formed by two printed circuit boards with welded terminals to form the guard, guarded and unguarded electrodes, figure 1 shows the two printed circuit boards and the electrodes with terminals. The size of each printed circuit board is 100 x 100 mm, dimension of guarded electrode is 49.5 x 60 mm and the insulation space between guarded and guard electrode is 4 mm, welded terminals are 50 mm long outside sample holder.

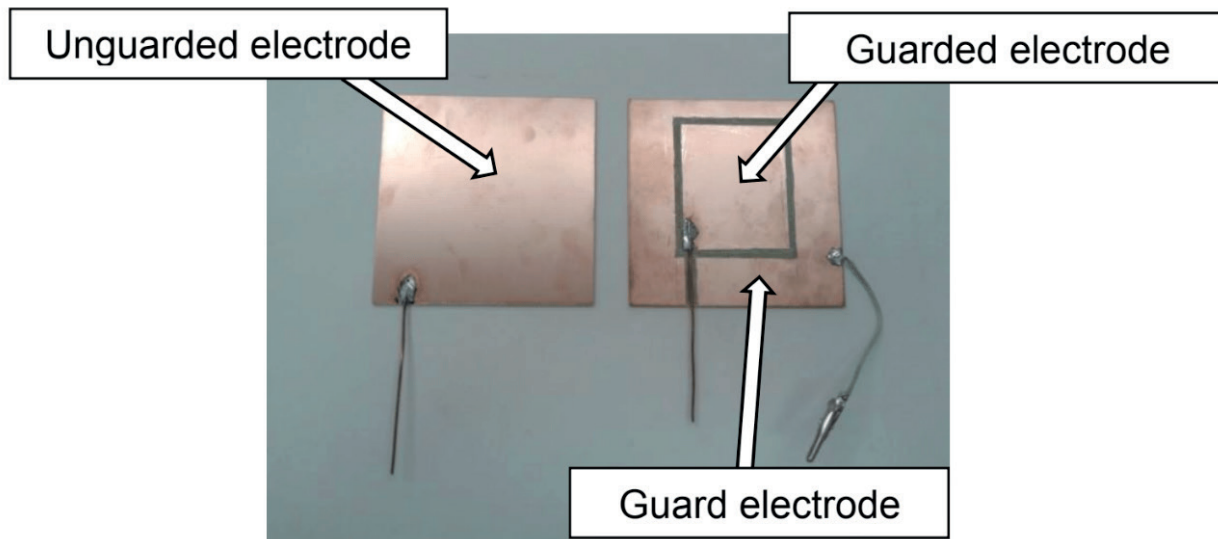


Figure 1. Sample holder formed by two printed circuit boards

As shown in figure 2, to allow the liquid resol type phenolic resin to be poured into sample holder, tacky tape was used as sealant and cork to maintain the distance between two printed circuit boards at 5 mm, which is the thickness of sample.



Figure 2. Tacky tape was used as sealant and cork as spacer

Figure 3 shows the two printed circuit boards assembled with nylon cable ties forming the sample holder, the resin was removed from freezer and spilled into the sample holder and the first impedance measurement was taken immediately, this first measure was named 0 day aged, after this first measurement the sample holder was stored at room temperature for impedance measurement at the intervals shown in figure 5 until last impedance measurement at 1320 days of ageing. Figure 3 also shows in details the sample holder installed in HP 16047C Test Fixture.



Figure 3. Sample holder with resin installed in HP 16047C Test Fixture

Figure 4 shows the final measurement setup, the HP 16047C Test Fixture with sample holder installed on the HP 4192A LF Impedance Analyzer, measurements were taken between 10 Hz and 13 MHz. In addition, a cured sample was prepared, according to manufacturer's instructions of curing, for comparison with electrical properties of aged resin.

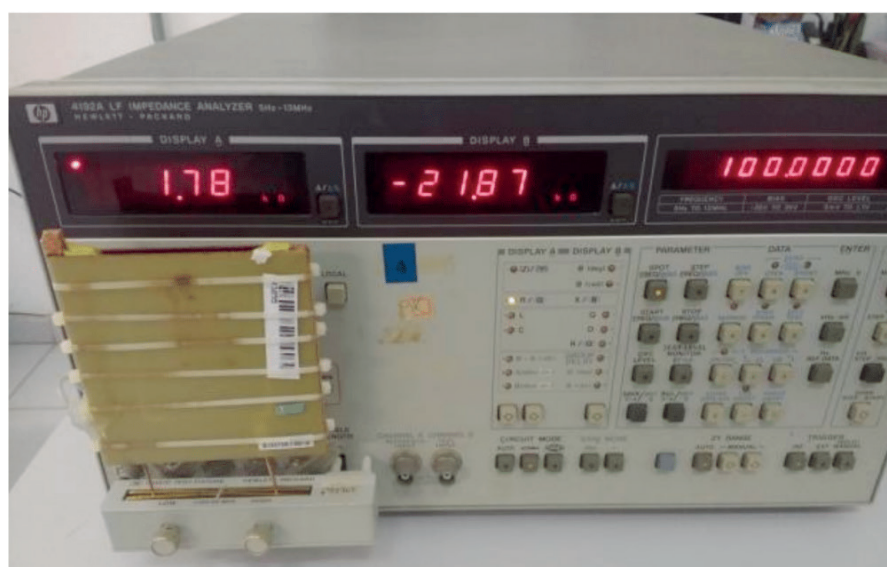


Figure 4. HP 4192A LF Impedance Analyzer with HP 16047C Test Fixture and sample holder

3 | RESULTS AND DISCUSSIONS

Figure 5 shows results for dielectric constant as a function of frequency for aged and cured samples, as shown in figure 5, increasing ageing time decreases dielectric constant values, the dielectric constant represents the induced electric dipoles in sample due to electric field (ELIMAT *et al.*, 2010; HIPPEL, 1995).

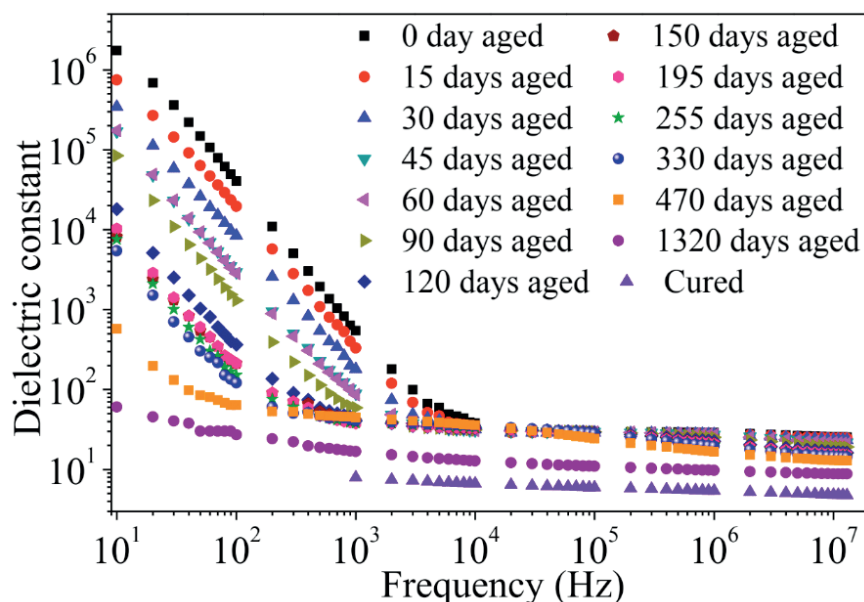


Figure 5. Dielectric constant as a function of frequency for aged and cured samples

According to Strzemiecka *et al.* (2016) the ageing of resol resin results in increase of its viscosity, thus decrease in dielectric constant can be attributed to the increase of viscosity which makes intermolecular mobility difficult due to advancement of crosslink, thus decreasing the formation of electric dipoles, in addition, dielectric constant of cured sample corroborates this postulation, dielectric constant of cured sample is in agreement with Hippel (1995).

Due to the smaller cured sample size (32.5 x 25 x 8 mm) and its insulating behavior, the impedance analyzer has no resolution for impedance measurements at frequencies below 1 kHz.

Figure 6 shows results for loss factor as a function of frequency for aged and cured samples.

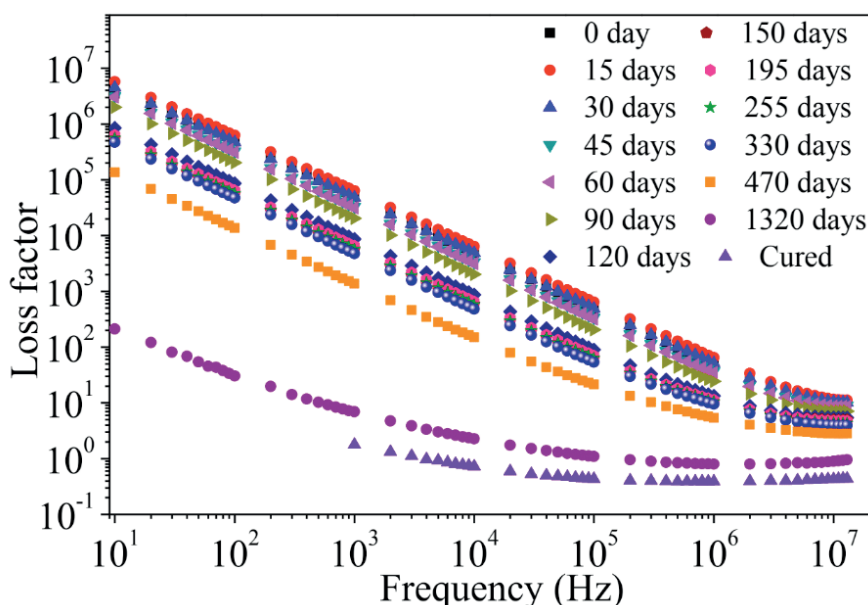


Figure 6. Loss factor as a function of frequency for aged and cured samples

As shown in figure 6, increasing ageing time decreases loss factor values, loss factor can be attributed to the sum of two dissipative factors, the Joule effect that comes from heat generated when an electric current flows through a material and the friction effect of the electric dipoles movements generated by the alternating electric field (ALVES *et al.*, 2018).

Figure 7 shows results for conductivity as a function of frequency for aged and cured samples, increasing ageing time decreases conductivity. Conductivity derives from loss factor according to equation (7), thus takes into account both dissipative effects (Joule effect and heat generated by dipolar movements). Loss factor and conductivity of cured sample are in agreement with Hippel (1995).

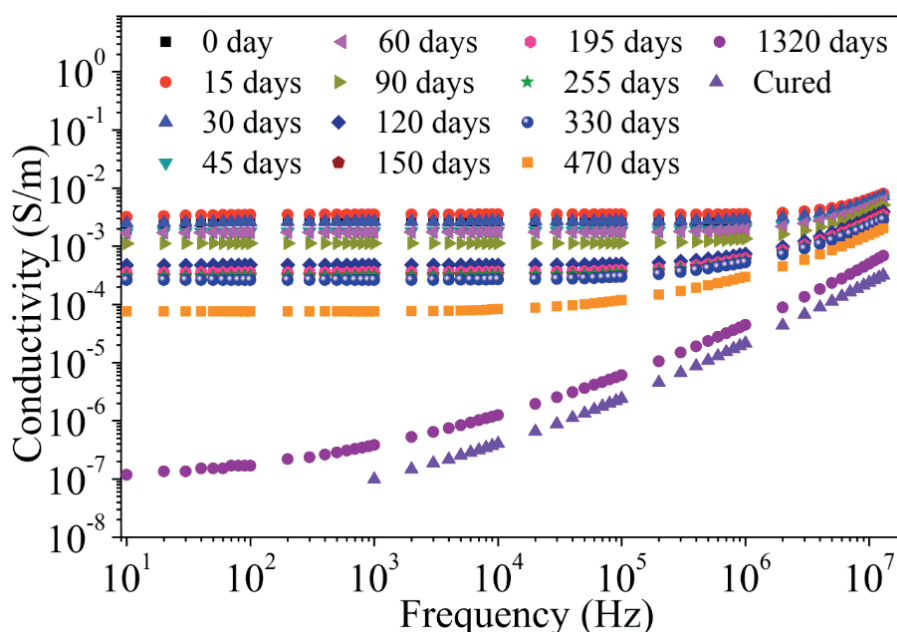


Figure 7. Conductivity as a function of frequency for aged and cured samples

Decrease of loss factor and conductivity can also be attributed to the increased viscosity of aged sample which hinders intermolecular mobility, thus decreasing the rotation of electric dipoles and movements of electric free charges that generate Joule effect.

4 | CONCLUSIONS

A resol type phenolic resin sample was stored at room temperature for ageing during 1320 days. Impedance spectroscopy technique was applied to evaluate this ageing, the behavior of electrical properties derived from this technique were in accordance with ageing which implies in advancement of crosslink and hinders intermolecular mobility, thus decreasing the induction and movements of electric dipoles and movements of electric free charges.

Impedance spectroscopy technique can be used to evaluate the ageing of resol type

phenolic resins.

REFERENCES

ALVES, S. C. N. *et al.* **Manufacturing and characterization of hybrid carbon/sic matrix composites by in situ reaction of silicon and polymeric carbon.** Mater. Res. Express, v. 5, n. 11, p. 1-8, 2018.

ELIMAT, Z. M. *et al.* **Dielectric properties of epoxy/short carbon fiber composites.** Journal of Materials Science, v. 45, n. 19, p. 5196-5203, Oct. 2010.

FAZZINO, P. D.; REIFSNIDER K. L.; MAJUMDAR, P. **Impedance spectroscopy for progressive damage analysis in woven composites.** Composites Science and Technology, v. 69, n. 11-12, p. 2008-2014, Sept. 2009.

HIPPEL, A. V. **Dielectric materials and application.** Cambridge: Technology Press of MIT, 1995.

PRADHAN, D. K.; CHOUDHARY R. N. P.; SAMANTARAY, B. K. **Studies of dielectric relaxation and ac conductivity behavior of plasticized polymer nanocomposite electrolytes.** Int. J. Electrochem. Sci., v. 3, p. 597-608, 2008.

STRZEMIECKA, B. *et al.* **Examination of the chemical changes in cured phenol-formaldehyde resins during storage.** Journal of Chromatography A, v. 1441, p. 106-115, 2016.

ANÁLISE DO PERFIL QUÍMICO DOS EXTRATOS DAS PARTES AÉREAS DE *Peperomia pellucida*

Data de aceite: 01/06/2020

Gabriela Barbosa dos Santos

Universidade Federal do Pará – UFPA, Faculdade de Ciências Naturais, Breves – Pará
<http://lattes.cnpq.br/6240410193666866>

Manolo Cleiton Costa de Freitas

Universidade Federal do Pará, Faculdade de Ciências Naturais, Breves – Pará
<http://lattes.cnpq.br/7328679372733759>

Ana Carolina Gomes de Albuquerque de Freitas

Universidade Federal do Pará, Faculdade de Ciências Naturais, Breves – Pará
<http://lattes.cnpq.br/5529257725425310>

Leandro Marques Correia

Universidade Federal do Cariri, Centro de Ciências e Tecnologia
<http://lattes.cnpq.br/7115185393957046>

Eduardo Antonio Abreu Pinheiro

Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Pará
<http://lattes.cnpq.br/4953073128131872>

Anderson de Santana Botelho

Universidade Federal do Pará, Instituto de Ciências, Exatas e Naturais
<http://lattes.cnpq.br/5095074347173171>

Wandson Braamcamp de Souza Pinheiro

Universidade Federal do Pará, Instituto de Ciências, Exatas e Naturais
<http://lattes.cnpq.br/8867866033296703>

RESUMO: As plantas medicinais são usadas pela humanidade no tratamento de várias doenças. Dentre as espécies existentes utilizadas para tal finalidade, destaca-se a espécie *Peperomia pellucida*. Dentro do gênero *Peperomia* a *P. pellucida* é uma das plantas mais estudadas devido as aplicações na medicina popular, sua ampla distribuição, produção de substâncias químicas e potencial biológico. Levando-se em consideração esses fatos, esse estudo utilizou Cromatografia em Camada Delgada de Alta Eficiência (CCDAE) para análise simultânea dos extratos das partes aéreas de *Peperomia pellucida* para verificar o perfil químico da espécie. A coleta, higienização e maceração do material botânico ocorreu no Laboratório de Ciências Naturais da Universidade Federal do Pará Campus Universitário do Marajó-Breves. Os métodos de obtenção, preparação e tratamento dos extratos, assim como a revelação das placas cromatográficas, foram realizados no Laboratório Central de Extração da UFPA Campus do Guamá. Não foi possível realizar a análise isocrática dos extratos devido a problemas de funcionamento de um dos equipamentos. Os resultados obtidos através das revelações mostraram a presença de terpenos, esteróides e compostos fenólicos nos extratos de *P. pellucida*, além de sinais que

indicam a presença de flavonóides. Na verificação da atividade antioxidante os resultados foram negativos. Isso está relacionado as condições nas quais foram realizadas a extração de *P. pellucida*, como a baixa quantidade de massa utilizada para a produção dos extratos. Portanto, estudos dessa natureza são necessários pois é importante trazer informações químicas de plantas, principalmente as do tipo medicinal, tendo em vista os efeitos terapêuticos proporcionados por esses tipos de vegetais, como é o caso de *P. pellucida*. Para além disso, essas informações são contribuições relevantes para estudos fitoquímicos dessa espécie e são dados que poderão ser usados por futuras pesquisas de caráter semelhante.

PALAVRAS-CHAVE: *Peperomia pellucida*, CCDAE, Perfil químico.

ANALYSIS OF THE CHEMICAL PROFILE OF EXTRACTS FROM AERIAL PARTS OF *Peperomia pellucida*

ABSTRACT: Medicinal plants are used by humanity in the treatment of various diseases. Among the species used for such use, select it in the species *Peperomia pellucida*. Within the *Peperomia* genus, *P. pellucida* is one of the most studied plants due to its applications in folk medicine, its wide distribution, chemical production and biological potential. Taking into account these facts, this study used High Performance Thin Layer Chromatography (CCDAE) for simultaneous analysis of extracts of the aerial parts of *Peperomia pellucida* to verify the chemical profile of the species. The collection, cleaning and maceration of botanical material took place at the Natural Sciences Laboratory of the Federal University of Pará, Marajó-Breves University Campus. The methods of obtaining, preparation and treatment of extracts, as well as the revelation of the chromatographic plates, were carried out at the Central Extraction Laboratory of UFPA Campus of Guamá. Unable to perform isocratic analysis of extracts due to malfunctioning of one of the equipment. The results obtained through the revelations shown in the presence of terpenes, steroids and phenolic compounds in the extracts of *P. pellucida*, besides signs showing the presence of flavonoids. In the verification of antioxidant activity, the results were negative. This is related to conditions under which *P. pellucida* extraction was performed, such as a low amount of mass used for extract production. Therefore, studies of this nature are necessary because chemical information of plants, especially the type of medicinal, is important, considering the therapeutic effects provided by these types of vegetables, such as *P. pellucida*. In addition, this information is important for fictional studies of this species and is data that can be used by similar research.

KEYWORDS: *Peperomia pellucida*, CCDAE, Chemical profile.

1 | INTRODUÇÃO

A utilização de plantas medicinais é considerada uma prática milenar que vem sendo repassada de uma geração a outra ao longo da história da humanidade. Que por vez esta utiliza essa prática para o alívio de dores e o combate de diversas doenças. Isso

vem sendo adotado desde o início de nossa civilização (DIGNANI, 2009), principalmente, pela população carente que utiliza as plantas medicinais devido ao baixo custo e a fácil disponibilidade.

De acordo com Souza e Sousa (2018, p. 148) “*as plantas medicinais estão sendo cada vez mais estudadas devido à necessidade e ao interesse de se obter novas descobertas terapêuticas com o intuito de prevenir e tratar patologias distintas*”. Isso se deve ao fato de as plantas medicinais produzirem através do metabolismo substâncias denominadas de metabólitos primários e secundários (MAZZEU, 2014). Os metabólitos secundários são de grande relevância, pois são substâncias que podem ser empregadas na elaboração de fitoterápicos, medicamentos derivados de plantas medicinais, sendo de grande interesse para estudos fitoquímicos e para a indústria farmacêutica.

O Brasil apresenta uma das maiores diversidades vegetais do mundo (SILVA, 2010). Dentre as regiões brasileiras que possuem grande diversidade, a região norte na sua totalidade apresenta como principal representante a Floresta Amazônica. De acordo com Mendes *et al.* (2011, p. 121) “*o ecossistema amazônico, detentor de uma das regiões de maior biodiversidade do planeta, apresenta inúmeras espécies vegetais com propriedades medicinais relatadas e outras em que seus efeitos terapêuticos são desconhecidos*”.

A espécie alvo desse trabalho possui muitas aplicações na medicina popular. Devido a isso e a outros fatores, como por exemplo sua ampla distribuição, a espécie *Peperomia pellucida* é a mais estudada dentro do gênero *Peperomia* (MORAES, 2016). A *P. pellucida* faz parte da família Piperaceae que é considerada uma das angiospermas mais antigas que estão distribuídas em regiões tropicais e subtropicais, como a América do Sul (DIGNANI, 2009). No Brasil essa família pode ser encontrada em várias regiões, tendo como principais gêneros *Piper* e *Peperomia*, com mais de mil espécies cada, ocorrendo com maior abundância na Mata Atlântica e Floresta Amazônica (SOUZA & SOUSA, 2018).

A espécie *P. pellucida* é uma planta herbácea que está presente na América do Sul, América do Norte e América Central, sendo facilmente encontrada em ambientes úmidos e sombreados (SOUZA & SOUSA, 2018). No Brasil, essa espécie encontra-se amplamente distribuída, ocorrendo desde a Amazônia até o Paraná (SILVA *et al.*, 2013). A *P. pellucida* é conhecida popularmente por várias denominações, que variam de acordo com a região brasileira. Na Amazônia, essa espécie é conhecida como erva-de-jabuti, em outras regiões é conhecida como erva-de-vidro, alfavaquinha-de-cobra, coraçãozinho ou língua-de-sapo.

Na medicina popular das comunidades da região amazônica, a *P. pellucida* é utilizada, por exemplo, no tratamento de diversas doenças como tosse, dor de garganta e arritmias cardíacas (SILVA *et al.*, 2013). Além disso, a mesma também possui aplicações populares no tratamento de hemorragia, feridas, dores abdominais, abscessos, acne, furúnculos, cólicas, problemas renais, hipertensão e colesterol (MENDES *et al.*, 2011)

A espécie possui um grande potencial para produção de fitoterápico devido aos

relatos na literatura sobre seu potencial biológico. Estudos mostram que atividades antibacteriana, antimicrobiana, anti-inflamatória, antipirética, antifúngica, antipruriginosa, diurética e analgésica, são encontradas em diferentes extratos da *P. pellucida* (MUTEE *et al.*, 2010; Silva, 2010; MENDES *et al.*, 2011; WEY *et al.*, 2011; PHONGTONGPASUK & POADANG, 2014; MOHAMAD *et al.*, 2015; SOUZA & SOUSA, 2018).

A *P. pellucida* pode apresentar atividade antioxidante, como pode ser comprovado através do método que elimina o radical livre estável 2,2-difenil-1-picrilhidrazila (DPPH) utilizado para detectar a presença de compostos antioxidantes (OLIVEIRA, 2015). Tendo em vista que esse trabalho busca também utilizar extratos de *P. pellucida* para analisar atividade antioxidante com DPPH é importante ressaltar que os antioxidantes provenientes de plantas, podem desempenhar papel importante no tratamento de algumas doenças, tais como: artrite (TARAZA *et al.*, 1997), arteriosclerose (SINGH & JIALAL, 2006) e doenças neurodegenerativas (DUMONT & BEAL, 2010). Isso é extremamente importante, tendo em vista que antioxidantes de fontes naturais são considerados mais seguros e benéficos quando comparados aos antioxidantes sintéticos (PHONGTONGPASUK & POADANG, 2014).

Estudos fitoquímicos apontam que *P. pellucida* fornece inúmeras substâncias das mais diversas classes, além de compostos bioativos. No estudo feito por Silva *et al.* (2013) foram encontradas substâncias como flavonóides, esteróides, triterpenóides, fenóis e saponina espumídica nos extratos secos de *P. pellucida*.

Existem técnicas que podem ser utilizadas para analisar o perfil fitoquímico de uma planta. Pode-se mencionar as técnicas cromatográficas que são utilizadas para análise de substâncias. De acordo com Salazar (2017, p. 15) “os métodos cromatográficos realizam a separação, identificação e quantificação das espécies químicas de matrizes complexas”. Dentre as técnicas cromatográficas pode-se mencionar a Cromatografia em Camada Delgada de Alta Eficiência (CCDAE) que é uma técnica consolidada que apresenta inúmeras vantagens e muitas aplicações, inclusive para tarefas analíticas envolvendo a produção de fitoterápicos. A CCDAE é uma técnica que possui aprimoramentos que permitem aumentar a resolução de compostos a serem separados, permite análises quantitativas dos compostos, sendo usada também na identificação de constituintes e determinação de impurezas (ATTIMARAD *et al.*, 2014). Para além disso, a CCDAE utiliza tecnologias de ponta, como por exemplo aparelhos modernos de *scanners*, além de ser uma técnica cromatográfica onde pode-se observar os resultados através de imagens.

Em estudo fitoquímico realizado com a espécie *P. pellucida*, pelo grupo de Química de Produtos Naturais da UFPA, foram isoladas duas substâncias, identificadas como derivados ArC₂ do ácido cinâmico, denominadas pellucidina A e pellucidina B, além de três flavonóides. Posteriormente, deu-se continuidade ao estudo dessa espécie, buscando-se desenvolver um método, via Cromatografia Líquida de Alta Eficiência acoplada com detecção por Arranjo de Diodo (CLAE-DAD), para quantificar o dímero pellucidina A

presente nas partes aéreas de *P. pellucida*. Assim, o método foi desenvolvido gerando a dissertação de mestrado defendida por Freitas (2012). Freitas (2017) realizou um estudo para quantificar pellucidina A nas partes aéreas de *P. pellucida* através do desenvolvimento e validação de método via CCDAE. Esta técnica permite a análise simultânea de várias amostras ao mesmo tempo, além de ser altamente confiável e reprodutível, sendo recomendada por algumas farmacopeias como *American Herbal Pharmacopoeia*, *Chinese Drug Monograph and Analysis*, *Pharmacopoeia of People's Republic of China* (FREITAS, 2017).

Levando-se em consideração a aplicação de *Peperomia pellucida* na medicina popular, seus efeitos terapêuticos e os estudos fitoquímicos realizados sobre a espécie, é indispensável e relevante a realização dessa pesquisa para fornecer mais informações acerca do seu perfil químico. Além disso, esse estudo é importante pois irá contribuir também com o conhecimento sobre o potencial biológico da espécie ao trazer informações sobre sua atividade antioxidante.

2 | MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Material

Os materiais utilizados para o desenvolvimento dessa pesquisa estão dispostos e divididos em duas subseções, a saber:

2.1.1 Equipamentos

Utilizou-se os seguintes equipamentos: Aplicador automático ATS-4 (*Automatic TLC Sampler*) e TLC *Visualizer*.

2.1.2 Solventes

Os solventes manuseados foram os seguintes: acetonitrila (C_2H_3N), acetona (C_3H_6O), acetato de etila ($C_4H_8O_2$), ácido fórmico (HFO), diclorometano (CH_2Cl_2) e metanol (MeOH).

2.2 Métodos

Este trabalho foi realizado através de uma parceria realizada entre o Laboratório de Ciências Naturais da Universidade Federal do Pará (UFPA) Campus Universitário do Marajó-Breves e o Laboratório Central de Extração da UFPA Campus do Guamá.

A metodologia a ser empregada para o desenvolvimento desta pesquisa dividiu-se em seis etapas:

2.2.1 Coleta, higienização, secagem e moagem das partes aéreas da planta

A coleta do material botânico foi realizada no Campus Universitário do Marajó-Breves (CUMB) da UFPA. O material coletado foi lavado em água corrente no Laboratório de Ciências Naturais (LACIN), posteriormente foi secado na estufa à uma temperatura de 55° C durante dois dias.

Foi necessário realizar a moagem do material botânico. Para isso, as plantas secadas foram maceradas com as mãos, posteriormente foram trituradas no liquidificador. Em seguida, o material foi peneirado. Esses procedimentos foram essenciais para diminuir a superfície de contato durante a obtenção dos extratos. Por fim, o material botânico peneirado foi pesado em balança analítica.

2.2.2 Condições para extração

Foi utilizado um método de extração com o banho ultrassônico, por ser uma técnica rápida e eficiente comparada com a maceração e centrifugação. Os solventes testados na extração foram os seguintes: acetato de etila, acetona, acetonitrila e diclorometano, e a seleção destes solventes foi feita com base no levantamento bibliográfico.

2.2.3 Produção dos extratos

O procedimento para estes testes consistiu na utilização de 50 mg da matriz vegetal seca e peneirada sendo pesada, em triplicada, diretamente dentro tubo de ensaio de 8 mL, ao qual, após a pesagem, foi adicionado 4 mL do solvente a ser testado.

A obtenção do extrato foi realizada de acordo com o método empregado por Freitas (2017) que consistiu em banho ultrassônico durante 10 min. na temperatura de 25° C. A solução, proveniente da extração, foi transferida para um frasco de boca larga. Em seguida, ao material residual de cada tubo de ensaio foram adicionados 4 mL do respectivo solvente de extração utilizado. Este procedimento foi repetido mais duas vezes, sendo que os quatro volumes foram reunidos no mesmo frasco. Após isso, os frascos foram colocados na capela para secagem do material. Posteriormente, foram utilizados os solventes da extração para retirar o material seco e transferi-lo para um frasco de penicilina que em seguida foi levado para a capela.

2.2.4 Pré-tratamento dos extratos

Na sequência todos os extratos secos foram submetidos à extração por SPE (Solid Phase Extraction), seguindo estes procedimentos: realização do condicionamento dos cartuchos Strata C₁₈ 50 mg/ mL (analítico), passando 1 mL de ACN, em seguida 1 mL de H₂O. Em cada um dos extratos foram adicionados 800 µL de ACN e levados ao banho

ultrassônico por 10 seg. Em seguida foram adicionados 200 µL de água e novamente levados ao banho ultrassônico por mais 10 seg. Cada solução foi transferida para um cartucho identificado, respectivamente, com o código do extrato. Posteriormente foi adicionado em cada cartucho um volume de 1 mL de uma solução de ACN:H₂O (8:2). A solução coletada (2 mL) foi evaporada em capela. O resíduo foi ressuspensão em 1000 µL do respectivo solvente de extração. E por fim ocorreu a análise por CCDAE-DAD, em sistema isocrático.

2.2.5 Desenvolvimento cromatográfico por CCDAE-DAD

Após obtenção dos extratos o desenvolvimento do método cromatográfico seguiu o recomendado no trabalho de Reich e Schibli (2006), que consiste em selecionar a forma de aplicação dos extratos, escolhas de placas cromatográficas, seleção de solventes de eluição e escolha de comprimento de onda para monitorar as análises. E posterior fotodocumentação das placas cromatográficas. Essas foram fotodocumentadas nos comprimentos de onda 254 e 366 nm, através do Fotodocumentor *Visualizer*.

2.2.6 Método de eluição desenvolvido

As placas cromatográficas utilizadas para fazer a inoculação e posterior eluição foram de tamanho 20x10 cm. Previamente limpas com metanol e secas em estufa a 50° C durante 30 min.

Foi necessário adequar o sistema de eluição devido à falta de funcionamento do *Automated Multiple Development (AMD-2)*, sendo necessário utilizar o sistema de eluição em única corrida com DCM:MeOH:H₂O (97:2:1), não seguindo assim o sistema proposto por Freitas (2017). O comprimento de onda de monitoramento das análises foi de 292 nm, o volume de aplicação (25 µL), aplicação em banda de 6 mm em modo *spray-on*, altura de aplicação 10 mm, distância das bordas 25 mm, distância entre os *tracks* em modo automático como proposto no trabalho de Freitas (2017).

As placas cromatográficas foram submetidas a revelações com VAS (Vanilina Ácido Sulfúrico) utilizado para verificar a presença de terpenos, esteróides e compostos fenólicos nos extratos de *P. pellucida*. Além disso foi realizada revelação com DPPH para verificar a atividade antioxidante dos extratos, NP/PEG (Difenilboriloxietilamina/Polietilenoglicol) para verificar a presença de flavonóides, Dragendorff para verificação de alcaloides e FBS (Fast Blue B Salt) para verificar compostos fenólicos.

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

A obtenção dos extratos seguiu conforme descrito no item 2.2.3 (Figura 1a) e

posteriormente realizou-se o que está proposto no item 2.2.4 (Figura 1b). A análise isocrática não foi realizada de acordo com a proposta de Freitas (2017), pois devido o módulo AMD-2 está inoperante não foi possível utilizá-lo.

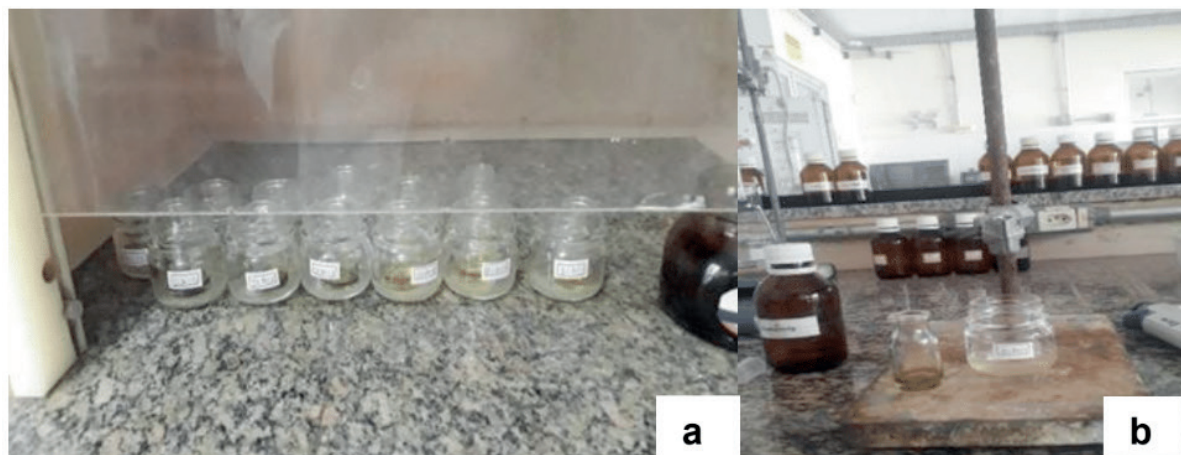


Figura 1. (a) Extratos dentro da capela depois de produzidos. (b) Extrato após a realização de SPE.

Após a obtenção dos extratos, os mesmos foram inoculados nas placas cromatográficas. Previamente, sem análise da composição química, uma placa cromatográfica com o padrão β -amirina foi fotodocumentada em 254 nm e posteriormente em 366 nm, conforme ilustrada, respectivamente, nas figuras 2 e 3.

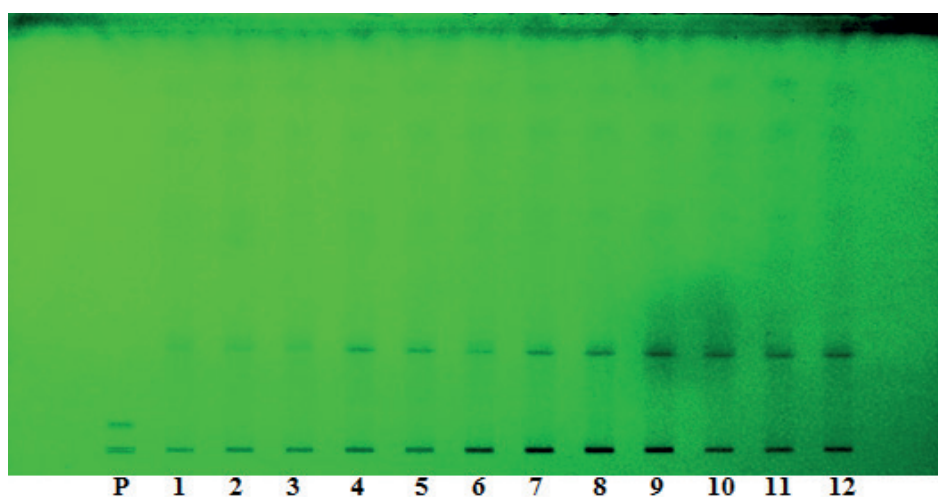


Figura 2. Imagem fotodocumentada em 254 nm da placa cromatográfica.

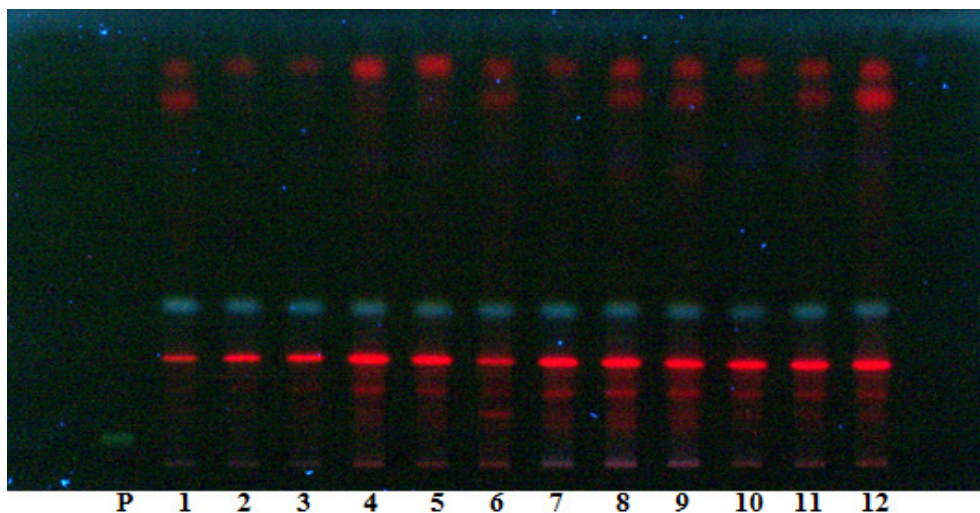


Figura 3. Imagem fotodocumentada em 366 nm da placa cromatográfica.

Nas figuras 2 e 3 é possível observar o resultado do comportamento de absorção e emissão das substâncias quando são submetidas a diferentes comprimentos de ondas.

As placas cromatográficas foram submetidas a revelações com diferentes reagentes que apresentam colorações características para as classes específicas de compostos químicos. Nas revelações positivas, as classes tornaram-se visíveis resultando na formação de bandas quando as placas cromatográficas foram borrifadas com os reveladores. Além disso, durante as revelações foram utilizados padrões para cada classe de compostos químicos (Tabela 1).

PADRÃO	CLASSES QUÍMICAS
β -amirina	Compostos fenólicos, esteróides e terpenos
Brucina	Alcalóides
Rutina	Compostos fenólicos
Rutina e Quercetina	Flavonóides

Tabela 1. Padrões utilizados nas revelações das placas cromatográficas.

A placa utilizada para revelação com VAS apresentou resultado positivo pois foram formadas bandas com coloração roxa/lilás indicando a presença de substâncias pertencentes as classes dos terpenos (SALAZAR, 2017 *apud* JORK *et al.*, 1990; WAGNER & BLADT, 2001), esteróides e compostos fenólicos, como pode-se observar na figura 4. Dessa maneira, em todos os extratos produzidos, tendo com referência a coloração das bandas cromatográficas e o Fator de Retenção (R_f - Retention Factor) do padrão β -amirina é possível indicar a presença dessas classes.

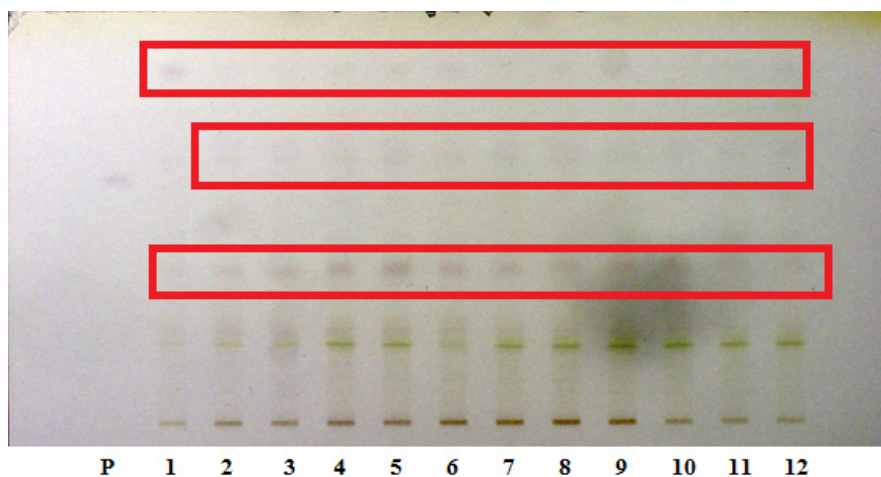


Figura 4. Bandas cromatográficas indicando a presença de substâncias esperadas para revelação com VAS.

Índice: P (Padrão): β -AMIRINA, 1: ACN01 (Acetonitrila), 2: ACN02, 3: ACN03, 4: ACE01 (Acetato de etila), 5: ACE02, 6: ACE03, 7: ACT01 (Acetona), 8: ACT02, 9: ACT03, 10: DCM01 (Diclorometano), 11: DCM02 e 12: DCM03.

Os resultados apresentados na revelação com VAS ressaltam o fato das plantas da família Piperaceae produzirem uma considerável quantidade de substâncias (SOUZA & SOUSA, 2018). Levando-se em consideração essa produção de compostos, é esperado encontrar nos extratos de *P. pellucida* substâncias pertencentes à várias classes. Na revelação com VAS foi possível verificar a presença de algumas dessas classes como terpenos, esteróides e compostos fenólicos.

Entre as classes reveladas, os esteróides corroboram alguns estudos fitoquímicos que também apontam a presença desses na espécie *P. pellucida* (AZIBA *et al.*, 2011; MENDES *et al.*, 2011; OLOYEDE *et al.*, 2011; SILVA *et al.*, 2013).

A placa utilizada para revelação com FBS, como é possível observar na figura 5, apresentou a formação de bandas com coloração alaranjado indicando resultado positivo para presença de compostos fenólicos. Portanto, em todos os extratos produzidos, tendo com referência a coloração das bandas cromatográficas destacadas e o Rf do padrão rotina, é possível indicar a presença dos compostos fenólicos.

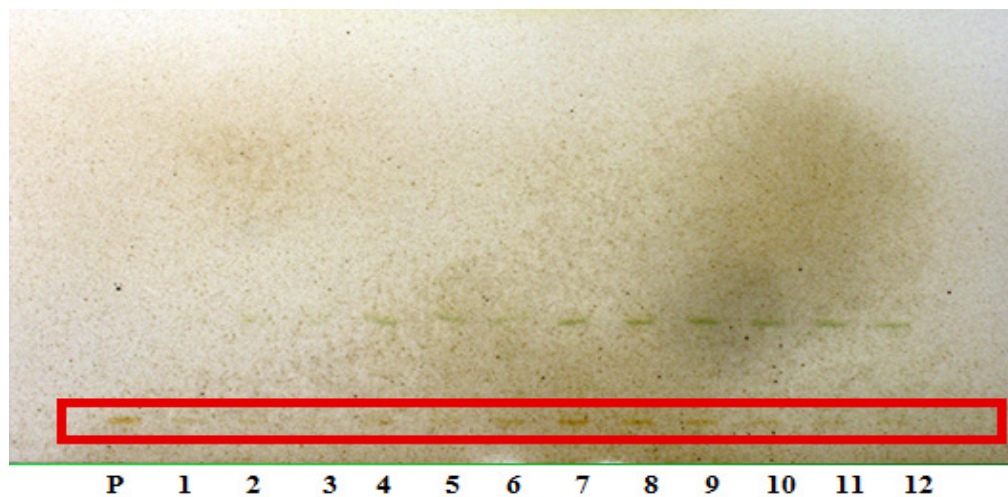


Figura 5. Bandas cromatográficas indicando a presença de compostos fenólicos para revelação com FBS.

Índice: **P** (Padrão): RUTINA, **1**: ACN01 (Acetonitrila), **2**: ACN02, **3**: ACN03, **4**: ACE01 (Acetato de etila), **5**: ACE02, **6**: ACE03, **7**: ACT01 (Acetona), **8**: ACT02, **9**: ACT03, **10**: DCM01 (Diclorometano), **11**: DCM02 e **12**: DCM03.

A presença de compostos fenólicos nos extratos de *P. pellucida* são esperados levando-se em consideração os relatos na literatura que mencionam a ocorrência dessa classe nessa planta. Investigações fitoquímicas como as de Bayma *et al.* (2000) e Li *et al.* (2003) verificaram a presença de compostos fenólicos em espécies do gênero *Peperomia*, inclusive nos extratos de *P. pellucida*.

No estudo realizado por Mendes *et al.* (2011) foram encontrados compostos fenólicos na forma de fenóis nos extratos etanólicos secos de *P. pellucida*. Pode-se mencionar também o estudo de Silva *et al.* (2013) que ao realizar uma prospecção química verificou nos extratos secos de *P. pellucida* a presença de algumas substâncias, como fenóis e taninos, os quais pertencem a classe dos compostos fenólicos.

A placa cromatográfica que utilizou a revelação com NP/PEG sinaliza a presença de flavonóides a partir do track 7, como ilustrado na figura 6. De acordo com Salazar (2017) quando a placa é revelada com NP/PEG e é visualizada em luz UV (Ultravioleta) em 366 nm os compostos dos extratos tornam-se fluorescentes ao serem excitados por essa radiação e o que indica a presença de flavonóides é a formação de bandas com coloração amarela. Portanto, nos extratos produzidos entre track 7 e 12, tendo com referência a coloração das bandas cromatográficas e o R_f do padrão quercetina, é possível sinalizar a presença de flavonóides.

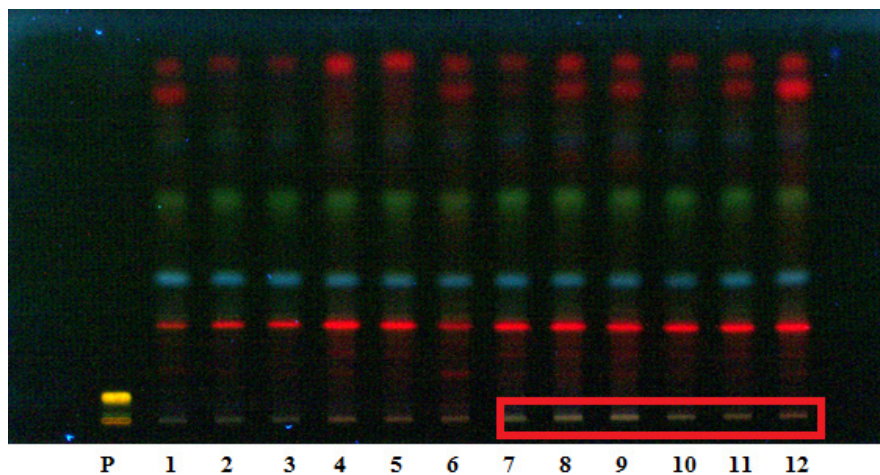


Figura 6. Bandas cromatográficas indicando a presença de substâncias para revelação com NP/PEG.

Índice: **P** (Padrão): QUERCETINA E RUTINA, **1:** ACN01 (Acetonitrila), **2:** ACN02, **3:** ACN03, **4:** ACE01 (Acetato de etila), **5:** ACE02, **6:** ACE03, **7:** ACT01 (Acetona), **8:** ACT02, **9:** ACT03, **10:** DCM01 (Diclorometano), **11:** DCM02 e **12:** DCM03.

Essa sinalização deve ser levada em consideração devido a alguns relatos na literatura sobre a presença de flavonóides em extratos de *P. pellucida* (AQIL & AHMAD, 1993; MENDES *et al.*, 2011; SILVA, 2010; SILVA *et al.*; 2013). Além disso, a presença desses compostos são esperados para essa planta levando-se em consideração que nas espécies da família Piperaceae são encontrados flavonóides (MAZZEU, 2014).

A placa no qual foi utilizado revelador Dragendorff apresentou resultado negativo para a presença de alcalóides (Figura 7).

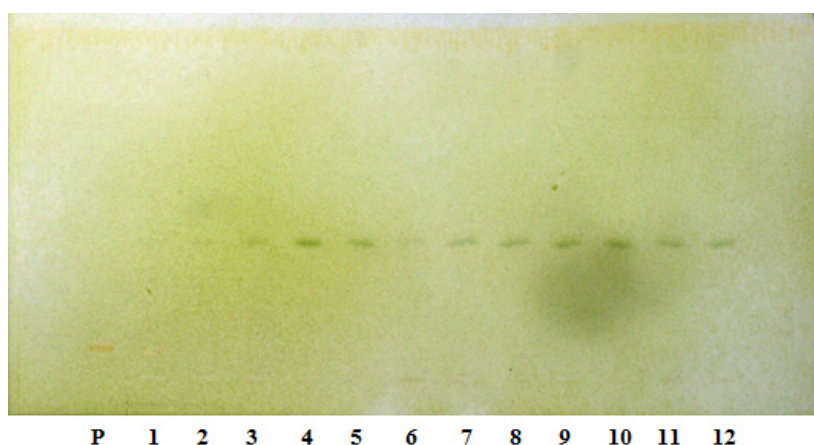


Figura 7. Placa cromatográfica na revelação com Dragendorff.

Índice: **P** (Padrão): BRUCINA, **1:** ACN01 (Acetonitrila), **2:** ACN02, **3:** ACN03, **4:** ACE01 (Acetato de etila), **5:** ACE02, **6:** ACE03, **7:** ACT01 (Acetona), **8:** ACT02, **9:** ACT03, **10:** DCM01 (Diclorometano), **11:** DCM02 e **12:** DCM03.

O resultado da revelação com Dragendorff não é definitivo pois deve-se levar em consideração o solvente de extração e a concentração do extrato. Para indicar uma revelação positiva para alcalóides deveria ter ocorrido a formação de bandas cromatográficas com a coloração apresentada pelo padrão brucina. Como pode-se observar na figura 7 nenhum

extrato produzido indicou a presença desses compostos levando-se em consideração a coloração do padrão e seu Rf.

Apesar da presente pesquisa ter apresentado resultados negativos na revelação com Dragendorff, existem estudos como o de Silva (2010) que aponta a presença de alcalóides em *P. pellucida*. Nesse estudo ao realizar a caracterização microquímica da espécie *P. pellucida*, Silva (2010) verificou a presença de produtos do metabolismo secundário dessa planta, entre as classes reveladas foram encontrados alcalóides. Essa revelação ocorreu através da utilização do reagente Dragendorff. Além desse estudo, pode-se mencionar também o trabalho de Oloyede *et al.* (2011) que ao realizar a triagem fitoquímica de *P. pellucida* da Nigéria verificou a presença os alcalóides.

A placa submetida a revelação com DPPH não apresentou atividade antioxidante como pode-se observar o resultado com apenas a coloração fluorescente do padrão ácido ascórbico (Figura 8). Esse resultado pode estar relacionado a pequena quantidade de massa (50 mg) usada na produção dos extratos. Além disso, Silva *et al.* (2013) ao realizar a produção do extrato seco de *P. pellucida* verificou que essa espécie apresenta baixo rendimento. Levando-se em consideração as condições nas quais os extratos foram preparados e o rendimento da planta, não foi possível verificar sua atividade antioxidante.

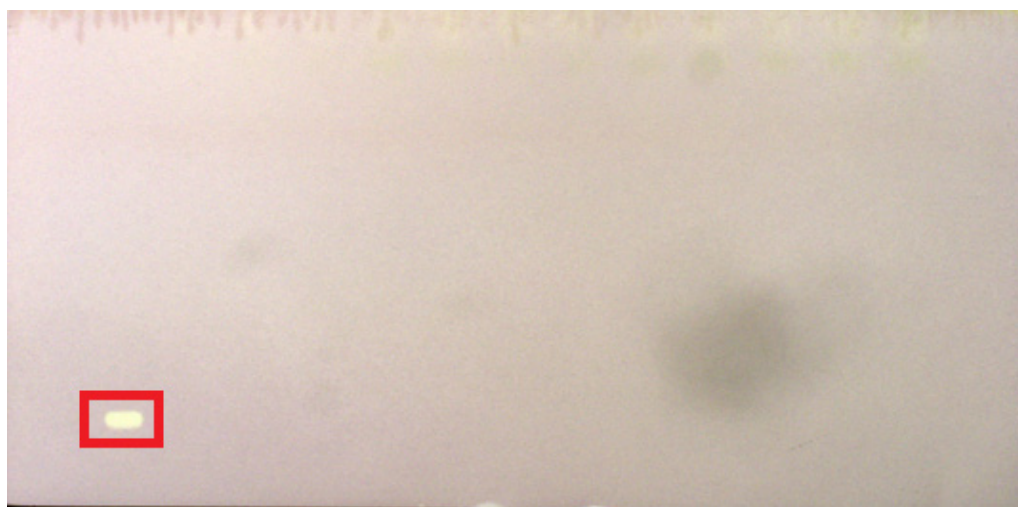


Figura 8. Placa cromatográfica com DPPH.

Apesar dos resultados terem sido negativo, é relevante ressaltar que existem estudos que relatam a ocorrência de atividade antioxidante nos extratos de *P. pellucida*. No estudo de Phongtongpasuk e Poadang (2014) foi investigado duas técnicas de extração para verificar a atividade antioxidante nos extratos de *P. pellucida*. Através da técnica de refluxo utilizando o ensaio com DPPH foi possível obter resultados positivos para atividade antioxidante nessa planta. Além desse estudo, pode-se mencionar também a pesquisa realizada por Wey *et al.* (2011) que verificou atividade antioxidante moderada em extratos metanólicos de *P. pellucida*.

Portanto, os resultados negativos para atividade antioxidante em *P. pellucida* apontados nessa pesquisa não são definitivos, pois existem possibilidades de verificar esse tipo de atividade em outras condições de extração da planta.

4 | CONCLUSÃO

O presente estudo contribuiu com informações acerca do perfil químico da espécie *P. pellucida*. Foi possível verificar nos extratos dessa planta a presença de terpenos, esteróides, compostos fenólicos, além de sinais que indicam também flavonóides. Esses resultados são importantes levando-se em consideração que as substâncias químicas produzidas pelas espécies da família Piperaceae vem sendo empregadas na elaboração de fitoterápicos.

Nas condições que foram realizadas a extração de *P. pellucida* nesse estudo não foi possível verificar a atividade antioxidante dessa planta. Entretanto, esses resultados indicam que para verificar esse tipo de atividade é necessário que sejam realizadas outras condições de extração que utilizem maior quantidade de massa do material botânico, tendo em vista que *P. pellucida* possui baixo rendimento.

Portanto, estudos dessa natureza são necessários pois é importante trazer informações químicas de plantas, principalmente as do tipo medicinal, tendo em vista os efeitos terapêuticos proporcionados por esses tipos de vegetais, como é o caso de *P. pellucida*. Para além disso, essas informações são contribuições relevantes para estudos fitoquímicos dessa espécie e são dados que poderão ser usados por futuras pesquisas de caráter semelhante.

REFERÊNCIAS

ATTIMARAD, M.; MUEEN AHMED, K. K.; ALDHUBAIB, B. E.; HARSHA, S. 2014. High-performance thin layer chromatography: A powerful analytical technique in pharmaceutical drug Discovery. Disponível em: <<http://www.phmethods.org>> Acesso em: 27 set. 2019.

AQIL, M. K.; AHMAD, M. B. 1993. Flavonoids from *Peperomia pellucida*. Scientist of **Physical Sciences**, **5**: 213-215.

AZIBA, P. I.; ADEDEJI, A.; EKOR, M.; ADEYEMI, O. 2001. Anagelsic activity of *Peperomia pellucida* aerial parts in mice. **Fitoterapia**, **72**: 57-58.

BAYMA, J.C.; ARRUDA, M.S.P.; MULLER, A.H.; ARRUDA, A.C.; CANTO, W.C.C. 2000. A dimeric ArC2 compound from *Peperomia pellucida*. **Phytochemistry**, **55**: 779-782.

DIGNANI, D. F. 2009. *Peperomia blanda* (PIPERACEAE): Avaliação das atividades antibacteriana e antioxidante. Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual Paulista, 109 p. Disponível em: <https://repositorio.unesp.br/bitstream/handle/11449/91689/dignani_df_me_arafcf.pdf?sequence=1&isAllowed=y> Acesso em: 05 abr. 2019.

DUMONT, M.; BEAL, M.F. 2010. Neuroprotective strategies involving ROS in Alzheimer disease. **Free Radical Biology and Medicine**, **51**: 1014-1026. Disponível em: <www.sciencedirect.com> Acesso em: 13 jun. 2019.

FREITAS, M. C. 2012. **Desenvolvimento de um método, via HPLC-DAD, para a separação de dois dímeros ArC₂ de *Peperomia pellucida* e avaliação da atividade vasorelaxante.** Dissertação de Mestrado. Belém. Universidade Federal do Pará, 87 p.

FREITAS, A. C. G. A. 2017. **Desenvolvimento e validação de um método para quantificação de pellucidina A nas partes áreas de *Peperomia pellucida*.** Dissertação de Mestrado. Belém. Universidade Federal do Pará.

JORK, H.; FUNK, W.; FISCHER, W.; WIMMER, H. 1990. *Thin-Layer Chromatography*, New York: VCH.

LI, N.; WU, J.-L.; SAKAI, J.; ANDO, M. 2003. Dibenzylbutyrolactone and dibenzylbutanediol lignans from *Peperomia duclouxii*. **J. Nat. Prod**, **66**: 1421–1426.

MAZZEU, B. F. 2014. **Estudo de aspectos químicos, biológicos e biossintéticos em *Piper fuliginum* Kunth (Piperaceae).** Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual Paulista, 142 p. Disponível em: <<https://repositorio.unesp.br/handle/11449/110696>> Acesso em 07 out. 2019.

MENDES, L. P. M.; MACIEL, K. M.; VIEIRA, A. B. R.; MENDONÇA, L. C. V.; SILVA, R. M. F.; ROLIM NETO, P.J; BARBOSA, W. L. R.; VIEIRA, J. M. S. 2011. Atividade Antimicrobiana de Extratos Etanólicos de *Peperomia pellucida* e *Portulaca pilosa*. **Revista de Ciências Farmacêuticas Básica e Aplicada**, **32**: 121-125. Disponível em: <http://serv-bib.fcfar.unesp.br/seer/index.php/Cien_Farm/article/view/1216> Acesso em: 07 out. 2019.

MOHAMAD, H.; ANDRIANI, Y.; BAKAR, K.; SIANG, C. C.; SYAMSUMIR, D. F.; ALIAS, A.; RADZI, S. A. M. 2015. Effect of drying method on anti-microbial, anti-oxidant activities and isolation of bioactive compounds from *Peperomia pellucida* (L) Hbk. **Journal of Chemical and Pharmaceutical Research**, **7**: 578-584. Disponível em: <<https://pdfs.semanticscholar.org>> Acesso em: 13 jun. 2019.

MORAES, M. M. 2016. **Biossíntese da pellucidina A em *Peperomia pellucida* (L.) HBK.** Tese de Doutorado. Instituto de Química da Universidade de São Paulo. 136 p. Disponível em: <<https://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/46/46136/tde-17082016-075333/pt-br.php>> Acesso em: 09 jul. 2019.

MUTEE, A. F.; SALHIMI, S. M.; YAM, M. F.; LIM, C. P.; LIM, G. Z.; ABDULLAH, O. Z.; AMEER, M. F.; ABDULKARIM, M. Z. 2010. In vivo Anti-inflammatory and in vitro Antioxidant Activities of *Peperomia pellucida*. **International Journal of Pharmacology**, **6**: 686-690. Disponível em: <<http://www.researchgate.net>> Acesso em: 13 jun. 2019.

OLIVEIRA, G. L. S. 2015. Determinação da capacidade antioxidante de produtos naturais in vitro pelo método do DPPH: estudo de revisão. **Revista Brasileira de Plantas Medicinais**, **v. 17**. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1590/1983-084X/12_165> Acesso em: 20 set. 2019.

OLOYEDE, G. K.; ONOCHA, P. A.; OLANIRAN, B. B. 2011. Phytochemical, toxicity, antimicrobial and antioxidant screening of leaf extracts of *Peperomia pellucida* from Nigeria. **Advances in Environmental Biology**, **5**: 3700-3709. Disponível em: <https://scholar.google.com.br/scholar?q=phytochemical,+toxicity,+antimicrobial+and+antioxidant+screening+leaf+extracts+of+Peperomia+pellucida+from+nigeria&hl=pt-BR&as_vis=1&oi=scholar#d=gs_qabs&u=%23p%3DLzWEKSL4JPYJ> Acesso em: 28 nov. 2019.

PHONGTONGPASUK, S.; POADANG, S. 2014. Extraction of antioxidants from *Peperomia pellucida* L. Kunth. **Thammasat International Journal of Science and Technology**, **v. 19**. Disponível em: <<https://www.tci-thaijo.org>> Acesso em: 13 jun. 2019.

REICH, E.; SCHIBLI, A. 2006. **High Performance Thin-Layer Chromatography for the Analysis of Medicinal Plants.** Thieme Medical Publishers, Inc. New York. p. 264.

SALAZAR, M. L. A. R. 2017. **Avaliação da Composição Química, Efeito Neuroprotetor e Anti-inflamatório de Extratos de Cipó-pucá (*Cissus sicyoides* L.) Obtidos Via Extração Supercrítica.** Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Pará. Disponível em: <<http://ppgcta.propesp.ufpa.br/index.php/br/teses-e>>

SILVA, R. M. F.; RIBEIRO, J. F. A.; FREITAS, M. C. C.; ARRUDA, M. S. P.; NASCIMENTO, M. N.; BARBOSA, W. L. R.; ROLIM NETO, P. J. 2013. Caracterização físico-química e análises por espectrofotometria e cromatografia de *Peperomia pellucida* L. (H. B. K.). **Revista Brasileira Plantas Mediciniais**, **15**: 717-726. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1590/S1516-0572201300050012>> Acesso em: 20 set. 2019.

SILVA, R. M. F. 2010. *Peperomia pellucida* L. (H.B.K.): **obtenção tecnológica de formas farmacêuticas**. Tese de Doutorado. Universidade Federal de Pernambuco, 186 p. Disponível em: <<https://repositorio.ufpe.br>> Acesso em: 09 jun. 2019.

SINGH, U.; JIALAL, I. 2006. Oxidative stress and atherosclerosis. **Pathophysiol**, **13**: 129-142. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com>> Acesso em 13 jun. 2019.

SOUZA, J. A.; SOUSA, Z. L. 2018. Estudo da atividade biológica do extrato etanólico da *Peperomia pellucida* (L.) Kunth. **Revista Cereus**, **10**: 147-159. Disponível em: <<http://ojs.unirg.edu.br/index.php/1/article/view/2362>> Acesso em: 11 jun. 2019.

TARAZA, C.; MOHORA, M., VARGOLICI, B.; DINU, V. 1997. Importance of reactive oxygen species in rheumatoid arthritis. **Rom. J. Intern. Med.**, **35**: 89-98. Disponível em: <<https://www.researchgate.net>> Acesso em: 13 jun. 2019.

WAGNER, H.; BLADT, S. 2001. **Plant drugs analysis: Thin-layer chromatography**. Atlas, 2. ed., Munchen: Springer.

WEY, L. S.; WEE, W.; SIONG, J. Y. F.; SYAMSUMIR, D. F. 2011. Characterization of Anticancer, Antimicrobial, Antioxidant Properties and Chemical Compositions of *Peperomia pellucida* Leaf Extract. **Acta Medicina Iranica**, **49**: 670-674. Disponível em: <<http://www.researchgate.net>> Acesso em: 13 jun. 2019.

ESTUDO DA DEGRADAÇÃO CONTROLADA DE RESINAS USADAS COMO VERNIZES EM OBRAS DE ARTE: A BUSCA POR INIBIDORES DE FOTOOXIDAÇÃO COM MECANISMO DUAL

Data de aceite: 01/06/2020

Data de Submissão: 06/03/2020

Luisa Malizia Alves

Laboratório de Estudos em Ciências da Conservação – LECiC. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Belas Artes, Rio de Janeiro, Brasil.

<http://lattes.cnpq.br/6139103453788181>

Daniel Pais Pires Vieira

Núcleo de Ciências Químicas – NCQ. Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio de Janeiro, IFRJ campus Rio de Janeiro (Maracanã), Rio de Janeiro, Brasil.

<http://lattes.cnpq.br/8564684974338964>

Daniel Lima Marques de Aguiar

Laboratório de Estudos em Ciências da Conservação – LECiC. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Belas Artes, Rio de Janeiro, Brasil.

<http://lattes.cnpq.br/8696195502605413>

aguiaardlm@eba.ufrj.br

RESUMO: No âmbito da conservação e da restauração de pinturas é desejável que uma obra sofra a menor intervenção possível. Deste modo, a compreensão do comportamento fotooxidativo de resinas/vernizes ajuda o conservador-restaurador a fazer escolhas

adequadas, sempre em busca da salvaguarda dos bens patrimoniais. Em termos gerais, as oxidações induzidas por fótons podem provocar alterações cromáticas (amarelecimento), de solubilidade e de plasticidade (enrijecimento), suficientes para determinar uma intervenção na obra. Neste contexto, uma estratégia interessante para a manutenção da higidez estrutural dos vernizes, diz respeito a utilização de substâncias que atuem de duas formas: (i) interagindo preferencialmente com os fótons irradiados e (ii) estabilizando os radicais, eventualmente formados. Esses aditivos são genericamente chamados de inibidores de fotooxidação, embora tenham mecanismos distintos de evitar a degradação dos vernizes. Nesse contexto, a busca por substâncias que pudessem atuar, simultaneamente, como absorvedores de fótons e estabilizadores de radicais poderia ser uma grande contribuição para a área de conservação e restauração de pinturas. Este trabalho trata do estudo da degradação controlada da resina Regalrez 1094 através da irradiação de diferentes tipos de lâmpadas e da avaliação de inibidores de fotooxidação. O primeiro passo do trabalho foi realizar uma pesquisa de campo no âmbito do Rio de Janeiro (Brasil) para mapear os tipos de lâmpadas utilizadas em museus cariocas.

Simultaneamente, foi feito um estudo prospectivo sobre potenciais inibidores de fotooxidação sintéticos com provável mecanismo dual. Os experimentos foram realizados a partir filmes finos de Regalrez 1094 (10%, xileno) depositados sob lâminas de vidro (inertes, $S_{SE} = 0 \text{ m}^2/\text{g}$). O envelhecimento acelerado foi conduzido através da irradiação dos filmes finos por diferentes tipos de lâmpadas e o envelhecimento foi acompanhado através das absorções típicas de carbonilas ($\nu_{C=O} \sim 1700\text{-}1800 \text{ cm}^{-1}$) na espectroscopia de infravermelho médio (FTIR).

PALAVRAS-CHAVE: Conservação e Restauração; Pinturas; Inibição; Nitroimidazóis; Regalrez 1094.

STUDY OF CONTROLLED DEGRADATION OF RESINS USED AS VARNISHES IN ART WORKS: THE SEARCH FOR PHOTOOXIDATION INHIBITORS WITH DUAL MECHANISM

ABSTRACT: In paintings conservation and restoration field, it is desirable that a painting undergo minimal intervention. Thus, the understanding of the photooxidative behavior of resins/varnishes helps the conservator-restorer to make the proper choices, always in search of safeguarding heritage assets. In general terms, oxidations induced by photons can cause chromatic changes (yellowing), and solubility and plasticity changes (stiffness), and these changes are sufficient to determine an intervention in the painting. In this context, an interesting strategy for maintaining the structural health of varnishes, concerns the use of substances that act in two ways: (i) preferentially interacting with photons and (ii) stabilizing radicals eventually formed. These additives are generically called photooxidation inhibitors, although they have different mechanisms to prevent the degradation of varnishes. In this context, the search for substances that could act simultaneously as photon absorbers and radical stabilizers could be a great contribution to the painting conservation field. This work deals with the study of the controlled degradation of Regalrez 1094 resin through the irradiation of different types of lamps and the evaluation of photooxidation inhibitors. The first step of the work was to conduct a field research in the scope of Rio de Janeiro (Brazil) to map the types of lamps used in museums in Rio. At the same time, a prospective study was carried out on potential synthetic photooxidation inhibitors with a probable dual mechanism. The experiments were carried out using Regalrez 1094 thin films (10%, xylene) on glass slides (inert, $S_{SE} = 0 \text{ m}^2/\text{g}$). Accelerated aging was conducted through the irradiation of the thin films by different types of lamps and aging was accompanied by typical carbonyl absorptions ($\nu_{C=O} \sim 1700\text{-}1800 \text{ cm}^{-1}$) in medium infrared spectroscopy (FTIR).

KEYWORDS: Conservation and Restoration; Paintings; Inhibition; Nitroimidazoles; Regalrez 1094.

1 | INTRODUÇÃO

1.1 Aspectos gerais das resinas e vernizes

Ao contrário do que se espera, os termos “verniz” e “resina” não são sinônimos. Por definição, resinas são substâncias sólidas (ou altamente viscosas), que se apresentam como pré-polímeros, enquanto os vernizes são obtidos através da reação de polimerização de resinas, em condições específicas. Em outras palavras, vernizes são filmes hidrofóbicos obtidos a partir de resinas. Em relação à origem, resinas/vernizes podem ser classificados como naturais ou sintéticas, a depender se são frutos de bioprospecção ou se derivam de reações de síntese. Outra classificação possível no escopo das resinas/vernizes diz respeito à estrutura química dessas substâncias. Desta forma, há vernizes naturais derivados de triterpenos (Mastic e Dammar) e outros, também naturais, derivados de diterpenos, como o Sandarac (de la Rie, 1987). Em linha, há vernizes sintéticos derivados do ácido acrílico (Paraloid B72), de ciclohexanonas (MS2A) e de resinas completamente hidrofóbicas, tal qual o Regalrez 1094 (de la Rie, 1990). As estruturas dos monômeros das resinas anteriores estão listados na Figura 1.

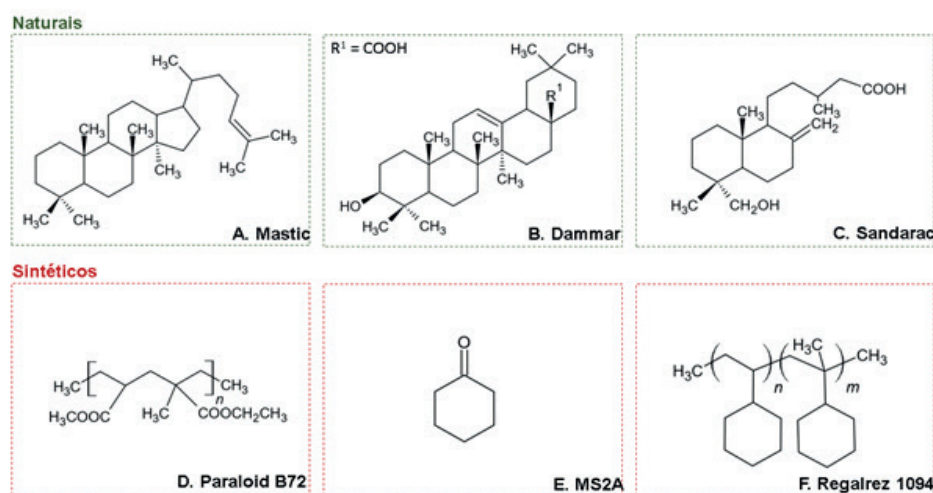


Figura 1. Estrutura química dos monômeros de resinas naturais e sintéticas.

Embora, de maneira geral, as resinas naturais tenham maior qualidade estética e sejam conhecidas por produzir vernizes mais brilhantes e com maior saturação de cor, elas sofrem oxidação mais rapidamente, o que provoca alterações cromáticas (amarelecimento), de solubilidade e, conseqüentemente, de conservação das obras que as contém. Entre as resinas sintéticas, as ciclohexanonas (Figura 1E) e as resinas hidrocarbônicas (Figura 1F) possuem propriedades ópticas mais similares às resinas naturais que os vernizes acrílicos e vinílicos (de la Rie, 1987).

Não obstante, a origem e a estrutura química sejam absolutamente importantes na compreensão dos fenômenos relacionados aos vernizes de pinturas, outra propriedade

importante é a massa molecular do polímero (de la Rie, 1987). Desta forma, os vernizes podem ser classificados em vernizes de alto (> 1kDa) e baixo peso molecular (< 1kDa). O peso molecular afeta diversas características de um verniz. A viscosidade, por exemplo, é determinada pelo peso molecular e tem grandes efeitos na estética final de uma obra envernizada, uma vez que vernizes de baixo peso molecular nivelam-se melhor na superfície pictórica (Berns e de la Rie, 2003). Em linhas gerais, quanto menor o peso molecular, menor a viscosidade, maior a capacidade de nivelamento do verniz, maior o índice de refração e maior o brilho e saturação de cores (de la Rie e McGlinchey, 1990).

Berns e de la Rie (2002) observaram os efeitos dos vernizes de baixo e alto peso molecular em pinturas, e assim compararam seu desempenho. Os vernizes naturais, em geral de baixo peso molecular, possuem características ópticas vantajosas para as pinturas, aumentando a saturação da cor e do brilho. Para as resinas sintéticas, a chave para um bom desempenho óptico está relacionada irreversivelmente com a capacidade de nivelamento do verniz. Desta forma, vernizes sintéticos de baixo peso molecular podem possuir um resultado similar ao alcançado por vernizes naturais, famosos por sua qualidade estética (de la Rie e McGlinchey, 1990). Resinas com pesos moleculares similares, também possuem características similares, mesmo sendo quimicamente diferentes (de la Rie, 1987). Em suma, a substituição de vernizes naturais por outros sintéticos não é uma tarefa trivial para o conservador-restaurador de pinturas, uma vez que o profissional precisará escolher certas características em sacrifício de outras.

1.2 O comportamento dos vernizes frente à luz e uso de inibidores de fotooxidação

Ciente de que vernizes naturais e sintéticos não são perfeitamente intercambiáveis, a compreensão e controle dos processos oxidativos emerge como um aspecto central da conservação de pinturas. Os mecanismos particulares de degradação dos vernizes diferem levemente entre si. Em linhas gerais, ao serem atingidos por fótons mais energéticos (< 380nm), são gerados radicais que, por sua vez, iniciam reações danosas aos vernizes (Nikafshar et al., 2017). Neste contexto, duas estratégias importantes são usadas: (i) uma que trata do controle do ambiente – aspectos relacionados à iluminação (incidência de fótons) das obras – e outra (ii) que faz uso de aditivos químicos (inibidores de fotooxidação) que são capazes de mitigar as alterações químicas induzidas por luz.

1.2.1 Adequação dos espaços de guarda/exposição

A primeira estratégia utilizada por conservadores-restauradores na preservação de pinturas diz respeito, justamente, à adequação dos espaços de guarda/exposição das obras.

Segundo a revista *Lighting for Museums and Galleries* (2017), um dos maiores desafios enfrentados pelas instituições de guarda é o equilíbrio entre a qualidade da

iluminação, o controle dos danos causados por ela e os custos relacionados à energia elétrica. De fato, a luz é a causa de danos em diversos materiais. Lâmpadas tradicionais (incandescentes, fluorescentes e halógenas), são emissoras radiação ultravioleta (UV) e infravermelho (IV), mesmo quando utilizadas com filtros protetores e, conseqüentemente, podem prejudicar as obras. Uma alternativa de iluminação mais eficiente é a lâmpada LED (Light-emitting diode), que emite níveis negligenciáveis de radiação UV e IV, sendo mais indicada para ambientes sensíveis.

Em 1990, o *Canadian Conservation Institute (CCI)* publicou diretrizes acerca dos locais nos quais as pinturas são armazenadas e expostas. O controle da iluminação desses espaços é necessário, uma vez que o efeito da luz sobre as obras é cumulativo e irreversível. Para diminuir o risco às coleções, os níveis de luz devem ser mantidos próximos do mínimo e as fontes de irradiação UV devem ser filtradas. Os profissionais da conservação preventiva atuam na gestão das condições do ambiente, alterando e controlando aspectos relacionados a incidência de fótons nas obras.

1.2.2 Utilização de inibidores de fotooxidação

De forma geral, vernizes de pinturas podem ser oxidados através de dois mecanismos distintos: (i) Termooxidações – que acontecem em função do aumento da temperatura e (ii) Fotooxidações, que resultam da interação com radiação eletromagnética (Mallégol *et al.*, 2000). Desse modo, para os casos em que as medidas de conservação preventiva (seção 1.2.1) não são suficientes, conservadores-restauradores lançam mão de aditivos químicos que ajudam na estabilização dos vernizes. Nesse contexto, inibidores de fotooxidação são definidos aqui como substâncias orgânicas capazes de mitigar os efeitos das oxidações induzidas pela irradiação luminosa nos vernizes de pinturas.

Ciente de que a fotooxidação de vernizes deriva de reações com processos radicalares, em amplo aspecto, os mecanismos envolvidos na inibição da fotooxidação de vernizes acontecem de duas formas: No primeiro caso, o inibidor de fotooxidação degrada-se preferencialmente durante a irradiação, preservando a estrutura do verniz. Esse tipo de inibidor de fotooxidação é chamado de UVLS – *Ultraviolet Light Stabilizer* e é representado pelo Tinuvin 1130 – Figura 2A (Nikafshar *et al.*, 2017).

Em uma segunda hipótese o inibidor de fotooxidação estabiliza o radical já formado na superfície pictórica. Esse mecanismo de ação é representado por um grupo de substâncias aminadas e conhecidas como HALS – *Hindered Amine Light Stabilizers* (Step *et al.*, 1994), sendo o representante mais comum o Tinuvin 292 (Figura 2B), amplamente utilizado por conservadores e restauradores.

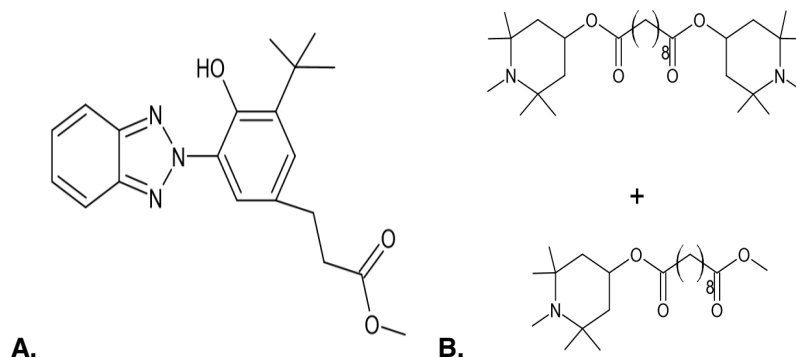


Figura 2. Estrutura química dos componentes do Tinuvin1130(A) e Tinuvin 292(B).

Compostos do tipo UVLS apresentam como principal característica sistemas altamente conjugados, o que faz com que as transições HOMO-LUMO ($\pi \rightarrow \pi^*$) tenham valores de energia relativamente baixos (Abbaz *et al.*, 2018). No caso dos compostos do tipo HALS, o mecanismo de proteção está ligado à formação de nitróxidos estáveis (R-N-O), oriundos da interação do composto HALS com outras espécies radiculares mais reativas (Turro *et al.*, 1994). É fato, entretanto, que no escopo da conservação e da restauração de pinturas os inibidores de fotooxidação do tipo HALS são utilizados, ao passo que UVLS não.

1.2.3 Os novos inibidores de fotooxidação: Em busca do mecanismo dual

Per se os mecanismos de inibição da fotooxidação dos vernizes de pinturas não são competitivos, mas potencialmente sinérgicos entre si. Desta maneira, não há impedimento teórico para que uma única molécula apresente condições estruturais para atuar como UVLS e HALS, simultaneamente. Uma classe de substâncias potencialmente úteis para esse fim são os nitroimidazóis. Derivados nitroimidazólicos são substâncias aromáticas com comprovada atividade antioxidante no ensaio de DPPH - 2,2-difenil-1-picril-*hidrazil* (Olender, 2009) e com alguns membros, como o metronidazol (Figura 3), que apresentam absorções na faixa de 200-400nm (Das & Dhua, 2014). Em outras palavras, a classe de substâncias apresenta viabilidade no “manejo” de radicais e também é capaz de absorver fótons mais energéticos (< 380 nm). Desta forma, derivados nitroimidazóis, especialmente o metronidazol, são potencialmente interessantes pois atuam a partir de um mecanismo dual.

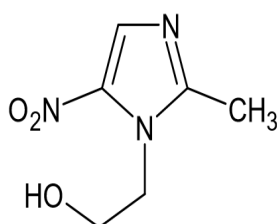


Figura 3. Estrutura química do metronidazol.

Neste trabalho a espectroscopia na região do infravermelho médio (FTIR) foi utilizada para monitorar as fotooxidações induzidas por três diferentes fontes luminosas (lâmpadas de LED, incandescente e de ultravioleta) e para comparar a eficiência de inibição do metronidazol em comparação ao Tinuvin 292, uma HALS clássica usada na conservação e na restauração de pinturas.

2 | METODOLOGIA

2.1 Preparação das amostras

As amostras foram preparadas a partir de dispersões 10% de Regalrez 1094 e 6,0 mM de inibidor de fotooxidação (Tinuvin 292 e o metronidazol). Em linha, foram feitos testes de solubilidade em diferentes temperaturas (ambiente, 40°C, 50°C e 60°C) para que todas as substâncias estivessem corretamente dispersas/solubilizadas. As dispersões adequadas foram aplicadas sobre lâminas de vidro (7,5x2,5 cm) e a polimerização aconteceu em temperatura e iluminação ambiente. Todos os insumos sólidos foram pesados em balança analítica. Volumes menores que 1,0 mL foram transferidos com o auxílio de um pipetador automático.

2.2 Construção das câmaras de envelhecimento acelerado

Foram construídas 3 câmaras utilizando MDF (Caixa – 6 mm e tampa – 3 mm de espessura), possuindo 30cm x 30cm x 30cm cada uma. Nas caixas foram feitas instalações elétricas para ligamento das lâmpadas, com fio, tomada e bocal de cerâmica para lâmpadas comuns. Para cada câmara foi utilizado um tipo de lâmpada diferente. Estas foram:

- 1 Lâmpada incandescente 150W. Marca: GE; Potência: 150W; Tensão: 127V; Fluxo Luminoso: 2.505 lumens; Temperatura média: 60°C
- 1 Lâmpada de LED 17W - equivalente à 120W. Marca: Ouxolux; Modelo: Alta Potência; Potência: 17W; Tensão: Bivolt; Temperatura de cor: 6500k; Fluxo Luminescente: 1800 Lumens; Temperatura média: 25°C
- 1 Lâmpada de UV 13W. Marca: GMY; Modelo: 13W pl Eletrônica; Potência: 13W; Tensão: Bivolt; Radiação: 253,7 nm; Temperatura média: 40°C

2.3 Experimentos de degradação controlada

As lâminas de vidro foram irradiadas livremente em suas respectivas câmaras de envelhecimento na seguinte configuração:

- Regalrez 1094/Xileno 10%
- Regalrez 1094/Xileno 10% + Tinuvin 292 6mM
- Regalrez 1094/Xileno 10% + Nitroimidazol/Butanona 6mM

Foram realizados/monitorados três ciclos de envelhecimento para todos os experimentos:

- Ciclo 1: 820h (~34 dias)
- Ciclo 2: 1640h (~68 dias)
- Ciclo 3: 2460h (~102 dias)

2.4 Monitoramento dos experimentos de degradação controlada

Os espectros de infravermelho médio foram adquiridos através de um espectrômetro Bruker Alpha em modo de reflectância total atenuada (para a amostra dos inibidores puros) e reflectância externa, no caso das amostras de vernizes (com e sem inibidor de fotooxidação). Todos os espectros foram coletados de 4000-400 cm^{-1} em modo de transmitância. O pós-processamento dos dados espectrais foi feito com o software OPUS (nativo do equipamento) e Qtiplot.

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Monitoramento dos experimentos de degradação controlada.

Para todos os espectros adquiridos por reflectância externa foi observado uma banda $\sim 2350 \text{ cm}^{-1}$, que foi atribuída ao CO_2 atmosférico.

O conjunto de espectros das amostras frescas (Figura 4) não permite observar as bandas relativas aos inibidores de fotooxidação (Tinuvín 292 e metronidazol), com exceção da banda da carbonila de éster ($\nu_{\text{C=O}} \sim 1750 \text{ cm}^{-1}$) originária do Tinuvín 292. A baixa sensibilidade do módulo de reflectância externa para inibidores de corrosão ($\sim 6\text{nM}$) permite inferir que as eventuais alterações moleculares observadas nos espectros derivam de modificações estruturais do próprio Regalrez 1094.

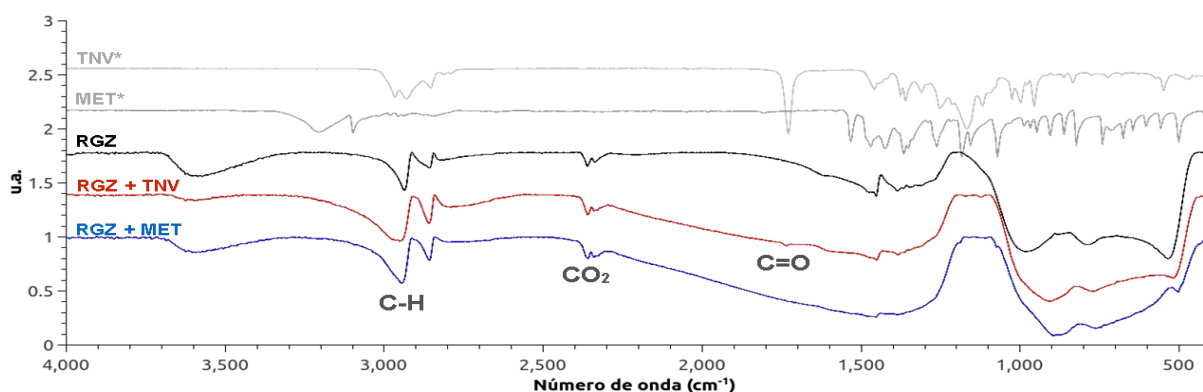


Figura 4. Conjunto de espectros de FTIR das amostras frescas. Tinuvín 292 (TNV), metronidazol (MET), Regalrez 1094 10% (RGZ), Regalrez 1094 10% + Tinuvín 292 (RGZ+TNV) e Regalrez 1094 10% + metronidazol (RGZ+MET). As amostras TNV e MET foram feitas por FTIR/ATR.

O conjunto de espectros das amostras irradiadas com lâmpadas incandescentes é mostrado na Figura 5. A comparação direta das linhas espectrais permite inferir que, neste tipo de irradiação, o metronidazol e o Tinuvin 292 atuaram de forma diferente na manutenção da estrutura molecular do Regalrez 1094, uma vez que as regiões entre 1500-600 cm^{-1} (destacado em azul, Figura 5) apresentaram perfis espectrais distintos. Embora isoladamente a espectroscopia de infravermelho não forneça respostas suficientes sobre essas alterações moleculares observadas, é interessante notar que a temperatura mais elevada durante a irradiação ($\sim 60^\circ\text{C}$) pode induzir mecanismos reacionais de termooxidação da resina, o que justifica a ação diferencial entre Tinuvin 292 e metronidazol.

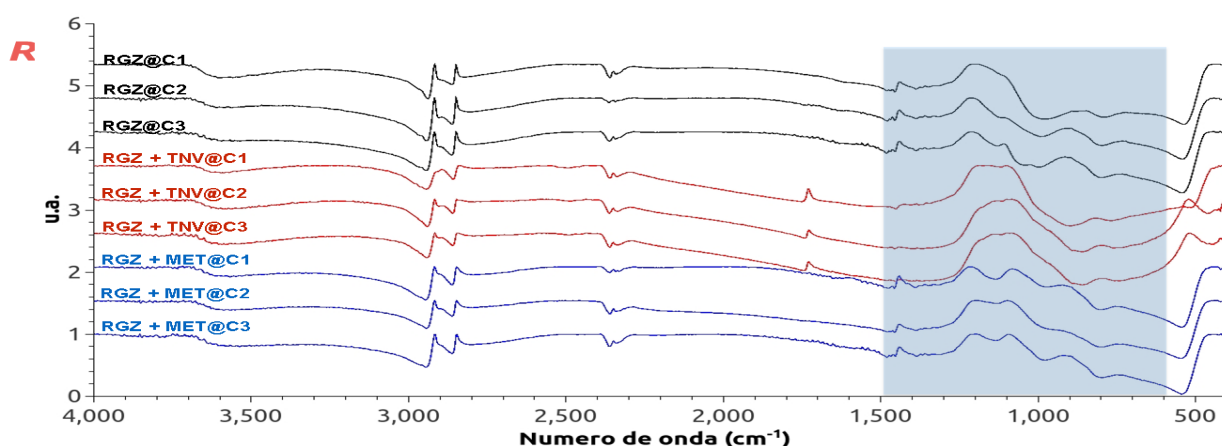


Figura 5. Conjunto de espectros de FTIR de todos os ciclos (C1-820h, C2-1460h e C3-2260h) das amostras degradadas pela irradiação com lâmpada incandescente. Regalrez 1094 10% (RGZ), Regalrez 1094 10% + Tinuvin 292 (RGZ+TNV) e Regalrez 1094 10% + metronidazol (RGZ+MET).

O conjunto de espectros das amostras irradiadas com lâmpadas de LED é mostrado na Figura 6. Em linha ao observado nas irradiações feitas com as lâmpadas incandescentes, as lâmpadas de LED induziram modificações moleculares também na região abaixo de 1500 cm^{-1} . Entretanto, neste caso (lâmpadas de LED), a amostra de Regalrez 1094 + Tinuvin 292 apresentou perfil espectral comparável ao do controle (Regalrez 1094 sem inibidor de fotooxidação). Deste modo, é possível inferir que o Tinuvin 292 não foi eficiente na proteção da estrutura molecular do Regalrez 1094.

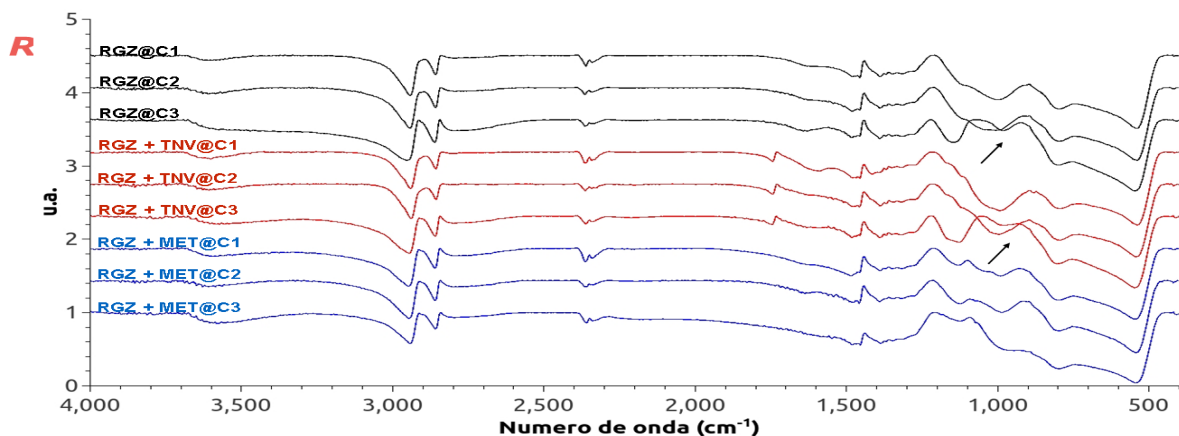


Figura 6. Conjunto de espectros de FTIR de todos os ciclos (C1-820h, C2-1460h e C3-2260h) das amostras degradadas pela irradiação por lâmpadas de LED. Regalrez 1094 10% (RGZ), Regalrez 1094 10% + Tinuvin 292(RGZ+TNV) e Regalrez 1094 10% + metronidazol (RGZ+MET).

O conjunto de espectros das amostras irradiadas com lâmpadas de UV ($\lambda \sim 253$ nm) é mostrado na Figura 7. A simples comparação entre os espectros permite inferir com segurança que mesmo vernizes estáveis – *e.g.* Regalrez 1094 – são conduzidos ao colapso estrutural por fótons de UV, reforçando o caráter radicalar do mecanismo de degradação deste tipo verniz. No caso das amostras que contém metronidazol como inibidor de fotooxidação, a irradiação com lâmpada de UV induziu o aparecimento de uma banca ~ 1780 cm^{-1} , característica de carbonilas vinílicas, o que sugere a oxidação do verniz. Em contrapartida, os sinais do Tinuvin 292 permanecem inalterados durante as mais de 1000 horas de irradiação com a lâmpada de UV. A grande questão, neste caso, é que o metronidazol, ainda que tenha permitido uma leve oxidação do Regalrez 1094, apresenta algum nível de estabilização dessa resina, fato comprovado pela comparação entre os ciclos de degradação controlada de Regalrez 1094 com e sem metronidazol.

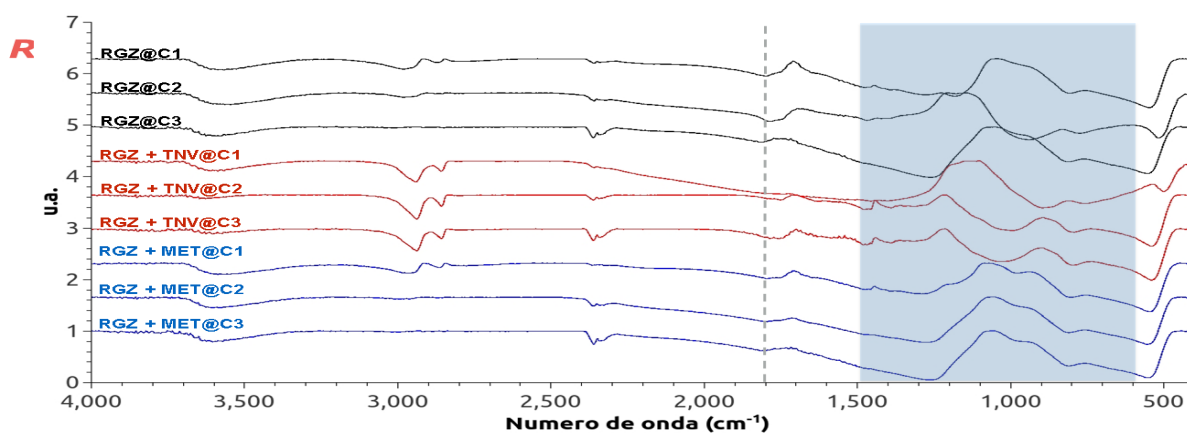


Figura 7. Conjunto de espectros de FTIR de todos os ciclos (C1-820h, C2-1460h e C3-2260h) das amostras degradadas pela irradiação da lâmpada de UV. Regalrez 1094 10% (RGZ), Regalrez 1094 10% + Tinuvin 292(RGZ+TNV) e Regalrez 1094 10% + metronidazol (RGZ+MET).

4 | CONCLUSÕES

FTIR de reflectância externa, apesar de não invasivo, não possui sensibilidade suficiente para analisar substâncias em concentrações menores, como os aditivos inibidores.

O metronidazol parece se comportar de forma distinta ao Tinuvin 292 frente a fotooxidações conduzidas em temperaturas mais altas (~ 60°C).

Foi possível observar o colapso estrutural da resina Regalrez 1094 na irradiação por lâmpadas de UV e o aparecimento de sinais de fotooxidação (~ 1780 cm⁻¹) em um verniz estabilizado com metronidazol.

Resultados sugerem uma ação HALS e UVLS (dual) do metronidazol, o que o define como o composto líder da pesquisa e como um possível inibidor de fotooxidação a ser utilizado na conservação de pinturas.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Farmácia Universitária (FF/UFRJ) pela doação do fármaco usado nos experimentos de degradação controlada e à FAPERJ pelos recursos do edital 11/2018. Alves, L.M. agradece à FAPERJ pela bolsa de estudos de Iniciação Tecnológica.

REFERÊNCIAS

Abbaz, T; Bendjeddou, A; Villemin, D. **Molecular structure, HOMO, LUMO, MEP, natural bond orbital analysis of benzo and anthraquinodimethane derivatives.** Pharmaceutical and biological evaluations. Abril 2018. Vol.5, p: 27-39. 10.26510/2394-0859.pbe.2018.04

Berns, R.S; de la Rie, E.R. **The Effect of the Refractive Index of a Varnish on the Appearance of Oil Paintings In studies in conservation.** P:251- 262. 10.1179/sic.2003.48.4.251. 2003.

Berns, R.S; de la Rie, E.R. **The relative importance of surface roughness and refractive index in the effects of varnishes on the appearance of paintings.** 13th triennial meeting Rio de Janeiro preprints. 2002. 10.1179/sic.2003.48.4.251

Das, J; Dhua, M. **UV-spectrophotometric assay method development and validation of metronidazole in bulk and tablete formulation.** Journal of PharmaSciTech. 3(2):106-109. 2014.

de la Rie, E. R; McGlinchey CW. **Stabilized dammar picture varnish.** Studies in Conservation. 34(3):137-146. 1989.

de la Rie, E. R. **Influence of varnishes on the appearance of paintings.** Studies in Conservation. 32(1):1-13. 1987.

de la Rie, E. R; C.W. McGlinchey. **New synthetic resins for picture varnishes. In Cleaning, retouching and coatings: Technology and practice for easel paintings and polychrome sculpture.** Preprints of the contributions to the Brussels Congress, 3–7 Setembro 1990. J.S. Mills and P. Smith, eds. London: International Institute for Conservation of Historic and Artistic Works: 168–73.

de la Rie, E. R; C.A. Maines. **Size-exclusion chromatography and differential scanning calorimetry**

of low molecular weight resins used as varnishes for paintings. ed. Elsevier: National Gallery of Art, Washington, DC. In Progress in Organic Coatings 52 (2005) 39–45. 2005.

Dietemann P; Higgitt C; Kalin, M; Edelmann MJ; Knochenmuss R.; Zenobi R. **Aging and yellowing of triterpenoid resin varnishes – Influence of aging conditions and resin composition.** Journal of Cultural Heritage.10(1):30-40. 2009.

Environmental Guidelines for Paintings – Canadian Conservation Institute (CCI) Notes 10/4 (1990). Government of Canada, Canadian Conservation Institute, 2017. Disponível em: <<https://www.canada.ca/en/conservation-institute>> Acesso em: 03 de março de 2020.

Farmakalidis, HV; Douvas, AM; Karatasios, I; Sotiropoulou, S; Argitis. P; Chrysoulakis, Y.; Kilikoglou. V. **Accelerated thermal ageing of acrylic copolymers, ciclohexanone-based and urea-aldehyde resins used in paintings conservation.** Mediterranean Archaeology and Archaeometry. 16(3):213-228. 2016.

Gijsman, P; Hennekens, J; Tummers, D. **The mechanism of action of hindered amine light stabilizer.** Polymer Degradation and Stability. 1993. p: 225-233.

Lighting for museums and galleries. Concord. Feilo Sylvania Europe Ltd. September 2017.

Mallégol, J; Gardette, J; Lemaire, J. **Long-term behavior of oil-based varnishes and paints.** Photo- and thermooxidation of cured linseed oil. J Amer Oil Chem Soc 77, 257–263. Março 2000. 10.1007/s11746-000-0042-4.

Nikafshar, S; Zabini, O; Ahmadi, M; Mirmohseni, A; Taseidifar, M; Naebe, M. **The effects of UV light on the chemical and mechanical properties of a transparent epoxy-diamine system in the presence of an organic UV absorber.** Materials. 14 fevereiro 2017. 10.3390/ma10020180.

Olender, D; Zwawiak, J; Lukianchuk, V; Lesyk, R.; Kropacz; Fojutowski, A.; Zaprutko, L. **Synthesis of some N-substituted nitroimidazole derivatives as potential antioxidante and antifungal agents.** European Journal of Medicinal Chemistry 44(1):645-652. 2009.

Smith, G.D; Johnson, R. **Strip ‘Teas’ - Solubility Data for the Removal (and Application) of Low Molecular Weight Synthetic Resins Used as Inpainting Media and Picture Varnishes.** WAAC Newsletter. Janeiro 2008. Volume 30: 11-19.

Step, E.N; Turro, N.J; Gande, M.E; Klemchuk, P.P. **Mechanism of polymer stabilization by hindered-amine light stabilizers (HALS).** Model investigations of the interaction of peroxy radicals with HALS amines and amino ethers. Macromolecules. 21 janeiro 1994.

Wearley, L. L; Anthony, G.D. **Metronidazole.** Analytical profiles of drug substances. The Squibb institute of medical research. Volume 5. New York: Academic Press. 1976.

World Health Organization. **Metronidazole oral suspension.** Adopted text for addition to The International Pharmacopoeia. Setembro 2011.

TRATAMENTO QUÍMICO NA RECUPERAÇÃO DE MERCÚRIO PRESENTES EM LÂMPADAS FLUORESCENTES

Data de aceite: 01/06/2020

Cesar Tatari

cesartatari@hotmail.com

Marcio Callejon Maldonado

mcmaldonado3011@gmail.com

Douglas Cunha Siva

douglas.silva290@etec.sp.gov.br

RESUMO: No Brasil são consumidas cerca de 100 milhões de lâmpadas fluorescentes anualmente, sendo que cerca de 90% das lâmpadas são descartadas de forma indevida, sem receber tratamento, assim uma grande quantidade de mercúrio é descartada no meio ambiente. O elemento mercúrio presente nas lâmpadas é altamente tóxico para o organismo humano. Este artigo apresenta uma forma de recuperação do mercúrio presentes em lâmpadas fluorescentes através de tratamento químico, uma área pouco explorada atualmente.

PALAVRAS-CHAVE: Mercúrio; Lâmpadas Fluorescentes; Recuperação.

ABSTRACT: In Brazil about 100 million fluorescent lamps are consumed every year which approximately 90% are discarded improperly, thus a large amount of mercury is

discharged into the environment. The element mercury existent in the lamp is highly toxic to the human body. This article presents a way for recovering the mercury present in fluorescent lamps by chemical treatment, an area little explored currently

KEYWORDS: Mercury; Fluorescent lamps; Recovery

1 | INTRODUÇÃO

O mercúrio possui grande utilização na sociedade atual, porém oferece um grande risco a mesma. É um elemento altamente tóxico, principalmente ao organismo humano, sua infecção pode gerar danos cerebrais e em diversos órgãos. Por este motivo há um cuidado maior quando o assunto é mercúrio. Produtos como lâmpadas fluorescentes, termômetros, barômetro que utilizam mercúrio não podem ser descartados de forma comum, pois uma vez que o mercúrio entra no ciclo da natureza, permanece na mesma por anos. (BERTOLDO, 2014).

Cada lâmpada tem certa quantidade de mercúrio, porém a lâmpada mais utilizada (tubular) possui aproximadamente 20mg, uma quantidade pequena quando se pensa em

unidades, porém é uma grande quantidade quando falamos dos números de lâmpadas consumidas, tornando a quantidade de mercúrio descartado devido a lâmpadas fluorescentes no meio ambiente significativa e perigosa, pois pode danificar a fauna e a flora do nosso planeta, contaminando até mesmo o homem. (RAPOSO, 2003).

Dada a importância do tratamento adequado ao mercúrio, o presente trabalho destina-se ao desenvolvimento de um equipamento capaz de efetuar com segurança o processo mecânico da técnica para que se desenvolva o processo químico de tratamento.

A escolha do tratamento químico está baseada na utilização em grande escala e interesse ao estudo em questão, segundo Romero (2006) o tratamento químico é baseado na precipitação do mercúrio do pó fosfórico estes são separados por meio de filtração, encaminhados então à reciclagem ou em alguns casos encaminhados aos aterros.

2 | EMBASAMENTO TEÓRICO

O elemento mercúrio recebeu este nome devido a sua fluidez e a alta capacidade de evaporar. Seu nome grego é hydrargyrum, que significa prata líquida, isto devido a sua aparência, pois o elemento é líquido a temperatura ambiente e possui uma cor prateada quando puro, seu símbolo é Hg devido ao seu nome grego. (BERTOLDO, 2014).

Quando o mercúrio é descartado no meio ambiente ele contamina o solo, a água de rios e mares, chegando a peixes, até contaminar o homem. (ZANICHELI et. al, 2004)

Um dos exemplos de contaminações se dá pelo descarte inadequado de lâmpadas fluorescentes foram implantadas em 1930, porém a fabricação das mesmas evoluiu grandemente com inúmeras inovações e melhorias de qualidade, combinadas ao bom domínio sobre as misturas de compostos com o pó fluorescente, modificando cores e eficiência das mesmas. (RAPOSO, 2001).

Atualmente existem basicamente dois tipos de processos mais utilizados para retirar o mercúrio presente nas lâmpadas fluorescentes. Existe o processo térmico e o processo químico. Ainda assim existe um terceiro o tratamento por sopro que não é muito utilizado. (ZANICHELI et. al, 2004)

3 | MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Retirada do Pó Fosfórico e do Gás Mercúrio da Lâmpada

Para começar o tratamento e a retirada do pó fosfórico e do gás mercúrio da lâmpada fluorescente, foi feito um equipamento para que os analistas não entrassem em contato com o mercúrio, pois o mesmo é altamente tóxico e nocivo à saúde humana. O equipamento é composto por um cano de PVC com uma alavanca, onde a lâmpada é quebrada e um recipiente metálico que acumula uma solução que circula no sistema reagindo com o gás

e o pó, limpando o vidro e voltando ao sistema, que armazena a solução para posterior tratamento – as duas partes são interligadas por mangueiras -. O equipamento pode ser visto nas imagens a seguir:



Figura 1: Cano de PVC com alavanca

Fonte: Acervo pessoal, 2018.



Figura 2: Reservatório metálico.

Fonte: Acervo pessoal, 2018.

3.2 Tratamento – Reações de Precipitação

A primeira solução utilizada para limpar o vidro e retirar o pó fosfórico foi ácido muriático, que contém HCl em sua composição e é mais econômico para o tratamento. Foram retiradas alíquotas da solução, pois para testes o tratamento foi feito em pequena escala, foi preenchido meio tubo de ensaio e levou-se a centrifugação, o sobrenadante foi armazenado para posterior tratamento e ao precipitado acrescentou-se tiocianato 1 mol.L^{-1} levando ao banho-maria, esta solução resultou em um precipitado amarelo e a este adicionou-se água-régia e com a dissolução do precipitado formou-se uma solução homogênea e a esta adicionou-se cloreto de estanho $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ e hidróxido de amônio $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ obtendo o mercúrio metálico.

4 | RESULTADOS

Com as reações de precipitação e identificação conseguiu-se obter um precipitado com cor característica branca no fundo do tubo e coloração escurecida ao redor, indicando a precipitação do mercúrio apontando que se tratava de mercúrio I, como indicado na figura 3:

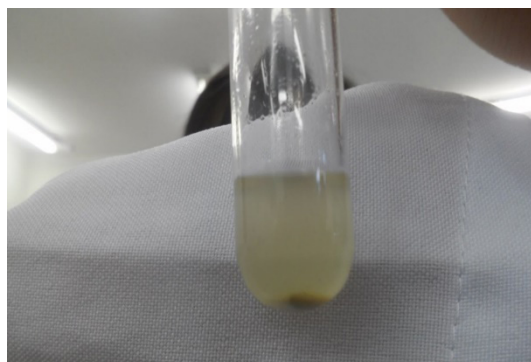


Figura 3: Amostra contendo precipitado de mercúrio I.

Fonte: Acervo pessoal, 2018.

5 | DISCUSSÃO

O trabalho desenvolvido ofereceu grandes resultados, pois comprovou a presença do mercúrio na lâmpada fluorescente e a possibilidade de um tratamento químico, desta maneira abre possibilidades para novas pesquisas na área, o equipamento desenvolvido teve bons resultados de execução, tornando um trabalho seguro e possível em escala laboratorial. Estão sendo desenvolvidas pesquisas para a separação do mercúrio da amostra e para o tratamento do sobrenadante produzido durante o processo.

É muito importante o desenvolvimento de pesquisas nessas áreas, pois amplia as possibilidades de tratamento tornando-o mais acessível e assim diminuindo a poluição e a bioacumulação do mercúrio na natureza causado pelos descartes indevidos de lâmpadas fluorescentes.

6 | CONCLUSÕES

Verificou-se que a metodologia adotada é eficaz para a precipitação do mercúrio e retirada das lâmpadas, principalmente com a elaboração do equipamento para realizar a quebra das mesmas, tornando então possível a precipitação do mercúrio e seu efetivo destino de descarte.

REFERÊNCIAS

COSTA, Luciano. T; DAMAS, G. B; BERTOLDO, B. **Merúrio da antiguidade aos dias atuais. Revista Virtual de Química.** São Paulo. v.6, n,4, 2014.

RAPOSO, C. **Contaminação ambiental provocada pelo descarte não controlado de lâmpadas de mercúrio no Brasil.** 2001. Tese (Doutorado em Geologia)- Departamento de Geologia, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2001.

ROMERO, T. **Reciclagem de lâmpadas fluorescentes tem solução brilhante. Inovação tecnológica,** Agência FAPESP. São Paulo, 2006.

Claudia Zanicheli, Ivan Bueno Peruchi, Luis Augusto Monteiro, Suely Ap. da Silva João, Vitor Flávio Cunha. **Reciclagem de lâmpadas Aspectos Ambientais e Tecnológicos.** PONTIFICIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DE CAMPINAS CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS AMBIENTAIS E DE TECNOLOGIAS FACULDADE DE ENGENHARIA AMBIENTAL. 09 de Novembro de 2004.

QUANTIFICAÇÃO DOS COMPOSTOS FENÓLICOS, FLAVONOIDES E ATIVIDADE ANTIOXIDANTE EM MEL DE *Melipona subnitida* D.

Data de aceite: 01/06/2020

Data de submissão: 15/04/2020

Maria da Conceição Tavares Cavalcanti Liberato

Universidade Estadual do Ceará – UECE – Curso
de Química; Fortaleza – Ceará; [http://lattes.cnpq.
br/2153415166936745](http://lattes.cnpq.br/2153415166936745)

Paulo Roberto Santos de Lima

Universidade Federal do Ceará – UFC; Fortaleza
– Ceará

ORCID: <https://orcid.org/0000-001-8923-8469>

Glemilson Moita de Aguiar

Universidade Estadual do Ceará – UECE;
Fortaleza – Ceará

<http://lattes.cnpq.br/2821960248114237>

Ítalo Ramon Rocha Muniz

Universidade Estadual do Ceará – UECE;
Fortaleza – Ceará

<http://lattes.cnpq.br/1275789011476224>

Renata Almeida Farias

Universidade Estadual do Ceará – UECE;
Fortaleza – Ceará

<http://lattes.cnpq.br/5922922922351863>

Joaquim Rodrigues de Vasconcelos Neto

Universidade Federal do Ceará – UFC; Fortaleza
– Ceará

<http://lattes.cnpq.br/6521589428354211>

Luziane Rocha da Silva

Universidade Estadual do Ceará – UECE;
Fortaleza – Ceará

<http://lattes.cnpq.br/2941865694704335>

Vanessa Cristina Silva Vasconcelos

Universidade Estadual do Ceará – UECE;
Fortaleza – Ceará

<http://lattes.cnpq.br/3582259014871209>

RESUMO: Mel é o produto das abelhas melíferas a partir do néctar das flores, secreções de partes vivas das plantas ou de excreções de insetos sugadores de plantas. As abelhas recolhem, transformam e combinam com substâncias específicas próprias, armazenam e deixam amadurecer nos favos da colméia. O Estado do Ceará está dividido em regiões para efeito de planejamento: 1.Região Metropolitana de Fortaleza; 2.Litoral Oeste; 3.Sobral/Ibiapaba; 4.Sertão dos Inhamuns; 5.Sertão Central; 6.Baturité; 7.Litoral Leste/Jaguaribe; 8. Cariri/Centro Sul. Trinta e uma amostras de méis de *M. subnitida* foram obtidas entre 2012 e 2015 nas regiões cearenses e analisadas para determinação de flavonoides, fenóis totais e atividade antioxidante. Os resultados apresentaram semelhanças dentro de cada região.

PALAVRAS-CHAVE: Análises; Mel de Abelha; *Melipona subnitida* D.; Estado do Ceará

QUANTIFICATION OF PHENOLIC COMPOUNDS, FLAVONOIDS AND ANTIOXIDANT ACTIVITY IN HONEY OF *Melipona subnitida* D.

ABSTRACT: Honey is the product of the bees from the nectar of flowers, secretions from living parts of plants or excretions from plant-sucking insects. Bees collect, transform and combine with specific substances, stock and let them mature in the hive combs. Ceara State is divided into regions for planning purposes: 1. Metropolitan Region of Fortaleza; 2. West Coast; 3. Sobral / Ibiapaba; 4. Inhamuns Hinterland; 5. Central Hinterland; 6. Baturité; 7. East Coast / Jaguaribe; 8. Cariri / South Centre. Thirty-one samples of *M. subnitida* honeys were obtained between 2012 and 2015 in the Ceara regions and analyzed to determine flavonoids, total phenols and antioxidant activity. The results showed similarities within each region.

KEYWORDS: Analyses; Honey Bee; *Melipona subnitida* D., Ceara State

1 | INTRODUÇÃO

As abelhas nativas brasileiras são conhecidas como abelhas sem ferrão por possuírem um ferrão atrofiado, não podendo usá-lo em sua defesa. Os meliponíneos são abelhas sociáveis encontradas nas regiões tropicais e subtropicais sendo os principais polinizadores nativos e visitantes da floração das plantas tropicais (NOGUEIRA NETO *et al.*, 1986). Atualmente, a meliponicultura começa a destacar-se na economia cearense. As características dos produtos das abelhas do Ceará são peculiares pela existência de vegetação mista com encraves de cerrado e mata atlântica na Caatinga, presença de mangues, e climas com muitas variações (LIBERATO; MORAIS, 2016). A composição do mel depende da abelha, da planta visitada por ela e das condições climáticas. No gênero *Melipona* encontram-se várias espécies, entre elas a *Melipona subnitida* D., mais encontrada no Ceará e Rio Grande do Norte. O Ceará está dividido em 8 macrorregiões para efeito de planejamento possuindo complexos vegetacionais diferenciados: 1. Região Metropolitana de Fortaleza; 2. Litoral Oeste; 3. Sobral/Ibiapaba; 4. Sertão dos Inhamuns; 5. Sertão Central; 6. Baturité; 7. Litoral Leste/Jaguaribe; 8. Cariri/Centro Sul (ANUÁRIO DO CEARÁ, 2014). O objetivo desse trabalho foi estudar a composição de 31 amostras do mel de *M. subnitida* D. obtidas nas macrorregiões cearenses determinando compostos fenólicos (SINGLETON *et al.*, 1999) flavonóides (MEDA *et al.*, 2005) e atividade antioxidante (BRAND-WILLIAMS *et al.*, 1995).

2 | MATERIAL E MÉTODOS:

2.1 Amostras

Obtidas de meliponicultores entre 2012-2015.

2.2 Metodologias

2.2.1 Compostos Fenólicos

Diluiu-se 5g de mel em 50mL de H₂O destilada. Filtrou-se. A 0,5mL de solução adicionou-se 2,5mL do reagente Folin–Ciocalteu 0,2N. Após 5min, adicionou-se 2mL de solução de Na₂CO₃ (75g/L) e após 2hs, a absorbância foi lida a 760nm, contra branco de H₂O destilada. As análises foram realizadas em triplicata e a média expressa em mg de EAG/100g de mel (SINGLETON *et al.*, 1999).

2.2.2 Flavonóides

Preparou-se solução de 5g de mel em H₂O em balão de 25mL. Tomou-se 2mL da solução de mel, 1,0mL de AlCl₃ a 2,5% e completou-se com H₂O em balão de 25mL. Após 30min fez-se a leitura em espectrofotômetro. Foram realizadas análises em triplicata, e a média foi expressa em mg de EQ/100g de mel (MEDA *et al.*, 2005).

2.2.3 Atividade Antioxidante

Pesou-se 0,001g de DPPH, acrescentou-se 50mL de CH₃OH; transferiu-se para balão de 50mL, envolto em papel alumínio. Fez-se a leitura em espectrofotômetro. Uma alíquota de 0,75mL de solução de mel (0,5g de mel para 5mL de CH₃OH) foi adicionada a 1,5mL da solução de DPPH (90mg/L). Após 30 min, a absorbância foi lida a 517nm contra branco de H₂O/CH₃OH (1:1). A Atividade antioxidante é igual a % Inibição=[(absorbância do DPPH–absorbância da amostra)/absorbância do DPPH] x 100. A média de 3 leituras de IC₅₀ de cada amostra foi determinada graficamente (BRAND WILLIAMS, *et al.*, 1995).

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

Em cada macrorregião há méis de *Melipona subnitida* D. analisados que se destacam por suas propriedades. Além do aspecto territorial deve-se levar em conta as preferências da abelha na coleta do néctar. Na MR1 destaca-se o mel da região de Guaiúba por seus teores de flavonoides e fenóis totais bem como por sua atividade antioxidante excelente. Na MR2 a amostra da região de Paracuru apresenta altos teores de flavonoides e fenóis totais, porém sua atividade antioxidante não é boa. Dessa forma pode-se concluir que os compostos fenólicos presentes nesse mel não possuem influência sobre a atividade antioxidante. Na MR3 destaca-se o mel da região de Ibiapina por sua atividade antioxidante superior aos demais da macrorregião. Na MR4 a amostra de Tauá apresenta excelente atividade antioxidante, ocorrendo o mesmo com o mel de Ibicuitinga situada na MR5. Na MR6 o mel de Barreira apresenta excelente atividade antioxidante, embora também se

destaquem os méis de Canindé, Capistrano, Itapiúna e Redenção pelo alto conteúdo de fenóis totais. Na MR7, o mel de Limoeiro do Norte tem alta atividade antioxidante e na MR8 o de Mauriti tem destaque pelos teores de flavonoides e fenóis totais e pela atividade antioxidante. Analisando méis de *Apis mellifera* L. dessa mesma macrorregião, Farias *et al.* (2016) encontraram valores semelhantes. Liviu *et al.* (2009) estudaram 23 méis de *Apis mellifera* L. coletados em diferentes regiões da Romania e observaram variações nas propriedades antioxidantes e fenóis totais dependendo da fonte botânica ou geográfica. Os resultados das análises encontram-se na tabela 1.

Macrorregião	Local de coleta	Flavonoides (mg EQ/100g)	Fenóis Totais (mg EAG/100g)	Atividade Antioxidante (mg/mL)
MR1	Cascavel	12,01±0,05	37,08±0,03	58,37±0,15
MR1	Guaiúba	15,97±0,68	66,43±0,85	27,83±0,53
MR1	Horizonte	12,13±0,24	30,15±1,52	48,96±0,14
MR1	Pacajus	10,55±0,08	29,61±1,17	49,69±0,15
MR1	Pindoretama	5,16±0,32	14,43±0,74	86,43±1,98
MR2	Camocim	7,22±0,55	18,33±0,13	67,95±0,50
MR2	Barroquinha	3,12±0,08	25,79±0,01	78,31±0,31
MR2	Itapajé	3,34±0,41	14,43±2,01	86,75±1,98
MR2	Paracuru	17,94±1,80	143,09±0,96	12,64±0,25
MR2	Uruoca	15,57±0,68	58,11±2,10	33,42±0,87
MR3	Ibiapina	4,39±0,69	17,80±1,03	39,60±0,38
MR3	Meruoca	6,20±0,88	12,16±1,82	83,82±0,17
MR4	Catunda	3,15±0,24	24,34±0,99	46,48±1,12
MR4	Crateús	3,25±1,38	12,26±0,04	95,54±0,87
MR4	Parambu	5,26±0,71	16,59±0,24	63,39±0,50
MR4	Tauá	13,01±0,23	68,55±1,01	28,27±1,41
MR5	Ibicuitinga	12,99±0,16	69,15±0,26	30,91±0,18
MR5	Itatira	2,41±0,31	16,56±0,63	37,84±0,33
MR6	Barreira	15,88±0,84	62,87±0,03	17,52±0,02
MR6	Canindé	18,14±0,94	135,07±0,14	30,38±1,33
MR6	Capistrano	16,96±0,83	95,22±0,96	33,23±0,11
MR6	Itapiúna	10,31±0,56	30,69±0,07	26,72±2,66
MR6	Ocara	10,11±0,03	33,90±0,01	42,07±0,04
MR6	Redenção	17,55±1,18	105,81±0,78	35,16±1,08
MR7	Aracati	14,78±0,41	58,61±0,25	22,31±0,45
MR7	L. do Norte	15,18±0,62	46,21±0,11	10,79±0,25
MR7	M. Nova	16,36±1,18	98,72±2,86	19,46±0,41
MR8	Crato	5,87±0,17	13,12±0,89	94,36±1,42
MR8	Iguatu	9,15±0,22	26,69±0,35	81,66±1,22
MR8	Mauriti	17,01±0,15	149,30±0,97	19,27±0,12

Tabela 1 – Resultados referentes aos méis por macrorregião do Ceará

4 | CONCLUSÕES

Pelos resultados conclui-se que muitas variáveis interferem na composição do mel dentro de uma mesma macrorregião. O clima influencia na diversidade de plantas durante a coleta do néctar pelas abelhas levando ao mel compostos fitoquímicos e atividades biológicas. Porém, nem sempre um teor maior de fenóis levará às atividades biológicas esperadas, isso porque existem inúmeros compostos fenólicos que não apresentam atividades biológicas idênticas.

REFERÊNCIAS

ANUÁRIO DO CEARÁ. 2014. Fortaleza: **Jornal O POVO**, 2014. 690p.

BRAND-WILLIAMS, W.; CUVELIER, M. E.; BERST, C. Use of a free radical method to evaluate antioxidant activity. **Lebensmittel Wissenschaftund Technologie**, v. 28, p. 25-30, 1995.

FARIAS, R. A.; LIBERATO, M. C. T. C.; CIPRIANO, E. DE B.; AGUIAR, G. M. DE; MUNIZ, I. R. R.; VASCONCELOS NETO, J. R. DE; GOMES, C. R. DOS S. Investigação da atividade antiacetilcolinesterase em méis de *Apis mellifera* oriundos dos Estados do Ceará e Piauí. **Revista de Química Industrial**. 4º trimestre, 2016.

GRUPO MERCADO COMUM (GMC). **Resolução nº 15 de 1994, do GMC**. 1994.

LIBERATO, M. C. T. C.; MORAIS, S. M. **Produtos Apícolas do Ceará e suas Origens Florais - Características Físicas, Químicas e Funcionais**. Fortaleza: EdUECE, 2016. 132p.

LIVIU, A. M.; DANIEL, D.; MOISE, A. *et al.* Physico - Chemical and bioactive properties of different floral origin honeys from Romania. **Food Chemistry**, v. 112, p. 863-867. 2009.

MAIA, G. N. **Caatinga: árvores e arbustos e suas utilidades**. 1ª Ed. São Paulo: D&Z Computação Gráfica e Editora. 2004. 413p.

MEDA A, LAMIEN CE, ROMITO M, MILLOGO J, NACOU LMA OG: Determination of the total phenolic, flavonoid and proline contents in Burkina fasan honey, as well as their radical scavenging activity. **Food Chemistry**, v.91, p.571–577. 2005.

NOGUEIRA-NETO, P.; IMPERATRIZ-FONSECA, V. L.; KLEINERT-GIOVANNINI, A.; VIANA, B. F.; CASTRO, M. S. de. **Biologia e Manejo das abelhas sem ferrão**. São Paulo: Tecnapis, 1986. 54p.

SINGLETON VL, ORTHOFER R, LAMUELA-RAVENTOS RM: Analysis of total phenols and other oxidation substrates and antioxidants by means of Folin-Ciocalteu reagent. **Methods Enzymology** v. 299, p.152–178. 1999.

O USO DA ACETIL-L-CARTININA (LAC) NO DIAGNÓSTICO E TRATAMENTO DA DEPRESSÃO

Data de aceite: 01/06/2020

Data de submissão: 06/03/2020

Danielle Cristina Gomes

Faculdade Única de Ipatinga

Ipatinga / Minas Gerais

<http://lattes.cnpq.br/0239266177986084>

Ascalazan Julio Bartles Marcondes

Faculdade Única de Ipatinga

Ipatinga / Minas Gerais

<http://lattes.cnpq.br/2220723677607186>

Beatriz Stefany dos Santos

Faculdade Única de Ipatinga

Ipatinga / Minas Gerais

<http://lattes.cnpq.br/1036748700030942>

RESUMO: A depressão sendo considerada o mal do século XXI, atualmente encontrada em diversos pacientes onde não se faz discriminação de idade, gênero ou raça, possuindo anteriormente como seu principal diagnóstico a apresentação de sintomas característicos como: estado deprimido, dificuldade de raciocínio, perda de libido, aumento ou diminuição significativos de apetite, podendo ser possível um quadro de desnutrição. A doença, considerada um grave problema mental também possui características

de alterações neuronais, cognitivas e comportamentais, tendo isso em mente observou níveis abaixo do esperado de acetil-L-cartinina em pacientes com o diagnóstico de depressão, a substância está ligada ao humor e importante para a função do hipocampo e atitudes comportamentais, pode ser verificada por dados quantitativos diretamente em análise sanguínea, através do método enzimático.

PALAVRAS – CHAVE: Depressão, doença, acetil-L-cartinina

THE USE OF ACETYL-L-CARTININE (LAC) IN DIAGNOSIS AND TREATMENT OF DEPRESSION

ABSTRACT: Depression is considered the evil of the 21st century, currently found in several patients where there is no discrimination of age, gender or race, having previously as its main diagnosis the presentation of characteristic symptoms such as: depressed state, difficulty in reasoning, loss of libido, significant increase or decrease in appetite, and it may be possible a malnutrition. The disease, considered a serious mental problem also has characteristics of neuronal, cognitive and behavioral changes, having this in mind observed levels below the expected acetyl-L-cartinin in patients with the

diagnosis of depression, the substance is linked to mood and important for the function of the hippocampus and behavioral attitudes, can be verified by quantitative data directly in blood analysis, through the enzymatic method.

KEYWORDS: Depression, disease, acetyl-L-carnitin.

1 | INTRODUÇÃO

A depressão considerada o mal do século XXI, sendo assim constitui um grave problema de saúde pública devido a quantidade de pessoas que possuem a doença. Seus sintomas utilizados para diagnóstico são: estado deprimido (tristeza profunda), interesse diminuído ou perda de empolgação para realizar atividades que anteriormente eram prazerosas, dificuldade de concentração, letargia, perda ou aumento significativo de apetite (GONÇALVES, et.al, 2017). Uma doença antes considerada como um problema mental, após estudos realizados pela PNAS, está sendo reconsiderada como uma alteração do sistema neural, cognitivo e comportamental, possuindo uma relação com testes clínicos capazes de fornecer evidências dessa alteração psicológica (GONÇALVES, et.al, 2017). Estudos recentes apontaram que em pessoas com diagnóstico de depressão, possuem um nível menor de acetil – L- carnitina, sendo mais específico em pacientes com o tipo grave da doença e naqueles que a apresentaram na infância (ROMANZOTI, 2018).

2 | OBJETIVO

Apresentar o estudo da acetil – L- carnitina, no diagnóstico da depressão.

3 | MÉTODOS

Trata-se de uma revisão de caráter descritivo como fundamentação em levantamento em artigos científicos utilizando bases de dados como, Google acadêmico e Scielo. Foram utilizados os descritores “depressão”, “diagnóstico tratamento depressivo” e “acetil-L-carnitina”.

4 | RESULTADOS

Considerada uma substância importante para o sistema nervoso a acetil-L-carnitina, está ligada ao humor, sendo uma molécula endógena, importante para a função do hipocampo e domínios comportamentais. Encontrada naturalmente em indivíduos saudáveis, presentes no plasma e em tecidos saudáveis possui fórmula molecular de: $C_9H_{17}NO_4HCl$ e peso de: 239,7. O seu diagnóstico quantitativo se dá pela coleta de

amostra em frasco com heparina de sódio ou lítio e análise é através do método enzimático. Após pesquisas realizadas por cientistas pessoas com menores doses do biomarcador, foram as que apresentaram maiores quadros depressivos (JUNIOR, et al., 2018).

5 | CONSIDERAÇÕES FINAIS

Estudos sobre o diagnóstico da acetil-L-cartinina ainda estão sendo realizados acerca do seu diagnóstico e eficácia utilizando a suplementação da substância em pacientes com transtorno depressivo maior, afim de desenvolver antidepressivos mais eficazes e com mínimos efeitos colaterais, bem como a mudança dos hábitos de vida e alimentação rica em acetil-L-cartinina, uma vez que psicofármacos e antidepressivos padrões desenvolvem depressão resistente ao tratamento convencional.

REFERÊNCIAS

GONÇALVES, Angela Maria Corrêa, TEIXEIRA, Maria Tereza Bustamante, GAMA, Jairo Roberto de Almeida, LOPES, Claudia Souza, SILVA, Gulnar Azevedo, GAMARRA, Carmen Justina, DUQUE, Kristiane de Castro Dias, MACHADO, Maria Lucia Sarim Miranda. **Prevalência de depressão e fatores associados em mulheres atendidas pela Estratégia de saúde da família.** J. Brasil Psiquiatrico, 2017.

JUNIOR, Antonio Santos de Araujo, FAZZITO, Mirella Martins, JUHAS, Yolanda M. Mazzaro, JUHAS, Thiago Robles. **Descoberta do biomarcador pode mudar o rumo do diagnóstico e tratamento da depressão.** Araujo e Fazzito, 2018.

ROMANZOTI, Natasha. **A falta de uma única molécula pode ser a causa da depressão em milhões de pessoas.** Revista Hype Science – Bem estar, 2018.

CAPÍTULO 8

PLANTAS MEDICINAIS COM EFEITOS ANTITUSSÍGENOS E EXPECTORANTES COMO FONTE DE TRATAMENTO RESPIRATÓRIO: UMA REVISÃO

Data de aceite: 01/06/2020

Data de submissão: 09/03/2020

Valdiléia Teixeira Uchôa

Universidade Estadual do Piauí, Departamento de Química

Teresina, Piauí.

<http://lattes.cnpq.br/2154218010272216>

Deydiellen Gomes de Sousa

Universidade Estadual do Piauí, Departamento de Química

Piripiri, Piauí.

<http://lattes.cnpq.br/2771822199403692>

Patrícia e Silva Alves

Universidade Federal do Piauí, Departamento de Química

Teresina, Piauí

<http://lattes.cnpq.br/0766902581240556>

Gilmânia Francisca Sousa Carvalho

Universidade Estadual do Piauí, Departamento de Química

Teresina, Piauí.

<http://lattes.cnpq.br/7765951389009582>

Herbert Gonzaga Sousa

Universidade Estadual do Piauí, Departamento de Química

Teresina, Piauí.

<http://lattes.cnpq.br/7608668641353890>

Antônio Rodrigues da Silva Neto

Universidade Estadual do Piauí, Departamento de Química

Teresina, Piauí.

<http://lattes.cnpq.br/0339817271811346>

João Paulo Rodrigues da Silva

Universidade Estadual do Piauí, Departamento de Química

Teresina, Piauí.

<http://lattes.cnpq.br/6056102580377105>

Katianne Soares Lopes

Universidade Estadual do Piauí, Departamento de Química

Teresina, Piauí.

<http://lattes.cnpq.br/3468433742727309>

Maria Lanna Souza da Silva

Universidade Estadual do Piauí, Departamento de Química

Teresina, Piauí.

<http://lattes.cnpq.br/0740709020430347>

Maria de Sousa Santos Bezerra

Universidade Estadual do Piauí, Departamento de Química

Teresina, Piauí.

<http://lattes.cnpq.br/0058794165752078>

Renata da Silva Carneiro

Universidade Estadual do Piauí, Departamento de Química

Teresina, Piauí.

<http://lattes.cnpq.br/5194886442235155>

Tatiana de Oliveira Lopes

Universidade Estadual do Piauí, Departamento de Química

Teresina, Piauí.

<http://lattes.cnpq.br/9110503068420524>

ABSTRACT: *Mikania glomerata* is a medicinal plant that has pharmacological activities, which include antiallergic, antimicrobial, analgesic, anti-inflammatory, antioxidant activities, among others. *Hedera helix* acts to combat secretory, mucolytic and expectorant diseases. For *Pelargonium sidoides* it is used to treat respiratory tract infections. The study aims to review the plants *Mikania glomerata*, *Hedera helix* and *Pelargonium sidoides* used in the treatment of respiratory tract diseases, useful for future research in the development of new herbal medicines. A bibliographic research was carried out with 56 articles found in Scopus, Web of Science, Academic Google, SciELO, ANVISA and Ministry of Health databases from 2006 to 2019. The articles were analyzed from the title, content and text, referring to the studies that involves the use of herbal medicines for the treatment of respiratory diseases. The plants under the study demonstrated their efficacy in treatment and cure of the respiratory diseases. The analyzed publications had greater coverage for the *Hedera helix* L. plant in the year 2016. The ease of obtaining the plants and their less side effects has provided safety for the treatment of many respiratory diseases, such as asthma, bronchitis, reflux, sinusitis, tuberculosis, among others, allowing to attenuate or even eliminate diseases.

KEYWORDS: Antitussive, *Hedera helix*, *Mikania glomerata*, *Pelargonium sidoides*, Phytotherapy.

MEDICINAL PLANTS WITH ANTITUSSIVE AND EXPECTORANT EFFECTS AS SOURCE FOR RESPIRATORY TREATMENT: A REVIEW

RESUMO: *Mikania glomerata* é uma planta medicinal que possui atividades farmacológicas, que incluem atividades antialérgicas, antimicrobianas, analgésicas, anti-inflamatórias, antioxidantes, entre outras. *Hedera helix* atua no combate a doenças secretoras, mucolíticas e expectorantes. O *Pelargonium sidoides* é usado para tratar infecções do trato respiratório. O estudo tem como objetivo rever as plantas *Mikania glomerata*, *Hedera helix* e *Pelargonium sidoides* utilizadas no tratamento de doenças do trato respiratório, úteis para futuras pesquisas no desenvolvimento de novos fitoterápicos. A pesquisa bibliográfica foi realizada com 56 artigos encontrados nas bases de dados Scopus, Web of Science, Academic Google, SciELO, ANVISA e Ministério da Saúde de 2006 a 2019. Os artigos foram analisados a partir do título, conteúdo e texto, referentes aos estudos que envolvem o uso de fitoterápicos no tratamento de doenças respiratórias. As plantas estudadas demonstraram sua eficácia no tratamento e cura de doenças respiratórias. As publicações analisadas apresentaram maior cobertura para a planta *Hedera helix* L. no ano de 2016. A facilidade de obtenção das plantas e seus menores efeitos colaterais tem proporcionado segurança para o tratamento de muitas doenças respiratórias, como asma, bronquite, refluxo, sinusite, tuberculose, entre outras, permitindo atenuar ou mesmo eliminar doenças.

PALAVRAS-CHAVE: Antitússico, *Hedera helix*, *Mikania glomerata*, *Pelargonium sidoides*, Fitoterapia.

1 | INTRODUCTION

Herbal or herbal medicines are defined through preparations with therapeutic benefits, in the treatment and cure of diseases (Ghazali et al., 2019). Due to the search for new alternatives for the treatment of diseases, the Ministry of Health implemented the National Policy on Medicinal Plants and Herbal Medicines (PNPMF) (Brazil, 2006), which brought perspectives for curing diseases through the use of medicinal plants.

The use of alternative practices as an option for health care led to the use of herbal medicines (Rezende & Cocco, 2002), opting for the use of plants with medicinal effects, mainly because they have fewer side effects. Its activities and compositions are well known and proven by scientific studies (Pontes et al., 2007). Among the thousands of species of medicinal plants used in antitussive and expectorant treatment, *Mentha piperita* stands out, *Eucalyptus globulus* and *Copaifera multijuga* stand out, which have antitussive and expectorant activities (Tavares et al., 2006).

The *Mikania glomerata* Spreng., is a medicinal plant, belonging to the Asteraceae family, popularly known as guaco, its leaves are used in the treatment of asthma, bronchitis, rheumatic fever and cough (Della Pasqua et al., 2019). It has pharmacological properties, such as antiallergic, antimicrobial, analgesic, anti-inflammatory, antioxidant and antidiarrheal activities (Moreti et al., 2017). Phytochemical studies revealed that its main constituents are coumarin, coumaric acid, sesquiterpenes and diterpenes. The diterpene, ent-caur-16-en-19-oic acid correspond approximately 48.94% of its composition (Moreti et al. 2017). In 1929, *M. glomerata* was recognized by the Brazilian Pharmacopoeia, 1st Edition, and currently, the syrup and the oral solution based on extracts from this plant are provided by the Unified Health System (SUS) (Della Pasqua et al., 2019).

The *Hedera helix* L. is a plant of the family Araliaceae, its fresh leaves and stems are used to treat cough, asthma, bronchitis and other respiratory diseases, which have proved effective in several European countries. This species is registered in the European Pharmacopoeia as herbal medicine (Sun et al., 2016). As a medicament, the plant contains mainly triterpenoid saponins which include hederacoside C, α -hederin, hederacoside B and hederacoside D (Sun et al., 2016). After several studies on *H. helix*, it was found to be effective as a herbal remedy in the search for cure against secretory, mucolytic and expectorant diseases (Lang et al., 2015).

The *Pelargonium sidoides* DC, belongs to the family Geraniaceae, popularly known as Umckaloabo, and has been used to treat diseases including bronchitis, cough and tuberculosis (Agbabiaka et al., 2008). Commercial phytotherapeutics were formulated from *P. sidoides* tubers because of their ethnobotanical importance (Samie et al., 2019). It is currently marketed as a cough syrup in Germany and is used in the treatment of respiratory infections. In addition, it has been incorporated and marketed in products in South Africa as Flugon® and Linctagon® for similar indications (Aboobaker et al., 2019).

It is worth mentioning that the main constituents isolated from the *P. sidoides* plant were composed of coumarins, simple phenolic structures, as well as flavonoids and catechin derivatives (Schnitzler et al., 2008).

Considering scientific publications on efficacy of *H. helix*, *M. glomerata* and *P. sidoides* as antitussive and expectorant it is evident that these plants have the potential to prevent, ameliorate or even cure the above mentioned diseases. The objective of this study was to carryout a bibliographic survey of phytotherapeutics that have potential efficacy as antitussive and expectorant in the treatment of respiratory diseases.

2 | MATERIAL AND METHODS

The present study is based on an integrative and literary review, which include articles from periodicals, ANVISA and Ministry of Health websites. The research is bibliographical and exploratory, in a qualitative and descriptive character, carried out from 2006 to 2019, where it searched - filtering information in order to obtain relevant data on the subject, through the use of complete scientific papers. The analysis of approximately 56 articles was performed under three categories: reading the title, abstract and evaluating the full text.

Considering the bibliographical study, the guiding question of the research was: *What are the contributions of phytotherapeutics for the treatment and cure of antitussive and expectorant respiratory diseases?* In order to obtain a better delimitation of the research and a more solid search for the answer of the problem, the articles from 1999 to 2019 were selected from the databases of Scopus, Web of Science, Google Scholar and Scielo, using following keywords: phytotherapics, antitussives, Mikania glomerata, Hedera helix and Pelargonium sidoides.

The inclusion criteria used were based on the study of articles with thematic ones on the use of herbal medicines, the methods used and their effectiveness, written in the Portuguese and English languages. Articles that escaped the above mentioned topic and were in languages other than those suggested were excluded.

3 | RESULTS AND DISCUSSION

Regarding the phytotherapy of respiratory diseases, the study was restricted to three plants, of importance in the treatment of diseases associated with the respiratory system that, consequently cause cough, are: *M. glomerata*, *H. helix* and *P. sidoides*. Among the works evaluated, we found experimental studies in animals, humans and fungi, which met the suggested proposals, finding satisfactory results for the treatment and even the cure of the symptoms associated with cough. According to Table 1, most studies had similar

objectives when analyzing the antitussive and expectorant activities of the administered herbal medicines, as well as their antiviral activity, correlating respiratory diseases.

Of a total of approximately 70 articles that portrayed medicinal, phytotherapeutic and antitussive plants, 56 articles showed the relevance of *M. glometara*, *H. helix* and *P. sidoides* plants in the treatment of these problems. Among the articles listed in Table 1, most are from experimental studies, usually carried out on rats, all using the studied herbal medicines. Figure 1 shows the number of works published between 2006 and 2019 related to *M. glomerata* researched on the Science Direct website, being in 2017 the year with the highest number of publications on this plant. In figure 2, the data collected are related to *H. helix* the largest number of publication involving this plant was 2016, with a total of 70 articles published. This is probably due to the fact that this plant is a herbal medicine, present in different formulations of pills and syrups (Sun et al., 2016).

For *P. sidoides*, it was found that more than half of the studies related to the use of its leaves for the formulation of a herbal product, its roots already occupied the second position in the analyzed publications. In relation to the year of greatest publications on the manufacture of herbal medicines, it occurred in 2017, with about 12 articles (Figure 03). Several applications of herbal herbal remedies to treat respiratory infections and bronchitis were the most cited, being directly related to symptoms such as cough and sputum.

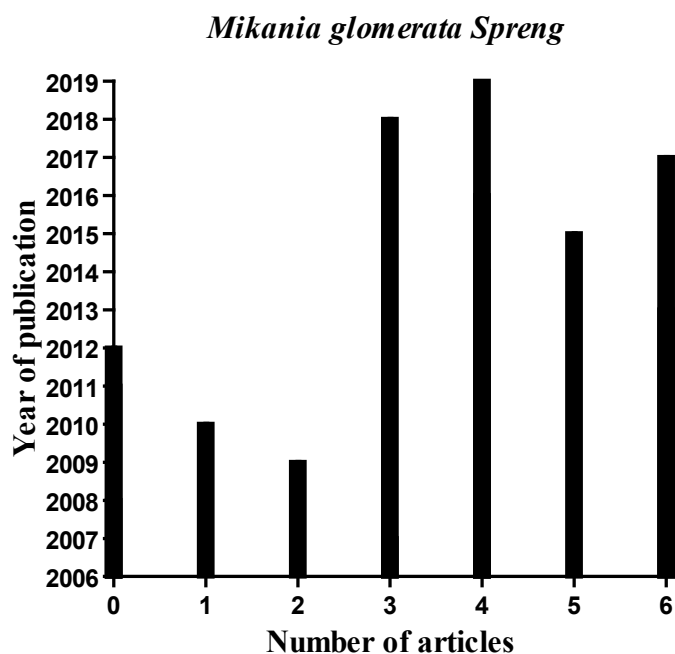


Figure 1. Publications analyzed in the years 2006 to 2019 versus number of published articles of *Mikania glomerata* Spreng.

Hedera helix L.

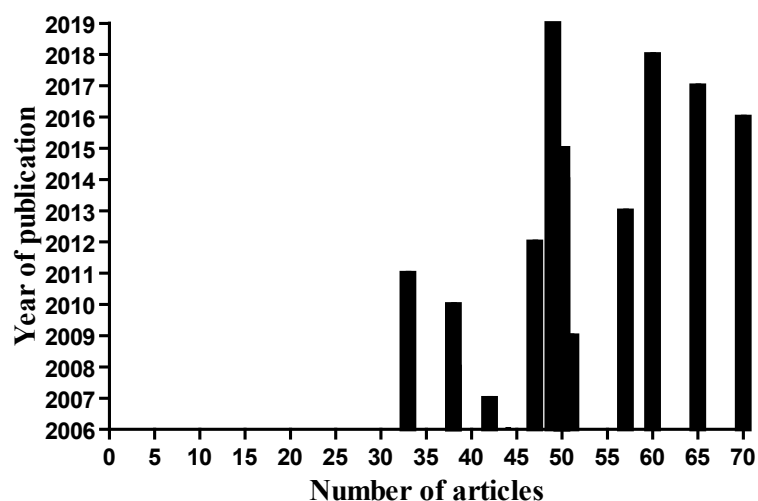


Figure 2. Publications analyzed in the years 2006 to 2019 versus quantity of published articles of *Hedera helix L.*

Pelargonium sidoides DC

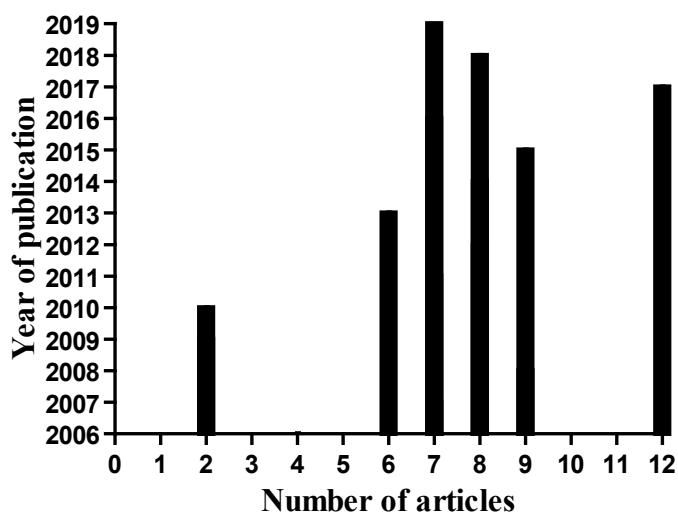


Figure 3. Publications analyzed in the years 2006 to 2019 versus quantity of published articles of *Pelargonium sidoides DC.*

Author / year	Review	Purpose of the study	Plant	Used part	Application	Kind of study
Mello & Mello, 2006	Acta Pharmaceutica Bonaerense	Investigate two herbal formulations using three biological models	<i>H. helix</i> and <i>M. glomerata</i>	Extract	Respiratory Tract Infection	Experimental in quail and rats
Santos et al., 2006	Medical Plant	Observe the anti-allergic property of the extract and isolated compound from the leaves of <i>M. glomerata</i> and <i>M. laevigata</i>	<i>M. glomerata</i> and <i>M. laevigata</i>	Leaves	Asthma and bronchitis	Experimental model with rats

Soares et al., 2006	Brazilian Journal of Pharmacognosy	Assess toxicology of this preparation in healthy volunteers	<i>M. glomerata</i> , <i>G. robusta</i> , <i>C. officinalis</i> , <i>M. toluifera</i> , <i>N. officina-le</i> , <i>própolis and mel</i>	Leaves	Respiratory tract disorders	Experimental model in humans
Tavares et al., 2006	Brazilian Journal of Pharmacognosy	To evaluate the clinical safety of a herbal formulation composed of <i>M. glomerata</i> , <i>M. piperita</i> , <i>E. globulus</i> and <i>C. multijuga</i> , incorporated into propolis and honey.	<i>M. glomerata</i> , <i>M. piperita</i> , <i>E. globulus</i> and <i>C. multijuga</i>	Leaves	Respiratory tract disorders	Experimental model in humans
Mativandlela et al., 2006	South African Journal of Botany	To investigate the antifungal, antibacterial and antitubercular activity of <i>P. sidoides</i> roots	<i>P. sidoides</i>	Root	Tuberculosis	Experimental with bacteria and fungi
Rocha et al., 2008	Brazilian Journal of Pharmacognosy	Transform the <i>M. glomerata</i> plant into a quality herbal product safely and effectively proven	<i>M. glomerata</i>	Leaves	Respiratory diseases	Experimental model
Freitas et al., 2008	Journal of Medicinal Food	To evaluate the effect of pre-treatment with <i>M. glomerata</i> and <i>M. laevigata</i> extracts on inflammatory parameters and oxidative stress in rat lungs	<i>M. glomerata</i> and <i>M. laevigata</i>	Leaves	Pneumoconiosis	Experimental model in rats
Agbabiaka et al., 2008	Phytomedicine	To evaluate critically the efficacy of <i>P. sidoides</i> for the treatment of acute bronchitis	<i>P. sidoides</i>	Roots	Acute bronchitis	Review
Gasparetto et al., 2010	Brazilian Journal of Pharmacognosy	Contribute new research in pharmacological, chemical, toxicological, agronomic and genetic	<i>M. glomerata</i> and <i>M. laevigata</i>	Leaves, stem and inflorescence	Antiallergic, antiasthmatic, anti-inflammatory	Review
Michaelis et al., 2011	Phytomedicine	Investigate the effects of EPs® 7630 on virus replication (H ₁ N ₁ , H ₃ N ₂ , H ₅ N ₁)	<i>P. sidoides</i>	Roots	Acute bronchitis	Experimental study with cells
Schmidt et al., 2012	Phytotherapy Research	To identify which galenic extract formulation of <i>H. helix</i> for the treatment of cough and bronchitis in children	<i>H. helix</i>	Leaves	Bronchitis	Experimental model in children
Rufatto et al., 2012	Brazilian Journal of Pharmacognosy	Provide useful references for scientists interested in natural products and research for new compounds	<i>M. glomerata</i>	Leaves and stem	Respiratory diseases	Review
Czelusniak et al., 2012	Brazilian Journal of Medicinal Plants	Perform a bibliographic review on the pharmacology, pharmacochemistry and phytochemistry of Guaco	<i>M. glomerata</i> and <i>M. laevigata</i>	Leaves	Bronchodilator, antitussive, expectorante	Review

Patiroglu et al., 2012	Phytomedicine	Investigate the efficiency of the <i>P. sidoides</i> extract, as immunomodulatory and antiviral effects, for treatment respiratory	<i>P. sidoides</i>	Roots	Respiratory Tract Infection	Experimental model in humans
Santana et al., 2013	Brazilian Journal of Medicinal Plants	To determine the physicochemical properties of the powder obtained from the leaves and evaluate the toxicity in mice	<i>M. glomerata</i>	Leaves	Acute toxicity	Experimental model in mice
Timmer et al., 2013	Cochrane Database of Systematic Reviews	To evaluate the efficacy and safety of <i>P. sidoides</i> for the treatment of acute respiratory infections	<i>P. sidoides</i>	Roots	Treatment of respiratory infections	Review
Hooshyaret al., 2014	Jundishapur J Microbiol	To evaluate the <i>in vivo</i> activity of the alcoholic extract of <i>H. helix</i> L with experimental zoonotic ulcer of rats	<i>H. helix</i>	Leaves	Antileishmanial	Experimental model in rats
Song et al., 2014	Yonsei Med J	To observe the antitussive and expectorant activity of the mixture of extracts <i>H. helix</i> and <i>R. coptidis</i>	<i>H. helix</i> and <i>R. coptidis</i>	Leaves	Antitussive and anti-inflammatory	Experimental model in rats
Song et al., 2014	Biomolecules & Therapeutics	To report the antiviral activity of the ethanolic extract of <i>H. helix</i> L	<i>H. helix</i>	Leaves	Antiviral	Experimental model with cell cultures
Miyano et al., 2014	Journal of the Brazilian Chemical Society	Development and application of an electrochemical method for the determination of coumarin	<i>M. glomerata</i>	Leaves	Effectiveness of coumarins in curing respiratory infections	Electrochemical study
Moyo and Staden, 2014		To know the phytochemistry, pharmacology, toxicology and biotechnology of <i>P. sidoides</i> .	<i>P. sidoides</i>	Leaves and Roots	Pharmacological	Review
Lang, et al., 2015	Planta med	Carry out a review of leaf extracts in the treatment of inflammatory bronchitis	<i>H. helix</i>	Leaves	Bronchitis	Review
Hong et al., 2015	Plos one	To observe the antitussive and antiviral activity of the leaf extract of <i>H. helix</i> L	<i>H. helix</i>	Leaves	Influenza A	Experimental model in rats
Sun et al., 2016	Plant Physiology and Biochemistry	Observe the biosynthesis of triterpenic saponins in <i>H. helix</i> and verify the reliability of reference genes	<i>H. helix</i>	Root, stem, leaf, petiole and shoot tip	Identification and validation of reference genes for quantitative purposes	Real-time quantitative reverse transcription (RT-qPCR)
Wu et al., 2017	Pharmacological Research	Discovery of new small molecules for the induction of autophagy	<i>H. helix</i>	Ethyl acetate fraction of the ethanolic extract	Protein degradation of neurodegenerative diseases	MPTP Mice

Zdarta et al., 2017	Ecotoxicology and Environmental Safety	Investigate the effects of extract of <i>H. helix</i> on the properties of the environmental strain <i>Raoultella ornithinolytica</i>	<i>H. helix</i>	Leaves and husks	Bioremediation in <i>Raoultella</i> , ornithinolytic properties	Bacterial culture
Moreti et al., 2017	Anaerobe	Display activity against bacteria present in endodontic infections	<i>M. glomerata</i>	Dry aerial parts	Antibiofilm and antimicrobial activity	Time maturity tests
Blom Van Staden et al., 2017	South African Journal of Botany	Stimulate tyrosinase activity, induce melanin production and inhibit the growth of <i>Propionibacterium acnes</i> .	<i>P. sidoides</i>	Leaves and branches	Antibacterial activity against <i>Propionibacterium acnes</i>	Mice
Zaiter et al., 2018	Microchemical Journal	Antioxidant activity, bioactive compounds identified and quantified	<i>H. helix</i>	Leaves	LC-PDA-ESI / MS Techniques	UV spectrophotometry, DPPH elimination test
Possebon et al., 2018	Biomedicine & Pharmacotherapy	To evaluate the therapeutic potential of <i>M. glomerata</i>	<i>M. glomerata</i>	Fresh leaves	Anti-inflammatory actions and lung disease	Histopathological, immunohistochemical analyzes
Manganyi et al., 2018	South African Journal of Botany	Investigating the biodiversity of isolated endophytic fungi	<i>P. sidoides</i>	-	Morphological and molecular techniques, antibacterial activities	<i>Escherichia coli (In vitro)</i>
Sun et al., 2019	Biomedicine & Pharmacotherapy	Use of phytochemicals to increase the anti-cancer effectiveness of cisplatin	<i>H. helix</i>	-	Anti-cancer of cisplatin	Head and neck cancer
Della Pasqua et al., 2019	J Ethnopharmacol.	Investigate anti-inflammatory activity of aqueous extract of the leaves	<i>M. glomerata</i>	Fresh leaves	Pharmacological Study and Anti-Inflammatory Activity	Rats, Ultra High Efficiency Liquid Chromatography (UHPLC/MS)
Samie et al., 2019	J Ethnopharmacol.	To evaluate anti-cryptococcal and anti-pathogenic activity,	<i>P. sidoides</i>	Tubers (leaves and root)	Antifungal activity	<i>Cryptococcus neoformans</i>

Table 1. Bibliographic and experimental research on the use of medicinal plants in the treatment of respiratory diseases.

(-): Not informed by the review.

The *M. glomerata*, is popularly known as guaco and its extraction takes the form of essential oils, tinctures or aqueous extracts (Gasparetto et al., 2010). The plant contains coumarins, lactones, sesquiterpenes, diterpenes, phytosterols and flavonoids (Rufatto et al., 2012). The coumarins are responsible for anti-inflammatory, bronchodilator, antitussive and expectorant (Czelusniak et al., 2012), and can be used in respiratory diseases.

Rufatto et al. (2012) reported efficacy of *M. glomerata* in the treatment of fever, respiratory diseases and thus this herbal medicine can be used in a broad range of diseases. Their tests are based on use in humans and animals. When associated with other plants/substances does not lose its properties.

Tavares et al. (2006) evaluated Saratosse® syrup, which has composition of *M. glomerata*. The 15mL of syrup was used four times daily in each volunteer for 28 days as a result, the volunteers with flu-like symptoms and pharyngitis no longer had cough or nasal

discharge. Mello & Mello (2006) also tested the herbal medicine Fimatosan® with results comparable to the medicine Abrilar® based on *H. helix*.

Mangueira et al. (2013), reported the recognition of the *H. helix* extract etanolic, has been recommended in the treatment for asthma. In another study. Lang et al. (2015), reported efficacy of *H. helix* as antitussive, anti-inflammatory and antiviral agent and also against influenza A (Song et al., 2014; Song et al., 2015).

In addition to various uses already discussed, it is possible to include other studies that relate their applications to the active principles of the plant. Its effectiveness can be proven by the use of Abrilar®, which contains extract etanolic of the leaves of *H. helix*, and increases mucociliary and expectorant velocity, this is due to the presence of saponins in this plant (Mello & Mello, 2006).

Herbal Medicine EPs® 7630, contains extract from the roots of *P. sidoides*, and can be used in the treatment of bronchitis, respiratory disease infections and tuberculosis that are directly related to cough symptoms (Timmer et al., 2013). In *P. sidoides* the leaves and roots are used, but the largest number of publications only mention the use of roots (Moyo & Staden, 2014). The *P. sidoides* is used by indigenous tribes for the treatment of respiratory system diseases and gastrointestinal problems (Linhares et al., 2010).

The benefits can also be verified by the use of these plants in the production of industrialized products, such as: Fimatosan®, consisting of extract of leaves of *M. glomerata*, Abrilar® composed of extract of leaves of *H. helix* (Mello & Mello, 2006), and Ps® 7630 based on the root extract of *P. sidoides* (Agbabiaka et al., 2008; Michaelis et al., 2011).

For cough inhibition, the presence of active substances such as saponins, flavonoids and coumarins is required. According to Czelusniak et al. (2012), these substances have expectorant, broncodilador and antitussive action, efficient in combating respiratory diseases. In *M. glomerata*, for example, the younger the leaves, the higher the incidence of coumarins. Flavanoids are present in *P. sidoides* and *M. glomerata*. Phenolic compounds are present in both *H. helix* and *P. sidoides*.

A study by Song et al. (2014) reports that herbal medicines are more potent when used in combination. The association of *M. glomerata*, *M. piperita*, *E. globulus* and *C. multijuga* met its specifications well, as there were no subsequent complaints about the symptoms described before its administration, such as purulency and cough formation (Tavares et al., 2006). However, according to Mello & Mello (2006), it can be noted that Abrilar® has a more relevant expectorant effect, rapid mucociliary effect, when compared to fimatosan phytotherapeutics® formulated from *M. Glomerata*. Both showed a decrease in the frequency of cough in guinea pigs.

4 | CONCLUSION

Herbal remedies based on *M. glomerata*, *H. helix* and *P. sidoides*, act safely and effectively as antitussive and expectorant, offering the treatment or even cure of symptoms such as cough, inflammation and expectoration.

After reading and analyzing different articles concerning, it is evident that the phytotherapeutics such as Fimatosan®, Abrilar® and Kaloba® obtained from these plants are guaranteed by ANVISA, leading to increasing reliability index for remarkable activity, helping to reduce or eliminate secretion, and finally, in the restoration of health.

REFERENCES

ABOObAKER, Z. et al. Endophytic fungi isolated from *Pelargonium sidoides* DC: Antimicrobial interaction and isolation of a bioactive compound. **South African Journal of Botany**, vol. 122, p. 535-542, 2019.

AGBABIKA, T. B., Guo, R., Ernst, E. *Pelargonium sidoides* for acute bronchitis: a systematic review and meta-analysis. **Phytomedicine** vol.15, n. 5, p. 378-385, 2008.

BRASIL. 2006. Ministry of Health. **Secretariat of Science, Technology and Strategic Inputs**. Department of Pharmaceutical Assistance and Strategic Inputs. National Policy of Medicinal Plants and Phytotherapeutic. Brasília: Ministry of Health, 136.

BLOM VAN STADEN, A. et al. Potential medicinal plants for progressive macular hypomelanosis. **South African Journal of Botany**, v. 111, p. 346–357. 2017.

CZELUSNIAK, K. et al. Pharmacobotany, phytochemistry and pharmacology of Guaco: review considering *Mikania glomerata* Sprengel e *Mikania laevigata* Schulz Bip. ex Baker. **Brazilian Journal Medicinal Plant** v. 14, p. 400-409. 2012.

DELLA PASQUA, C. S. P. et al. Pharmacological study of anti-inflammatory activity of aqueous extracts of *Mikania glomerata* (Spreng.) and *Mikania laevigata* (Sch. Bip. ex Baker). **Journal of Ethnopharmacology**, v. 231, p. 50-56, 2019.

FREITAS, T. P. et al. Effects of *Mikania glomerata* Spreng. and *Mikania laevigata* Schultz Bip. ex Baker (Asteraceae) extracts on pulmonary inflammation and oxidative stress caused by acute coal dust exposure. **Journal of Medicinal Food**, v.11, n. 4, 761-766. 2008.

GASPARETTO, J. C. et al. *Mikania glomerata* Spreng. e *M. laevigata* Sch. Bip. ex Baker, Asteraceae: agronomic, genetic, anatomical, chemical, pharmacological, toxicological studies and its use in herbal therapy programs in Brazil. **Brazilian Journal of Pharmacognosy**, v. 20, n. 4, p. 627-640, 2010.

GHAZALI, Y.; BELLO, I.; KOLA-MUSTAPHA, A. The use of herbal medicines amongst outpatients at the University of Ilorin Teaching Hospital (UITH), Ilorin, Kwara State - Nigeria. **Complementary Therapies in Medicine**, v. 42, p. 158-163, 2019.

HOOSHAR, H., TALARI, S., FEYZI, F. Therapeutic Effect of *Hedera helix* L. Alcoholic Extract Against Cutaneous Leishmaniasis Caused by *Leishmania major* in Balb/c Mice. **Jundishapur Journal of Microbiology**, 7 (4), 2014.

HONG, E. H. et al. Coadministration of *Hedera helix* L. Extract Enabled Mice to Overcome Insufficient Protection against Influenza A/PR/8 Virus Infection under Suboptimal Treatment with Oseltamivir. **PLoS One** v. 10, n. 6. p. 1-17, 2015.

- LANG, C., ROTTGER-LUER, P., STAIGER, C. A Valuable Option for the Treatment of Respiratory Diseases: Review on the Clinical Evidence of the Ivy Leaves Dry Extract EA 575(R). **Planta Medica**, v. 81, n.12-13, p. 968-974. 2015.
- LINHARES, T. D., OLIVEIRA, D. R. D., SILVA, M. F. Evaluation of medicine package inserts: a study of two cases of *Pelargonium sidoides* DC phytomedicines. **Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 46, p. 67-78. 2010.
- MANGANYI, M. C. et al. Biodiversity and antibacterial screening of endophytic fungi isolated from *Pelargonium sidoides*. **South African Journal of Botany**, v. 116, p. 192-199. 2018.
- MANGUEIRA, L. F. et al. Cissampelos Action Sympodialis Eichl: A Perspective for Asthma Treatment. **Brazilian Journal of Pharmacognosy**, v. 23, n. 3, p. 527-541, 2013.
- MATIVANDLELA, S., LALL, N., MEYER, J. J. M. Antibacterial, antifungal and antitubercular activity of (the roots of) *Pelargonium reniforme* (CURT) and *Pelargonium sidoides* (DC)(Geraniaceae) root extracts. **South African Journal of Botany**, v. 72, p. 232-237, 2006.
- MELLO, F., MELLO, J. Evaluation of Antitussive and Expectorant Effects of Two Phytotherapeutic Formulations Existing in the Brazilian Market. **Acta Farmacêutica Bonaerense**, v. 25, n. 1, p. 64-70, 2006.
- MICHAELIS, M., DOERR, H. W., CINATL, J., JR. Investigation of the influence of EPs(R) 7630, a herbal drug preparation from *Pelargonium sidoides*, on replication of a broad panel of respiratory viruses. **Phytomedicine**, v. 18, n. 5, p. 384-386, 2011.
- MIYANO, D. M. et al. Electrochemical study of simple coumarin and its determination in aqueous infusion of *Mikania glomerata*. **Journal of Brazilian Chemical Society**, v. 25, n. 3, p. 602-609, 2014.
- MORETI, D. L. C. et al. *Mikania glomerata* Sprengel extract and its major compound ent-kaurenoic acid display activity against bacteria present in endodontic infections. **Anaerobe**, v. 47, p. 201-208, 2017.
- MOYO, M., VAN STADEN, J. Medicinal properties and conservation of *Pelargonium sidoides* DC. **Journal of Ethnopharmacology**, v. 152, n. 2, p. 243-255, 2014.
- PATIROGLU, T. et al. The efficacy of *Pelargonium sidoides* in the treatment of upper respiratory tract infections in children with transient hypogammaglobulinemia of infancy. **Phytomedicine**, v.19, n. 11, p. 958-961, 2012
- PONTES, R. M. F. et al. The use of herbal medicine in the care of children attended at a health center of the Federal District. **Health Science Community**, v. 17, p. 129-139, 2007.
- POSSEBON, L. et al. Anti-inflammatory actions of herbal medicines in a model of chronic obstructive pulmonary disease induced by cigarette smoke. **Biomedicine & Pharmacotherapy**, v. 99, p. 591-597, 2018.
- REZENDE, H. A., COCCO, M. I. M. The phytoterapy utilization in the rural population routine. **Revista da Escola de Enfermagem da USP**, v. 36, n. 3, p. 282-288, 2002.
- ROCHA, L. et al. *Mikania glomerata* Spreng: Development of a herbal product. **Brazilian Journal of Pharmacognosy**, v. 18 (Supl.), p. 744-747, 2008.
- RUFATTO, L. C. et al. Genus *Mikania*: chemical composition and phytotherapeutical activity. **Brazilian Journal of Pharmacognosy**, v. 22, p. 1384-1403, 2012.
- SANTANA, L. et al. Physicochemical properties and evaluation of acute toxicity of standardized ethanolic extract at 70% of the leaves of *Mikania glomerata* (Asteraceae). **Brazilian Journal of Medicinal Plants**, v. 15, p. 742-750, 2013.

- SAMIE, S. et al., The antifungal and *Cryptococcus neoformans* virulence attenuating activity of *Pelargonium sidoides* extracts. **Journal of Ethnopharmacology**, v. 235, p. 122-132, 2019.
- SANTOS, S. C. et al. LC characterisation of guaco medicinal extracts, *Mikania laevigata* and *M. glomerata*, and their effects on allergic pneumonitis. **Planta Medica**, v. 72, p. 679-684, 2006.
- SCHMIDT, M., THOMSEN, M., SCHMIDT, U. Suitability of ivy extract for the treatment of paediatric cough. **Phytotherapy Research**, v. 26, n. 12, p. 1942-1947, 2012.
- SOARES, A. K. et al., Clinical safety assessment of a herbal medicine containing *Mikania glomerata*, *Grindelia robusta*, *Copaifera officinalis*, *Myroxylon toluifera*, *Nasturtium officinale*, propolis and honey in healthy volunteers. **Brazilian Journal of Pharmacognosy**, v. 16, p. 447-454. 2006.
- SCHNITZLER, P. et al. Efficacy of an aqueous *Pelargonium sidoides* extract against herpesvirus. **Phytomedicine**, v. 15, n. 12, p. 1108-16. 2008.
- SONG, J. et al. Antiviral Activity of Hederasaponin B from *Hedera helix* against Enterovirus 71 Subgenotypes C3 and C4a. **Biomolecules and Therapeutics**, v. 22, n. 1, p. 41-46, 2014.
- SONG, K. J. et al. Expectorant and antitussive effect of *Hedera helix* and *Rhizoma coptidis* extracts mixture. **Yonsei Medical Journal**, v. 56, n. 3, p. 819-824, 2015.
- SUN, H-P. et al. Identification and validation of reference genes for quantitative real-time PCR studies in *Hedera helix* L. **Plant Physiology and Biochemistry**, v. 108, p. 286-294, 2016.
- SUN, T., WU, R., MING, L. The role of m6A RNA methylation in cancer. **Biomedicine & Pharmacotherapy**, v. 112, 108613, 2019.
- TAVARES, J. P. et al. Clinical Toxicology Study of a Plant-Based Herbal, Honey and Propolis Association. **Brazilian Journal of Pharmacognosy**, v. 16, n. 3, p. 350-356, 2006.
- TIMMER, A. et al. *Pelargonium sidoides* extract for treating acute respiratory tract infections. **Cochrane Systematic Review** p.1-96, 2013.
- WU, A. G. et al. Hederagenin and α -hederin promote degradation of proteins in neurodegenerative diseases and improve motor deficits in MPTP-mice. **Pharmacology Research** v. 115, p. 25-44, 2017.
- ZAITER, A. et al. Optimum polyphenol and triterpene contents of *Hedera helix* (L.) and *Scrophularia nodosa* (L.): The role of powder particle size. **Microchemical Journal**, v. 137, p. 168-173. 2018.
- ZDARTA, A. et al. Impact of potent bioremediation enhancing plant extracts on *Raoultella ornithinolytica* properties. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 145, p. 274-282, 2017.

ESTUDO DA CAPACIDADE DE REMOÇÃO DO IBUPROFENO UTILIZANDO A CELULOSE

Data de aceite: 01/06/2020

Data de Submissão: 23/03/2020

Matheus Londero da Costa

Universidade Franciscana – UFN

Santa Maria – RS

<http://lattes.cnpq.br/1296792824360119>

Joana Bratz Lourenço

Universidade Franciscana – UFN

Santa Maria – RS

<http://lattes.cnpq.br/7511301097771003>

William Leonardo da Silva

Universidade Franciscana – UFN

Santa Maria – RS

<http://lattes.cnpq.br/0051813511298422>

RESUMO: A presença de fármacos em corpos hídricos tem recebido atenção pela incompleta remoção através dos processos convencionais de tratamento de águas residuárias. Diante disso, o presente trabalho tem por objetivo avaliar a capacidade de remoção do fármaco ibuprofeno utilizando o biopolímero de celulose *in natura* (CN) e funcionalizada (CF), através do estudo cinético e isotermas de adsorção. Além disso, a celulose foi extraída quimicamente e funcionalizada com FeCl_3 , sendo caracterizados por porosimetria de nitrogênio (Método BET/

BJH), Espectroscopia no infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR) e potencial zeta (PZ), a fim de avaliar suas propriedades texturais e estruturais. Os ensaios de adsorção foram realizados em bateladas com ibuprofeno (60 mg L^{-1}), avaliando a concentração do bioissorvente em $1,5 \text{ g L}^{-1}$, avaliando os parâmetros cinéticos dos modelos de isotermas de Langmuir e Freundlich. Por conseguinte, a celulose funcionalizada apresentou uma remoção de 76% do fármaco maior do que a celulose *in natura* após 150 minutos de reação, pois com suas alterações estruturais e texturais obteve-se um aumento na capacidade de adsorção máxima ($Q_{\text{máx}}$) de 0,005 para $24,75 \text{ (mg g}^{-1}\text{)}$, e assim sendo, apresentando como um potencial bioissorvente na aplicação de adsorção de fármacos.

PALAVRAS-CHAVE: Adsorção, Biopolímero, Fármaco.

STUDY OF THE IBUPROFEN REMOVAL CAPACITY USING CELLULOSE

ABSTRACT: The presence of drugs in water bodies received attention for their incomplete removal through conventional wastewater treatment processes. Therefore, the present work aims to evaluate the ability to remove

ibuprofen drug using the *in nature* cellulose biopolymer (NC) and functionalized cellulose (FC), through the kinetic study and the adsorption isotherms. In addition, cellulose was extracted chemically and functionalized with FeCl_3 , being characterized by nitrogen porosimetry (BET/BJH methods), Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) and zeta potential (ZP), in order to evaluate its structural and textural properties. The adsorption tests were carried out in batches with ibuprofen (60 mg L^{-1}), evaluating the concentration of the biosorbent in 1.5 g L^{-1} , evaluating the kinetic parameters of the Langmuir and Freundlich isotherm models. Consequently, the functionalized cellulose showed a 76% greater removal of the drug than the natural cellulose after 150 minutes of reaction, because with its structural and textural changes an increase in the maximum adsorption capacity (Q_{max}) was obtained from 0.005 to $24.75 \text{ (mg g}^{-1}\text{)}$, and therefore, presenting as a biosorbent potential in the application of drug adsorption.

KEYWORDS: Adsorption, Biopolymer, Drug.

1 | INTRODUÇÃO

Atualmente, um dos principais causadores de contaminação ambiental são os fármacos, visto o elevado consumo da população por estes, principalmente oriundo da automedicação (BHATNAGAR, 2005). Além disso, a maioria dos fármacos apresentam uma estrutura estável e de difícil degradação, muitas vezes não são absorvidos pelo organismo e, juntamente com o descarte incorreto de fármacos que acabam não sendo consumidos (CRINI, 2005). Dentre as técnicas que vêm sendo utilizadas para o tratamento de águas residuárias, a adsorção surge como uma alternativa de tratamento (VILLAESCUSA et al., 2011), visto que apresenta uma saída economicamente mais viável e mais correta ecologicamente, pela simplicidade de operação e o baixo custo. Neste contexto, o presente trabalho tem como objetivo avaliar a capacidade de remoção do fármaco ibuprofeno utilizando o biopolímero de celulose *in natura* (CN) e funcionalizado (CF) com FeCl_3 , através de um estudo de equilíbrio de adsorção pelas isoterma dos modelos de Langmuir e Freundlich.

2 | METODOLOGIA

2.1 Extração e funcionalização do biopolímero de celulose

O biopolímero de celulose foi extraído, conforme adaptação da literatura (BRANDÃO, 2006). Assim, inicialmente, hidratou-se 50 g da folha branqueada em 1000 mL de água destilada por 24 horas, seguido da trituração do material com a água. Após, a celulignina obtida foi deslignificada com uma solução de $\text{NaOH } 1\%$ por 12 horas, obtendo-se a polpa bruta, sendo seca em uma estufa (DeLeo, Modelo A53E) à $50 \text{ }^\circ\text{C}$ por 12 horas/dia, durante

5 dias. Para a funcionalização do biopolímero de celulose, utilizou-se a metodologia de impregnação com FeCl_3 (Vetec, PA) 25% m/m, sob agitação magnética (90 minutos) e calcinação (450 °C por 4 horas).

2.2 Técnicas de caracterização dos biopolímeros (CN e CF)

A porosimetria de N_2 foi utilizada para determinação da área específica e volume de poros, por meio das isotermas de adsorção e dessorção. Previamente, as amostras foram degaseificadas a uma pressão de 10^{-2} mbar com temperatura de 120 °C durante 12 h, em um equipamento Gemini 2375 da Micromeritics®. As áreas específicas (S_{BET}) foram determinadas pela Equação de Brunauer-Emmett-Teller (Método BET), na faixa de $P/P_0 = 0,05$ a $0,35$, enquanto os diâmetros e volumes de poros pela Equação de Barret-Joyner-Halenda (Método BJH). A carga superficial foi determinada via potencial zeta (PZ), em um equipamento da marca Malvern-Zetasizer® modelo nanoZS (ZEN3600, Reino Unido) com células capilares fechadas (DTS 1060) (Malvern Instruments, Reino Unido), utilizando um laser He-Ne de 4 mW (633 nm). A espectroscopia no infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR) foi utilizada para obter as informações estruturais (grupos funcionais) das amostras em equipamento Varian 640-IR Fourier Transform Infrared Spectroscopy, em modo de transmitância na região de 4000 a 450 cm^{-1} , com 32 varreduras e resolução de 4 cm^{-1} .

2.3 Estudo de adsorção

Os ensaios de adsorção foram realizados em batelada. Assim, a solução escolhida para o teste foi a do fármaco ibuprofeno (60 mg L^{-1}) com CN e CF ($1,5 \text{ g L}^{-1}$). Assim, 100 mL da solução foi mantida em contato com o biopolímero, sob agitação magnética (150 rpm) por 150 minutos. Durante a agitação, foram coletadas amostras de 4 mL e armazenadas em Eppendorfs® em tempos pré-determinados (0, 5, 15, 30, 45, 60, 90, 120 e 150 minutos), onde foram filtrados (filtro $0,22 \mu\text{m}$, millex GP). Por fim, a variação da concentração do ibuprofeno com o tempo foi determinada através da leitura da absorbância num espectrofotômetro dotado de lâmpada halogênica, no comprimento de onda característico do fármaco de 222 nm. Para determinação da absorbância foram utilizadas duas cubetas de quartzo, sendo uma preenchida com água destilada e deionizada (cubeta de referência), e a outra preenchida com a amostra a ser analisada (cubeta de amostra). A Equação 1 apresenta a curva de calibração do fármaco ibuprofeno (DA SILVA et al., 2016).

$$\text{Abs} = 0,0284 \cdot C \text{ (mg L}^{-1}\text{)} \quad (1)$$

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Caracterização do bioissorvente

A Figura 1 apresenta os espectros FT-IR para as amostras CN e CF.

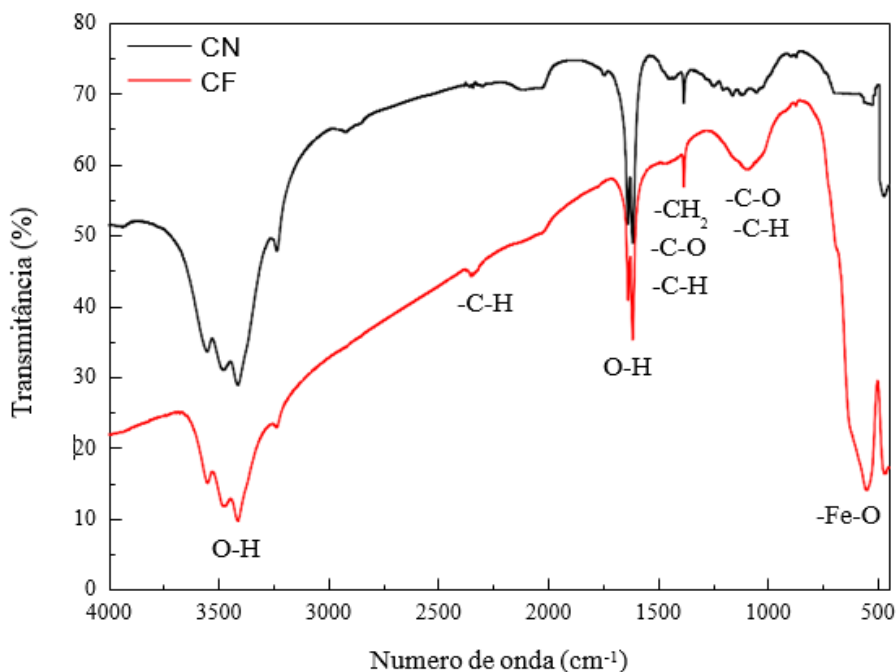


Figura 1 – Espectro FTIR do bioissorvente de CF e CN

Conforme a Figura 1, foi possível identificar específicos grupos funcionais, como (SILVERSTEIN; WEBSTER, 2000): (i) banca larga e ampla entre 3600 e 3400 cm^{-1} : atribuídos a frequência de estiramento O-H(O-H) da celulose/água adsorvida; (ii) na região de 2.000 cm^{-1} , alongamento assimétrico da ligação C-H presente na celulose e hemicelulose (iii) em 1636 cm^{-1} : deformação angular do grupo OH da celulose/água absorvida; (iv) em 1428 cm^{-1} : deformação angular simétrica do grupo CH_2 e deformação angular da ligação C-O e C-H presente em polissacarídeos; (v) em 1316 cm^{-1} : vibração de flexão das ligações C-H e C-O nos anéis aromáticos de polissacarídeos e, (vi) em 612 cm^{-1} : estiramento da ligação Fe-O, referente a funcionalização com FeCl_3 .

A Tabela 1 apresenta os resultados da área superficial, volume de poros, diâmetro de poros e potencial zeta do bioissorvente (CN e CF). Para aplicação em adsorção, a característica mais importante para um material adsorvente é que sua superfície apresente capacidade de reter o contaminante, ou seja, a sua capacidade de adsorção, que é resultante da distribuição de poros, volume de poros e área superficial específica (BRANDÃO, 2006). Assim, a porosidade é uma das características utilizadas para avaliar o desempenho dos sólidos adsorventes. De acordo com a IUPAC (MEZZARI, 2002), o bioissorvente é um material mesoporo (visto que D_p encontra-se entre 2 e 50 nm), onde ocorre o preenchimento dos poros, elevando o valor de adsorção para altos valores de

Biossorvente	S_{BET} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	V_p ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	D_p (nm)	PZ (mV)
CN	205,9	0,92	22,5	$-8,29 \pm 3,23$
CF	304,2	0,02	2,87	$-30,2 \pm 1,90$

Tabela 1: Resultados das análises de caracterização dos biossorventes

Conforme a Tabela 1, a área superficial (S_{BET}) da celulose após sua funcionalização teve um aumento considerável, enquanto o volume dos poros (V_p) por sua vez foi reduzido. Sobre o diâmetro dos poros (D_p), ocorreu uma diminuição, e apresentam características de materiais mesoporosos, e sobre a carga superficial, o potencial zeta (PZ) após a funcionalização da celulose teve um grande aumento de carga negativa, assim sendo, promovendo maior interação com o ibuprofeno.

3.2 Estudo de adsorção

A Tabela 2 apresenta os resultados de equilíbrio de adsorção, destacando para as isotermas de adsorção dos modelos de Langmuir e Freundlich.

Biossorvente	Langmuir	Freundlich
	$Q_{\text{máx}}$ (mg g^{-1})	K_L (L mg^{-1})
		n
CN ($1,5 \text{ g L}^{-1}$)	0,005	51,6
CF ($1,5 \text{ g L}^{-1}$)	24,75	0,11
		0,151

Tabela 2 - Parâmetros cinéticos obtidos através das isotermas de Langmuir e Freundlich

Conforme a Tabela 2, houve um aumento na capacidade de máxima de adsorção ($Q_{\text{máx}}$), após a funcionalização, além disso, a constante de interação adsorvato/adsorvente (K_L) que é relacionada com a energia livre de adsorção, que corresponde a afinidade entre a superfície do adsorvente e o adsorvato (NASCIMENTO et al, 2014), assim vemos que após sua funcionalização teve perda dessa interação.

4 | CONCLUSÃO

A funcionalização da celulose com FeCl_3 proporcionou alterações estruturais e texturais do biopolímero de celulose, como um aumento de cerca de 48% na S_{BET} , proporcionando um maior número de sítios ativos disponíveis para adsorção da molécula do ibuprofeno e uma maior remoção e com sua funcionalização, obteve-se um aumento de cerca de 76% de adsorção em comparação a celulose *in natura*, assim sendo, mostrando

uma capacidade de remoção de 92% de ibuprofeno.

REFERÊNCIAS

- BHATNAGAR, A.; JAIN, A. K. A. **Comparative adsorption study with different industrial wastes as adsorbents for the removal of cationic dyes from water.** Journal of Colloid Interface Science, v. 281, p. 49-55, 2005.
- BRANDÃO, P.C. **Avaliação do uso do bagaço de cana como adsorvente para a remoção de contaminantes, derivados do petróleo, de efluentes.** 2006. 160 f. Dissertação (Mestrado em Engenharias) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2006.
- CRINI, G. **Recent developments in polysaccharide-based materials used as adsorbents in wastewater treatment.** Progress in Polymer Science, v. 30, p. 38-70, 2005.
- DA SILVA, W.L.; LANSARIN, M.A.; DOS SANTOS, J.H.Z.; SILVEIRA, F. **Photocatalytic degradation of rhodamine B, paracetamol and diclofenac sodium by supported titania-based catalysts from petrochemical residue: effect of doping with magnesium.** Water Science and Technology, v. 74, n. 10, p. 2370-2383, 2016.
- MEZZARI, I.A. **Utilização de carvões adsorventes para o tratamento de efluentes contendo pesticidas.** 2002. 117 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química e Alimentos) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, Santa Catarina.
- NASCIMENTO, R. F. DO.; LIMA, A. C. A. DE.; VIDAL, C. B.; MELO, D. DE. Q.; RAULINO, G. S. C. **ADSORÇÃO: aspectos teóricos e aplicações ambientais.** Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014. 256 p.
- SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos.** 6ª. Ed. Rio de Janeiro: LTC, p. 67-78, 2000.
- VILLAESCUSA, I.; FIOL, N.; POCH, J.; BIANCHI, A.; BAZZICALUPI, C. **Mechanism of paracetamol removal by vegetable wastes: the contribution of π - π interactions, hydrogen bonding and hydrophobic effect.** Desalination, v. 270, n. 1-3, p. 135-142, 2011.

DETERMINAÇÃO ESPECTROFOTOMÉTRICAS DE COMPOSTOS COM ATIVIDADE ANTIOXIDANTE EM AMOSTRAS DE CHÁS

Data de aceite: 01/06/2020

Data da submissão: 06/03/2020

Miguel Oliveira Silva Santos

Universidade do Estado da Bahia – UNEB
Salvador – Bahia
<http://lattes.cnpq.br/7444259281708313>

Débora de Andrade Santana

Universidade do Estado da Bahia – UNEB
Salvador – Bahia
<http://lattes.cnpq.br/6027696328179758>

Hebert Matos Miranda

Universidade do Estado da Bahia – UNEB
Salvador – Bahia
<http://lattes.cnpq.br/7797269879277380>

Samantha de Souza Cunha

Universidade do Estado da Bahia – UNEB
Salvador – Bahia
<http://lattes.cnpq.br/1278983253763150>

Valesca Juliana Silveira Ferreira Nunes

Universidade do Estado da Bahia – UNEB
Salvador – Bahia
<http://lattes.cnpq.br/3802798302795090>

RESUMO: Os chás de ervas são tipicamente usados na medicina popular em diversas localidades do mundo. Esses chás possuem compostos antioxidantes que inibem o stress

oxidativo, e sua absorção tem sido relacionado à diminuição de doenças cardiovasculares e neurodegenerativas. O intuito deste trabalho é averiguar em diferentes tipos de chás: o potencial antioxidante e quantificar o teor de fenólicos e flavonoides totais mediante análises espectrofotométricas. Para isso, utilizou-se sete tipos de ervas para o preparo dos chás (alecrim, amora, carqueja, ervas finas, hibisco, moringa e sálvia), e em triplicata foram preparados através de infusão e submetidos à métodos espectrofotométricos de análise, método Folin-Ciocalteu para quantificar o teor de compostos fenólicos totais, complexação com $AlCl_3$ para flavonoides totais, e capacidade sequestrante do radical livre DPPH para a atividade antioxidante. O chá de ervas finas apresentou maior teor de fenólicos e flavonoides totais com menor valor de EC_{50} e a sálvia apresentou o maior % de sequestro de radical livre. Os métodos fenólicos e flavonoides totais apresentaram resultados com alta correlação, entretanto a correlação destes com o ensaio de sequestro de radical DPPH o coeficiente de Pearson foi inferior ao valor crítico indicado que a existência outros compostos com atividade antioxidante.

PALAVRAS-CHAVE: Chás, espectrofotometria, bioativos, antioxidante

SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATION OF COMPOUNDS WITH ANTIOXIDANT ACTIVITY IN TEA SAMPLES

ABSTRACT: Herbal teas are typically used in folk medicine in different locations around the world. The seteas have antioxidant compounds that in hibit oxidative stress, and their absorption has been linked to a decrease in cardiovascular and neurodegenerativediseases. The aim of this work is to investigate in differentty of teas: the antioxidant potential and to quantify the content of phenolics and total flavonoids through spectrophotometric analyzes. For this, seven herbs were used for the preparation of teas (rosemary, blackberry, gorse, fine herbs, hibiscus, moringa and sage), and in triplicate were prepared by infusion and subjected to spectrophotometric methods of analysis, Folin-Ciocauteau method to quantify the content of total phenolic compounds, complexation with $AlCl_3$ for total flavonoids, and sequestering capacity of the free radical DPPH for antioxidant activity. Fine herbal tea had the highest content of phenolics and total flavonoids with the lowest EC_{50} value and sages howed the highest % offree radical scavenging. The phenolic and total flavonoid methods showed results with high correlation, how ever the correlation of the sewith the DPPH radical sequestration assay, Pearson's coefficient was lower than the critical value indicated that the existence of other compounds with antioxidant activity.

KEYWORDS: Teas, spectrophotometry, bioactive, antioxidant

1 | INTRODUÇÃO

O chá é uma bebida mundialmente conhecida e consumida. Lendas relatam o consumo dessa bebida desde a antiguidade e historicamente, no ano de 200 a.C., uma das primeiras referências escritas sobre o chá relata algumas propriedades medicinais. Sua popularidade se deve principalmente ao seu sabor atrativo e sua ação benéfica à saúde, sendo esta última a mais relevante para sua popularização (Braibanteet al., 2014).

Suas propriedades medicinais são oriundas da abundância de compostos bioativos: polifenóis, catequinas, alcaloides, vitaminas e sais minerais (Schmitz et al., 2005). Os polifenóis são resultantes da grande variedade de combinação dos compostos fenólicos (Angelo; Jorge, 2006), que por sua vez são classificados como metabolitos secundários decorrente da fotossíntese, podendo ser encontrado em toda a planta, flor e fruto em proporções diferentes. Em sua estrutura química apresentam anel aromático ligado a grupos de hidroxila que de acordo com a sua quantidade e número substituinte influencia na atividade antioxidante (Balasundramet al., 2006).

Dentre essas propriedades citadas estão relacionados os efeitos antialérgicos, antiobesidade, antimutagênicos, neuroprotetores, antioxidantes, antimicrobianos e antiinflamatórios (Azevedo et al., 2019). Dessa forma, os compostos supracitados são responsáveis por reduzirem a incidência de doenças relacionadas ao estresse oxidativo, como doenças cancerígenas, cardiovasculares, catarata, alzheimer e neurodegenerativas

devido ao potencial antioxidante, pois possuem substâncias capazes de retardar ou inibir a oxidação de substratos oxidáveis através do sequestro de radicais livres (Morais et al., 2009). Por causa desta ação protetora estudos epidemiológicos associam ao consumo de alimentos e bebidas, como os chás, a uma redução do risco de uma variedade de doenças causadas pelos radicais livres e espécies oxidativas presentes nas células aeróbicas humanas (Silva et al., 2010).

Para avaliação da atividade antioxidante pode-se empregar a espectrofotometria, um método óptico que se baseia na medida quantitativa da absorção da luz. Assim, através uma reação de redução de um radical colorido com os compostos com ação antioxidante ocorre um decaimento da absorbância pela solução proporcional à sua concentração. O radical mais utilizado para a avaliação da atividade antioxidante é o radical DPPH(2,2-difenil-1-picril-hidrazil) que é reduzido a hidrazina na presença de compostos antioxidantes (Alves et al., 2010; Sousa et al., 2007)

A espectrofotometria também é empregue em ensaios para avaliação dos teores de fenólicos e flavonóides totais, onde o primeiro se baseia em uma reação com o reagente Folin que consiste em uma mistura dos ácidos fosfomolibídico e fosfotunguístico e o segundo em uma reação de complexação com o cloreto de alumínio (Alves et al., 2010).

Os teores destes compostos antioxidantes são influenciados por alguns aspectos, como: colheita, armazenamento e secagem das plantas, o tipo de preparo, solvente e temperatura que são utilizados, e o tipo de erva, entre outros (Moraes-de-Souza et al., 2008).

Dessa forma, o presente trabalho objetivou investigar o potencial antioxidante e quantificar o teor de fenólicos e flavonoides totais de diferentes tipos de chás através de análises espectrofotométricas.

2 | METODOLOGIA

Para este trabalho foram adquiridas 7 amostras de diferentes tipos de ervas (alecrim, amora, carqueja, ervas finas, hibisco, moringa e sálvia) na feira local de Salvador, Bahia. Os chás foram preparados em triplicata pela infusão em 25 mL de água de aproximadamente 0,5g das ervas.

Realizou-se a quantificação do teor de compostos fenólicos e flavonoides totais nas amostras sendo este primeiro feita pelos métodos fenólicos totais empregue por (Alhafez, Kheder, Aljoubbeh, 2014) utilizando o reagente Folin-Ciocauteau, com adaptações, no qual teve seu tempo reacional de 1 hora com ausência de luz, e mediu-se sua absorvância com o uso do espectrofotômetro (760nm). Empregou-se 6 diferentes concentrações (0;10;40;80;120;160ppm) para construção da curva de ácido gálico.

Para quantificação do teor de flavonoides totais foi empregue o método proposto pela Farmacopeia Brasileira (ANVISA, 2010) com adaptações, no qual foi utilizado

solução de cloreto de alumínio a 5% em solução de etanol a 50%, e solução de etanol a 50%, tendo tempo reacional de 30min com ausência de luz, tendo suas leituras feitas no espectrofotômetro (425nm). Os resultados foram obtidos empregando a relação com apigenina e expresso em g de apigenina em 100 g de erva.

A medida da atividade antioxidante, que foi investigada através da capacidade sequestrante do radical livre DPPH (1,1-difenil-2-picrilidrazil)(EMBRAPA, 2002), para isso foi preparada solução estoque de DPPH em 0,06mM, tendo o seu solvente alcoólico, e foi diluída em 7 concentrações diferentes (0;10;20;30;40;50;60mM) para fazer a curva de calibração, tendo sua leitura da absorvância realizada no espectrofotômetro (515nm). Esse mesmo comprimento de onda foi empregado na avaliação da cinética da reação dos diferentes chás foi avaliado usando a solução de DPPH 0,06mM, e uma solução controle contendo apenas água.

Os dados foram tratados com o uso de ferramentas quimiométricas empregando os softwares programas Origin® e Microsoft Excel® para construção das curvas, avaliação da diferença significativa de Tukey e acorrelação de Pearson entre os métodos.

3 | RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 Teor de fenólicos totais

Como abordado na metodologia para quantificação do teor de fenólicos totais foi feita a curva de calibração demonstrada na figura 1, no qual se obteve o coeficiente de correlação $r=0,97818$ apresentando linearidades satisfatória como recomendado pelo INMETRO com r superior a 0,90 o que nos garantiu uma menor dispersão dos resultados e possibilitando uma curva de qualidade (RIBANI, 2004).

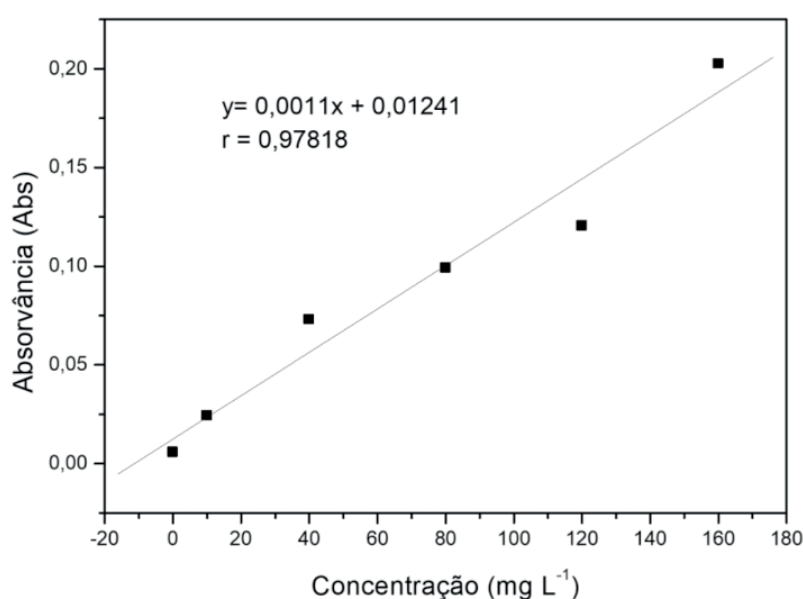


Figura 1: Curva de calibração do ácido gálico para o método FolinCiocalteu

Com as absorvâncias dos chás de cada erva, calculou-se a concentração empregando a equação da reta obtida e o resultado foi expresso em miliequivalente de ácido gálico (meqÁc.Gálico L⁻¹). Nota-se que o teor de fenólicos totais determinado pela interpolação da absorvância dos extratos e do ácido gálico foi maior nas ervas finas, seguida da sálvia, hibisco, amora, moringa, carqueja e alecrim (tabela 1).

3.2 Teor de Flavonoides Totais

Para quantificação do teor de flavonoides totais foi feito o seguinte cálculo: absorvância das amostras x 50/massa da amostra (g) x 336,5.

Assim como para os fenólicos totais as ervas finas apresentaram maiores resultados, seguido da amora, sálvia, hibisco, moringa, carqueja e alecrim (tabela 1).

Amostras	Fenólicos Totais¹	Flavonoides totais²
Ervas Finas	1065,0 ^a ±48,1	0,25 ^a ±0,04
Sálvia	918,03 ^{ab} ±113,6	0,17 ^{ab} ±0,09
Hibisco	763,48 ^{bc} ±78,2	0,17 ^{ab} ±0,03
Amora	580,15 ^{cd} ±83,9	0,15 ^{ab} ±0,04
Moringa	501,36 ^d ±130,4	0,12 ^{bc} ±0,03
Carqueja	415,00 ^{cd} ±27,6	0,07 ^{bc} ±0,03
Alecrim	107,24 ^e ±10,6	0,04 ^c ±0,01

Tabela 1: Teores de fenólicos e flavonoides totais em amostras de chás

Valores das médias ± desvio padrão. Unidades de medida dos ensaios (1) **Fenólicos Totais** (meqAG L⁻¹), (2) **Flavonoides Totais** (Apigenina % m m⁻¹). a,b,c,d,e,f,g Médias seguidas pela mesma letra, numa mesma coluna, não diferem estatisticamente entre si.

3.3 Capacidade sequestrante de radical livre

3.3.1 Cinética da reação do DPPH

Inicialmente foi realizado um estudo para escolha do tempo de reação, para isso análise da cinética da reação do DPPH com os chás foi medida através do decréscimo da absorvância em função de tempo expresso em minutos com como indicado na figura 2.

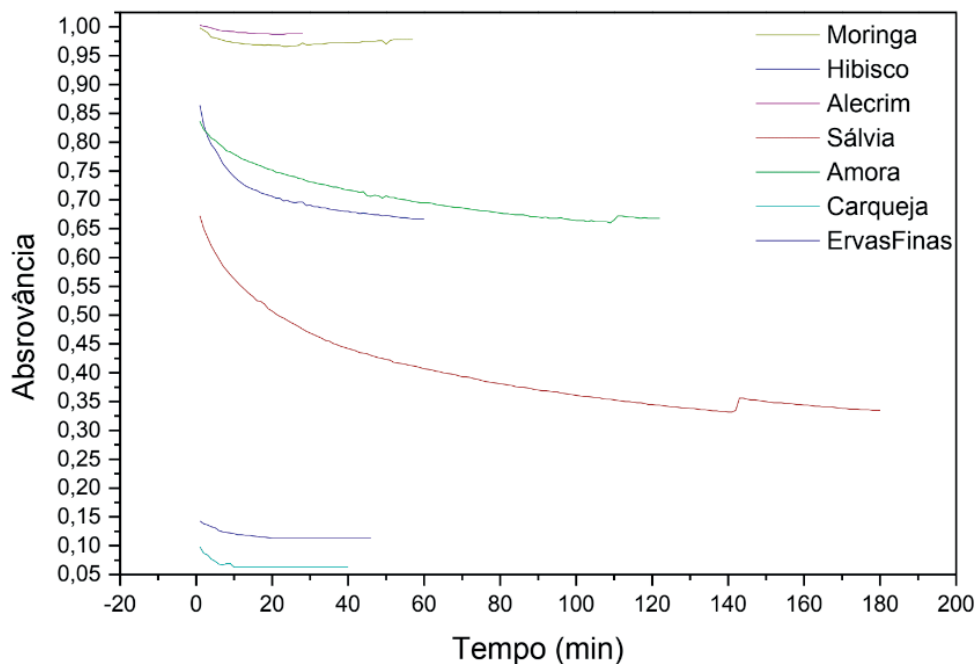


Figura 2: Estudo cinético da reação entre compostos presentes nas amostras de chás com o radical DPPH.

Nota-se que a cinética da reação do DPPH com os compostos presentes no chá da carqueja apresentou menor tempo. Classificando a cinética de reação do radical DPPH com os compostos presentes nos chás, nas categorias de rápido (tempo de reação menor que 30 minutos), médio (tempo de reação entre 30 minutos e uma 1 hora) e lento (tempo de reação maior que 1 hora) e possível classificar as reações rápidas para os chás de carqueja, ervas finas e alecrim, as de tempo médio foram com os chás de moringa e hibisco já as consideradas lentas ocorreram com os chás de amora e salvia com um tempo de reação que duraram aproximadamente 2h e 3h, respectivamente.

A tabela 2 apresenta os valores das absorvâncias iniciais e finais, percebe-se que as amostras com maiores valores de decaimento também apresentaram reações mais demoradas.

	Moringa	Hibisco	Alecrim	Salvia	Amora	Carqueja	Ervas Finas
Abs inicial	0,998	0,864	1,003	0,67	0,836	0,098	0,143
Abs final	0,978	0,667	0,988	0,34	0,668	0,063	0,113
Variação	0,02	0,197	0,015	0,337	0,168	0,035	0,03
Tempo (min)	28	60	28	180	122	10	21

Tabela 2: Variação do das absorvância na reação com o radical DPPH

3.3.2 Atividade Antioxidante

Os resultados da investigação da atividade antioxidante são apresentados em dois

formatos, a concentração do extrato necessária para reduzir 50% do radical DPPH (EC50) e o percentual de inibição do DPPH.

Para o cálculo do EC50 a foi feita a curva de calibração através da diluição do DPPH e o coeficiente de correlação de 0,99878 obtido demonstra linearidade (Figura 3). Com a equação da reta calculou-se o consumo de DPPH empregando a metade do valor da absorvância obtida com a leitura do controle que foi de $18,855\mu\text{M}$ de DPPH.

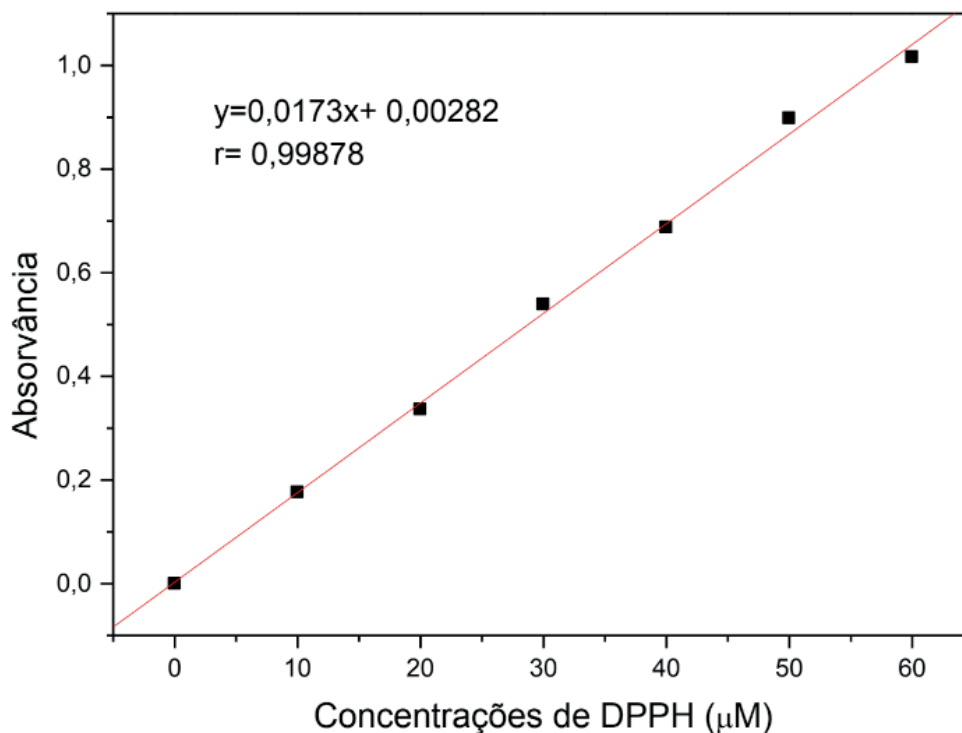


Figura 3: Curva de calibração do DPPH

Para o cálculo do EC50 foram realizadas diferentes diluições dos chás e a partir das leituras construiu-se um gráfico onde as absorvâncias obtidas foram plotadas no eixo Y e diluição (mgL^{-1}) no eixo X com as equações das retas (Tabela 3). Utilizado essas equações calculou-se a concentração do chá que é necessário para reduzir em 50% o valor da absorvância do DPPH.

Quanto menor for o valor do EC50, maior é a capacidade antioxidante do chá, uma vez que precisa de menor massa de erva para reduzir a 50% o radical. Dentre as amostras estudadas o chá feito com ervas finas obteve o melhor EC50, seguido da amora, salvia, hibisco, alecrim, carqueja, e moringa.

Os resultados também foram apresentados mediante a porcentagens de inibição calculadas empregando a correção da solução controle através da equação $\% \text{SRL} = (\text{Ac} - \text{A}) / \text{Ac} * 100$, onde $\% \text{SRL}$ corresponde à porcentagem de sequestro de radicais livres e o decaimento das absorvâncias das amostras e do controle correspondem a A e Ac respectivamente.

Considerando chás preparados com a mesma concentração de erva observa-se que

a sálvia apresentou maior percentual de inibição com valor superior aos chás de ervas finas e amora que em relação o EC50 necessitam de menor concentração para reduzir o radical à metade. De acordo com (Alves et al., 2007), quanto maior for o consumo de DPPH pelo extrato, maior é a sua atividade antioxidante. Os dois parâmetros adotados % SRL e EC50 foram concordantes em relação ao chá de moringa que apresentou a menor capacidade antioxidante dentre as amostras estudadas (Tabela 3).

Ervas	Equação da reta	EC50	% SRL
Alecrim	$y = -0,0048x + 0,1882$	22,54	42,50%
Amora	$y = -0,0232x + 0,7086$	16,36	64,69%
Carqueja	$y = -0,0061x + 0,6922$	59,54	13,68%
Ervas Finas	$y = -0,0289x + 0,6649$	11,62	87,84%
Hibisco	$y = -0,0157x + 0,6195$	18,50	57,50%
Moringa	$y = -0,0066x + 0,7397$	64,17	7,65%
Sálvia	$y = -0,0127x + 0,2914$	17,00	90,07%

Tabela 3: Valores do EC50 para cada erva

As correlações entre os ensaios foram avaliadas pelo coeficiente de correlação de Pearson que indica o grau de correlação entre as duas variáveis (Tabela 4). Os ensaios de fenólicos e flavonoides totais estão bem correlacionadas a um ver que a nível de significância de 95% possui coeficiente superior a 0,754, valor crítico de Pearson para 7 amostras.

	Fenólicos Totais	Flavonoides Totais
Fenólicos Totais	-	
Flavonoides Totais	0,925	-
% Inibição do DPPH	0,717	0,729

Tabela 4: Coeficiente de correlação de Pearson para os diferentes ensaios

Ao comparar os resultados do percentual de inibição e do teor de fenólicos nos chás, percebeu-se que as amostras de Moringa e Carqueja possuíam um alto teor de fenólicos, entretanto uma baixa porcentagem de inibição. Possivelmente esses chás possuem outros compostos que interagiram com o Folin Ciocalteau, pois esse mesmo sendo o método mais empregado para quantificar os compostos fenólicos, o reagente pode interagir com outros compostos não fenólicos, como proteínas o que pode aumentar o teor de fenólicos totais (ROESLER et al., 2007). Alguns chás, como o alecrim, apresentaram alto poder de inibição e baixo teor de compostos fenólicos, pois outros compostos como o ácido ascórbico e carotenoides não foram mensurados, mas podem estar presentes nos chás estudados e contribuírem para o potencial antioxidante (ROESLER et al., 2007).

4 | CONCLUSÃO

Esse estudo permite concluir que todas as amostras possuem atividade antioxidante, porém o chá de moringa apesar de apresentar elevado teor dos bioativos fenólicos apresentou pouca atividade antioxidante, possivelmente a presença proteína pode ter influenciado. A maioria das amostras de chás analisadas possuem uma proporcionalidade entre o percentual de inibição do radical e os teores de compostos fenólicos e flavonoides totais, entretanto, houve amostras que não tiveram os valores proporcionais, indicando que possuem outros compostos com atividade antioxidante. Assim, faz-se necessário ampliar a caracterização desses chás realizando análises de outras espécies como carotenoides, ácido ascórbico e proteínas.

REFERÊNCIAS

- ALHAFEZ, Maysoon; KHEDER, Fadi; ALJOURBEH, Malak. **Polyphenols, flavanoids and epigallocatechingallate in tea leaves and in their infusions under various conditions.** Nutrition & food science, 2014. V. 44, issue 5, p. 455.
- AIVES CQ, Brandão HN, David JM, David JP, Lima LS. **Avaliação da atividade antioxidante de flavonóides.** Diálogos e ciência – Revista da rede ensino FTC, 5(12): 7- 8, 2007.
- ALVES, Clayton Q. et al. Métodos para determinação de atividade antioxidante in vitro em substratos orgânicos. Química Nova, v. 33, n. 10, p. 2202-2210, 2010.
- ANGELO P. M., JORGE N. **Phenolic compounds in foods – A brief review.** Rev Inst Adolfo Lutz, 66(1): 1-9, 2007.
- ANVISA. AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. **Farmacopeia Brasileira**, volume 2. 5ª Ed. Brasília, 2010.
- AZEVEDO, R. S. A. et al. **Multivariate analysis of the composition of bioactive in tea of the species.** Food Chemistry 273, p. 39 – 44, 2019.
- BRAIBANTE, M. E. F. et al. **A Química dos chás.** Quim. Nova, v. 36, n. 3, p. 168–175, 2014.
- CALADO, V.; MONTGOMERY, D.C. Planejamento de Experimentos usando o Statistica. Rio de Janeiro: E-Papers Serviços Editoriais, 2003.
- Balasundram, N.; Sundram, K.; Samman, S. **Phenolic compounds in plants and agricultural by-products: Antioxidant activity, occurrence, and potential uses.** Food Chemistry, v. 99, p. 191-203, 2006.
- DE MORAIS, S. M. et al. **Ação antioxidante de chás e condimentos de grande consumo no Brasil.** Revista Brasileira de Farmacognosia. v. 19, n. 1B, pág. 315–320, 2009.
- RIBANI, Marcelo et al. **Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos.** Química nova, v. 27, n. 5, p. 771-780, 2004.
- RUFINO MSM, et al. **Metodologia Científica: Determinação da Atividade Antioxidante Total em Frutas pela Captura do Radical Livre DPPH.** Embrapa - Comunicado Técnico online 127, 2007.

SCHMITZ, W. et al. **O chá verde e suas ações como quimioprotetor**. Semina: Ciências Biológicas e da Saúde. v. 26, n. 2, p. 119-130, 2005.

SILVA, M.L.C et al. **Phenolic compounds, carotenoids and antioxidant activity in plant products**. Semina: Ciências Agrárias, vol. 31, núm. 3, 2010, pp. 669-681.

SOUSA, C. M.M et al. **Fenóis totais e atividade antioxidante de cinco plantas medicinais**. Quim. Nova, Vol. 30, N°2, 351-355, 2007.

RUFINO MSM, *et al.* **Metodologia Científica: Determinação da Atividade Antioxidante Total em Frutas pela Captura do Radical Livre DPPH**. Embrapa - Comunicado Técnico online 127, 2007.

CONTEÚDO FENÓLICO E ATIVIDADE ANTIOXIDANTE DE FARINHA INTEGRAL DE AMARANTO

Data de aceite: 01/06/2020

Data de submissão: 05/03/2020

Bárbara Elizabeth Alves de Magalhães

Universidade Federal da Bahia, Instituto de Química, Salvador-Bahia.

Currículo Lattes: <http://lattes.cnpq.br/8170388956501456>

Walter Nei Lopes dos Santos

Universidade do Estado da Bahia, Departamento de Ciências Exatas e da Terra, Salvador-Bahia.

Universidade Federal da Bahia, Instituto de Química, Salvador-Bahia.

Currículo Lattes: <http://lattes.cnpq.br/9064269830700066>

RESUMO: Conhecido desde a antiguidade, amaranto (*Amaranthus* spp.) é um pseudocereal consumido como farinha, flocos e grãos. É crescente o interesse por este alimento e seus produtos, por se tratar de um alimento funcional rico em nutrientes e em compostos bioativos. Tendo em vista a crescente incorporação de amaranto à dieta alimentar, este estudo teve por objetivo investigar o conteúdo fenólico e a capacidade antioxidante de farinhas integrais de grãos de amaranto branco. O teor de compostos fenólicos totais das amostras variou de 0,62

a 1,28 mg EAG/g, o teor de flavonoides totais variou de 0,04 a 0,16 mg EQ/g, e a porcentagem de inibição do radical DPPH• variou de 84 a 90%. Desta forma demonstra-se que as amostras de farinha de amaranto analisadas são ricas em compostos antioxidantes e em bioativos fenólicos, que têm sido associados a potenciais efeitos benéficos à saúde.

PALAVRAS-CHAVE: farinha de amaranto, compostos fenólicos, flavonoides, atividade antioxidante.

PHENOLIC CONTENT AND ANTIOXIDANT ACTIVITY OF WHOLE AMARANTH FLOUR

ABSTRACT: Known since antiquity, amaranth (*Amaranthus* spp.) is a pseudocereal consumed as flour, flakes and grains. The interest in this food and its products is growing, as it is a functional food rich in nutrients and bioactive compounds. In view of the increasing incorporation of amaranth into the diet, this study aimed to investigate the phenolic content and antioxidant capacity of whole flours of white amaranth grains. The total phenolic content in the samples ranged from 0.62 to 1.28 mg GAE/g, the total flavonoid content ranged from 0.04 to 0.16 mg QE/g, and the percentage of DPPH• inhibition ranged from 84 to 90%. It is demonstrated that the analyzed

amaranth flours are rich in antioxidant compounds and phenolic bioactive compounds, which have been associated with potential beneficial health effects.

KEYWORDS: amaranth flour, phenolic compounds, flavonoids, antioxidant activity.

1 | INTRODUÇÃO

Amaranto (*Amaranthus* spp.) é um pseudocereal utilizado como alimento desde a antiguidade devido ao excelente valor nutricional das sementes e folhas. Os grãos de amaranto são fonte de proteínas, fibras, vitaminas, precursores de vitaminas (ácido ascórbico, tocois e carotenoides) e minerais (Ca, Fe, Mg, K, Cu, Zn e Mn) (KARAMAC et al., 2019). Além de macro e micronutrientes, o amaranto contém metabólitos secundários, que são associados a potenciais efeitos benéficos à saúde (TANG e TSAO, 2017).

Nos últimos anos foram realizadas várias pesquisas sobre o perfil fenólico de amaranto e suas propriedades funcionais, especialmente a atividade antioxidante (PAUCAR-MENACHO et al., 2018; TANG e TSAO, 2017; ASAO e WATANABE, 2010; ALVAREZ-JUBETE et al., 2010). Foi verificada a presença de compostos fenólicos em todas as partes da planta, sendo identificados ácidos fenólicos e flavonoides nas sementes, folhas, flores e caules de amaranto (KARAMAC et al., 2019).

Os grãos de amaranto são incorporados à dieta na forma de grão integral, flocos e farinha. De acordo com Sujka et al. (2017), farinha é o produto obtido no processo de moagem de grãos e é uma das principais matérias-primas da indústria de alimentos. A espécie de amaranto, como branco (*Amaranthus caudatus*) ou preto (*Amaranthus quitensis*), é um fator determinante para a composição e as propriedades da farinha (CORNEJO et al., 2019).

Devido ao alto valor nutricional, presença de compostos bioativos e atividade antioxidante relacionada, é crescente o interesse por amaranto, principalmente na indústria de alimentos, especialmente na produção de produtos funcionais e sem glúten (CORNEJO et al., 2019). A farinha de amaranto tem sido usada como sucedâneo ao trigo na elaboração de pães (SANZ-PENELLA et al., 2013), biscoitos (CAPRILES et al., 2006) e bolos (SILVA et al., 2017).

Considerando o crescente consumo de amaranto e sua correlação com potenciais benefícios à saúde, bem como o uso de sua farinha para produção de alimentos funcionais, este estudo teve por objetivo avaliar o conteúdo fenólico e a atividade antioxidante de farinhas integrais de grãos de amaranto branco.

2 | METODOLOGIA

2.1 Reagentes

2,2-difenil-1-picril-hidrazila (DPPH), ácido gálico e quercetina da Sigma-Aldrich (St. Louis, EUA). Carbonato de sódio e cloreto de alumínio da Êxodo Científica (São Paulo, Brasil). Tungstato de sódio e ácido fosfomolibdico da Merck (Darmstadt, Alemanha). Metanol, acetona, ácido clorídrico e ácido fosfórico da Synth (São Paulo, Brasil). A água ultrapura foi obtida em sistema de purificação da Gehaka (São Paulo, Brasil), modelo Master P&D.

2.2 Amostras

Em estabelecimentos comerciais de Salvador-BA foram adquiridas 5 amostras de farinha integral de grãos de amaranto branco. As amostras foram codificadas para distinguir a marca / local de aquisição.

2.3 Extração de fenólicos

Foi empregado o método de extração descrito por Magalhães et al. (2020). As amostras de farinha foram homogeneizadas em peneira granulométrica 32 mesh (0,50 mm de abertura). A 0,2 g de amostra foi adicionado 18 mL de solução de metanol e acetona (8:2 v/v) acidificada com uma gota (aproximadamente 100 mL) de ácido clorídrico concentrado. As amostras foram submetidas a extração com agitação a 350 rpm (mesa agitadora modelo 0225M, Quimis, Brasil) por 75 minutos à temperatura ambiente. As misturas foram submetidas à filtração simples com papel de filtro qualitativo e os filtrados foram rotaevaporados a 40 °C e 40 rpm (rotaevaporador modelo 550, Fisatom, Brasil). Os extratos secos foram ressolubilizados em 1,5 mL de metanol e armazenados a -20 °C para as posteriores análises.

2.4 Teor de compostos fenólicos totais

O reagente Folin-Denis foi preparado solubilizando 5 g de tungstato de sódio dihidratado e 1 g de ácido fosfomolibdico em 38 mL de água Milli-Q e 2,5 mL de ácido fosfórico. A mistura foi mantida sob refluxo por 2h, então resfriada e diluída para 50 mL (SANTOS et al., 2017).

O teor de compostos fenólicos totais foi determinado por método colorimétrico de acordo com Magalhães et al. (2020). A 20 μ L de extrato foram adicionados 3,18 mL de água ultrapura, 200 μ L de reagente Folin-Denis e, após 5 minutos, 600 μ L de solução aquosa de carbonato de sódio 7,5% (m/v), agitando ao final. Após 60 minutos de repouso no escuro e à temperatura ambiente, a absorbância foi mensurada em espectrofotômetro UV-Vis (modelo SP-22, Biospectro, Brasil) no comprimento de onda de 760 nm. Os resultados foram calculados usando uma curva de calibração de ácido gálico (0-10 mg

L^{-1} ; $y = 0,0895x + 0,0768$; $R = 0,9993$) e os resultados foram expressos como miligrama equivalente de ácido gálico por grama de farinha (mg EAG/g).

2.5 Teor de flavonoides totais

O teor de flavonoides totais foi determinado usando método colorimétrico por complexação metálica, com adaptações ao método de Santos et al. (2017), adicionando nitrito de sódio para melhorar a sensibilidade (SUN et al., 2011). A 50 μ L de extrato foi adicionado 1,8 mL de solução metanólica de cloreto de alumínio 2% (m/v) e, após 5 minutos, 50 μ L de solução aquosa de nitrito de sódio 5% (m/v) e 1,1 mL de água ultrapura, agitando ao final. Após 60 min foram feitas as leituras de absorvância em 415 nm em espectrofotômetro UV-Vis (modelo SP-22, Biospectro, Brasil). Os resultados foram calculados usando uma curva de calibração de quercetina (0-10 mg L^{-1} ; $y = 0,022x + 0,0016$; $R = 0,9951$) e os resultados foram expressos como miligrama equivalente de quercetina por grama de farinha (mg EQ/g).

2.6 Atividade antioxidante

A atividade antioxidante foi determinada em ensaios *in vitro* para a capacidade de captura de radicais livres DPPH \cdot , segundo descrito por Rufino et al. (2007). A 100 μ L de extrato foi adicionado 3,9 mL de solução metanólica de DPPH \cdot 0,06 mM (preparada somente no dia da análise), agitando ao final. Após 60 minutos as absorvâncias foram lidas a 515 nm em espectrofotômetro UV-Vis (modelo SP-22, Biospectro, Brasil). A atividade antioxidante foi expressa como porcentagem da eficiência da inibição dos radicais livres (REBEY et al., 2019), calculada como: $[(1 - \text{ABS amostra}) / \text{ABS branco}] \times 100$.

2.7 Análise estatística

Para comparação das médias dos resultados obtidos foi aplicado o teste de Tukey com probabilidade de 5% utilizando um domínio inteiramente casualizado.

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Teor de compostos fenólicos totais

Os compostos fenólicos são caracterizados pela presença de um anel aromático com um ou mais grupos hidroxila e uma variedade de substituintes. Suas estruturas podem variar de uma simples molécula a polímeros de alta massa molecular. Estes compostos são metabólitos secundários em plantas, sintetizados durante o desenvolvimento normal da planta e em resposta a diferentes situações de estresse, como exposição à radiação UV, infecções, fermentos, entre outros (HAMINIUK et al., 2012).

Associados à redução do risco de diabetes, doenças cardíacas e câncer, os

compostos fenólicos são conhecidos por diversas propriedades biológicas benéficas à saúde, como antioxidante, antibacteriano, anti-inflamatório, vasodilatador, dentre outras (SHAHIDI e AMBIGAIPALAN, 2015).

Vários estudos apontam a presença de compostos fenólicos nos grãos de amaranto (PAUCAR-MENACHO et al., 2018; PEIRETTI et al., 2017; ALVAREZ-JUBETE et al., 2010). Neste estudo foi quantificado o teor total de compostos fenólicos em farinhas de amaranto branco, sendo obtidas concentrações de $0,62 \pm 0,02$ a $1,28 \pm 0,03$ mg EAG/g.

Karamac et al. (2019) quantificaram em grãos de amaranto branco $0,88 \pm 0,07$ mg GAE/g, concentração próxima às obtidas para duas das amostras de farinha de amaranto deste estudo. Asao e Watanabe (2010) obtiveram $0,51$ mg GAE/g de farinha de amaranto, concentração inferior ao observado para as amostras analisadas neste trabalho. Li et al. (2015) quantificaram em grãos de amaranto *caudatus* $1,55 \pm 0,06$ mg GAE/g, concentração superior ao verificado nas farinhas de amaranto deste estudo.

3.2 Teor de flavonoides totais

A classe dos flavonoides inclui uma ampla gama de compostos de estrutura química C6-C3-C6, formados por três anéis (dois fenólicos e um heterocíclico de oxigênio de seis membros) com vários níveis de substituição. Esses compostos são distribuídos em grupos: flavonois, flavononois, flavonas, flavanois, flavanonas, antocianidinas e isoflavonoides. Os grupos de flavonoides variam no seu anel heterocíclico de oxigênio e o padrão de substituição nos anéis fenólicos difere os compostos do mesmo grupo (SHAHIDI e AMBIGAIPALAN, 2015).

A presença de flavonoides em grãos de amaranto é confirmada em vários estudos (CORNEJO et al., 2019; LI et al., 2015; REPO-CARRASCO-VALENCIA et al., 2010). Neste trabalho foi quantificado o teor total de flavonoides em farinhas de amaranto branco, sendo obtidas concentrações de $0,04 \pm 0,01$ a $0,16 \pm 0,03$ mg EQ/g. Li et al. (2015) quantificaram em grãos de amaranto *caudatus* $0,53 \pm 0,06$ miligrama equivalente de catequina por grama de peso seco, concentração superior ao verificado nas farinhas de amaranto deste estudo.

3.3 Atividade antioxidante

Antioxidantes são substâncias que, presentes em concentrações baixas comparadas ao substrato oxidável, retardam significativamente ou inibem a oxidação do substrato (SOUSA et al., 2007). Os antioxidantes podem atuar em diferentes etapas do processo oxidativo nos alimentos e nas membranas celulares (SARDARODIYAN e SANI, 2016). Nos sistemas biológicos, os antioxidantes protegem contra a oxidação, prevenindo doenças associadas ao estresse oxidativo (ANDRÉ et al., 2010).

A atividade antioxidante do amaranto foi avaliada em vários estudos (KARAMAC et al., 2019; TANG e TSAO, 2017; ALVAREZ-JUBETE et al., 2010; NSIMBA, KIKUZAKI

e KONISHI, 2008). Neste estudo foi avaliada a atividade antioxidante de farinhas de amaranto branco, sendo obtidas porcentagens de inibição do radical DPPH• de 84 ± 2 a 90 ± 1 , indicando a excelente capacidade antioxidante da farinha de amaranto branco e confirmando o alto teor de antioxidantes no grão de amaranto.

3.4 Análise estatística

Aos resultados apresentados para as determinações espectrofotométricas (Tabela 1) foi aplicado o teste de Tukey para o nível de 5% de significância.

Amostra	Teor de fenólicos totais (mg EAG/g)	Teor de flavonoides totais (mg EQ/g)	Atividade antioxidante (% inibição)
A	$0,87^b \pm 0,02$	$0,06^b \pm 0,02$	$84^a \pm 2$
B	$0,86^b \pm 0,01$	$0,06^b \pm 0,01$	$90^a \pm 1$
C	$0,62^c \pm 0,02$	$0,04^b \pm 0,01$	$87^a \pm 1$
D	$0,73^c \pm 0,03$	$0,05^b \pm 0,01$	$88^a \pm 4$
E	$1,28^a \pm 0,03$	$0,16^a \pm 0,03$	$86^a \pm 1$

Tabela 1. Resultados das determinações espectrofotométricas. Média \pm desvio padrão. Letras iguais indicam que, no nível de 5% de significância, não há diferença entre as médias.

De acordo com o teste de Tukey há diferença significativa entre o teor de compostos fenólicos totais das amostras de farinha de amaranto analisadas. Para o teor de flavonoides totais foi verificada diferença significativa apenas para uma das amostras analisadas, cuja concentração de flavonoides é superior. Não houve diferença estatística para a atividade antioxidante das amostras.

As diferenças destacadas podem ser atribuídas à origem geográfica, ao tipo de solo, ao estresse hídrico, às condições fisiopatológicas, ambientais e sazonais durante o desenvolvimento da planta (ZIELINSKI et al., 2014; FOTAKIS et al., 2016). As condições de fabricação adotadas pelas empresas também podem contribuir para a variabilidade do perfil fenólico, como armazenamento e tratamentos tecnológicos (DIAS et al., 2013). Tais fatores também podem justificar as diferenças entre os valores obtidos para o teor de compostos fenólicos e capacidade antioxidante neste trabalho em comparação com os obtidos em outros estudos.

4 | CONCLUSÕES

O interesse e consumo de amaranto é crescente por se tratar de um alimento rico em nutrientes e em compostos bioativos, usado na elaboração de produtos funcionais. Os resultados obtidos neste estudo confirmam a presença de compostos fenólicos nos grãos de amaranto e demonstra-se que as amostras analisadas de farinha de amaranto branco são ricas em compostos antioxidantes e fenólicos, que têm sido associados a potenciais

efeitos benéficos à saúde e a prevenção de doenças relacionadas ao estresse oxidativo.

REFERÊNCIAS

- ALVAREZ-JUBETE, L.; WIJNGAARD, H.; ARENDT, E. K.; GALLAGHER, E. **Polyphenol composition and *in vitro* antioxidant activity of amaranth, quinoa buckwheat and wheat as affected by sprouting and baking.** Food Chemistry, v. 119, 2010, p. 770-778.
- ANDRÉ, C.; CASTANHEIRA, I.; CRUZ, J. M.; PASEIRO, P.; SANCHES-SILVA, A. **Analytical strategies to evaluate antioxidants in food: a review.** Trends in Food Science & Technology, v. 21, n. 5, 2010, p. 229-246.
- ASAO, M.; WATANABE, K. **Functional and bioactive properties of quinoa and amaranth.** Food Science and Technology Research, v. 16, n. 2, 2010, p. 163-168.
- CAPRILES, V. D.; COELHO, K. D.; MATIAS, A. C. G.; ARÊAS, J. A. G. **Efeito da adição de amaranto na composição e na aceitabilidade do biscoito tipo *cookie* e do pão de forma.** Alimentos e Nutrição, v.17, n.3, 2006, p. 269-274.
- CORNEJO, F.; NOVILLO, G.; VILLACRÉS, E.; ROSELL, C. M. **Evaluation of the physicochemical and nutritional changes in two amaranth species (*Amaranthus quitensis* and *Amaranthus caudatus*) after germination.** Food Research International, v. 121, 2019, p. 933-939.
- DIAS, M. I.; BARROS, L.; DUEÑAS, M.; PEREIRA, E.; CARVALHO, A. M.; ALVES, R. C.; OLIVEIRA, B. P. P.; SANTOS-BUELGA, C.; FERREIRA, I. C. F. R. **Chemical composition of wild and commercial *Achillea millefolium* L. and bioactivity of the methanolic extract, infusion and decoction.** Food Chemistry, v. 141, 2013, p. 4152-4160.
- FOTAKIS, C.; TSIGRIMANI, D.; TSIKA, T.; LANTZOURAKI, D. Z.; STRATI, I. F.; MAKRIS, C.; TAGKOULI, D.; PROESTOS, C.; SINANOGLU, V. J.; ZOUMPOULAKIS, P. **Metabolic and antioxidant profiles of herbal infusions and decoctions.** Food Chemistry, v. 211, 2016, p. 963-971.
- HAMINIUK, C. W. I.; MACIEL, G. M.; PLATA-OVIEDO, M. S. V.; PERALTA, R. M. **Phenolic compounds in fruits – an overview.** International Journal of Food Science and Technology, v. 47, n. 10, 2012, p. 2023-2044.
- KARAMAC, M.; GAI, F.; LONGATO, E.; MEINER, G.; JANIAC, M. A.; AMAROWICZ, R.; PEIRETTI, P. G. **Antioxidant activity and phenolic composition of amaranth (*Amaranthus caudatus*) during plant growth.** Antioxidants, v. 8, n. 173, 2019.
- LI, H.; DENG, Z.; LIU, R.; ZHU, H.; DRAVES, J.; MARCONE, M.; SUN, Y.; TSAO, R. **Characterization of phenolics, betacyanins and antioxidant activities of the seed, leaf, sprout, flower and stalk extracts of three *Amaranthus* species.** Journal of Food Composition and Analysis, v. 37, 2015, p. 75-81.
- MAGALHÃES, B. E. A.; SANTANA, D. A.; SILVA, I. M. J.; MINHO, L. A. C.; GOMES, M. A.; ALMEIDA, J. R. G. S.; SANTOS, W. N. L. **Determination of phenolic composition of oilseed whole flours by HPLC-DAD with evaluation using chemometric analyses.** Microchemical Journal, v. 155, 2020.
- NSIMBA, R.Y.; KIKUZAKI, H.; KONISHI, Y. **Antioxidant activity of various extracts and fractions of *Chenopodium quinoa* and *Amaranthus* spp. seeds.** Food Chemistry, v. 106, n. 2, 2008, p. 760-766.
- PAUCAR-MENACHO, M.; DUEÑAS, M.; PEÑAS, E.; FRIAS, J.; MARTÍNEZ-VILLALUENGA, C. **Effect of dry heat pufng on nutritional composition, fatty acid, amino acid and phenolic profiles of pseudocereals grains.** Polish Journal of Food and Nutrition Sciences, v. 68, n. 4, 2018, p. 289-297.
- PEIRETTI, P. G.; MEINER, G.; GAI, F.; LONGATO, E.; AMAROWICZ, R. **Antioxidative activity and phenolic compounds of pumpkin (*Cucurbita pepo*) seeds and amaranth (*Amaranthus caudatus*) grain extracts.** Natural Product Research, v. 31, 2017, p. 2178-2182.

REBEY, I. B.; WANNES, W. A.; KAAB, S. B.; BOURGOU, S.; TOUNSI, M. S.; KSOURI, R.; FAUCONNIER, M. L. **Bioactive compounds and antioxidant activity of *Pimpinella anisum* L. accessions at different ripening stages.** Scientia Horticulturae, v. 246, 2019, p. 453-461.

REPO-CARRASCO-VALENCIA, R.; HELLSTRÖM, J.K.; PIHLAVA, J.M.; MATTILA, P.H. **Flavonoids and other phenolic compounds in Andean indigenous grains: Quinoa (*Chenopodium quinoa*), kañiwa (*Chenopodium pallidicaule*) and kiwicha (*Amaranthus caudatus*).** Food Chemistry, v. 120, n. 1, 2010, p. 128-133.

RUFINO, M. S. M.; ALVES, R. E.; BRITO, E. S.; MORAIS, S. M.; SAMPAIO, C. G.; PÉREZ-JIMÉNEZ, J.; SAURA-CALIXTO, F. D. **Metodologia científica: determinação da atividade antioxidante total em frutas pela captura do radical livre DPPH.** Comunicado Técnico Online Embrapa, n. 127, 2007.

SANTOS, W. N. L.; SAUTHIER, M. C. S.; SANTOS, A. M. P.; SANTANA, D. A.; AZEVEDO, R. S. A.; CALDAS, J. C. **Simultaneous determination of 13 phenolic bioactive compounds in guava (*Psidium guajava* L.) by HPLC-PAD with evaluation using PCA and Neural Network Analysis (NNA).** Microchemical Journal, v. 133, 2017, p. 583-592.

SANZ-PENELLA, J. M.; WRONKOWSKA, M.; SORAL-SMIETANA, M.; HAROS, M. **Effect of whole amaranth flour on bread properties and nutritive value.** LWT - Food Science and Technology, v. 50, n. 2, 2013, p. 679-685.

SARDARODIYAN, M.; SANI, A. M. **Natural antioxidants: sources, extraction and application in food systems.** Nutrition & Food Science, v. 46, n. 3, 2016, p. 363-373.

SHAHIDI, F.; AMBIGAIPALAN, P. **Phenolics and polyphenolics in foods, beverages and spices: Antioxidant activity and health effects – A review.** Journal of Functional Foods, v. 18, 2015, p. 820-897.

SILVA, L. A. A.; FREITAS, F. V.; VIEIRA, T. S.; BARBOSA, W. M.; SILVA, E. M. M. **Utilização de ingredientes sucedâneos ao trigo na elaboração de bolos sem glúten.** Revista do Instituto Adolfo Lutz, v. 76, e1724, 2017.

SOUSA, C. M. M.; SILVA, H. R.; VIEIRA-JR., G. M.; AYRES, M. C. C.; COSTA, C. L. S.; ARAÚJO, D. S.; CAVALCANTE, L. C. D.; BARROS, E. D. S.; BRANDÃO, M. S.; CHAVES, M. H. **Fenóis totais e atividade antioxidante de cinco plantas medicinais.** Química Nova, v. 30, n. 2, 2007, p. 351-355.

SUJKA, K.; KOCZOŃ, P.; CEGLIŃSKA, A.; REDER, M.; CIEMNIEWSKA-ŻYTKIEWICZ, H. **The Application of FT-IR spectroscopy for quality control of flours obtained from polish producers.** Journal of Analytical Methods in Chemistry, v. 3, 2017, p. 1-9.

SUN, L.; ZHANG, J.; LU, X.; ZHANG, L.; ZHANG, Y. **Evaluation to the antioxidant activity of total flavonoids extract from persimmon (*Diospyros kaki* L.) leaves.** Food and Chemical Toxicology, v. 49, n. 10, 2011, p. 2689-2696.

TANG, Y.; TSAO, R. **Phytochemicals in quinoa and amaranth grains and their antioxidant, anti-inflammatory, and potential health beneficial effects: A review.** Molecular Nutrition & Food Research, v. 61, n. 7, 2017.

ZIELINSKI, A. A. F.; HAMINIUK, C. W. I.; ALBERTI, A.; NOGUEIRA, A.; DEMIATE, I. M.; GRANATO, D. **A comparative study of the phenolic compounds and the in vitro antioxidant activity of different Brazilian teas using multivariate statistical techniques.** Food Research International, v. 60, 2014, p. 246-254.

AVALIAÇÃO DO GRAU DE CONTAMINAÇÃO POR METAIS TÓXICOS E A DETERMINAÇÃO QUALIDADE DAS ÁGUAS DA LAGOA IMARUÍ DO COMPLEXO LAGUNAR

Data de aceite: 01/06/2020

Jair Juarez João

Doutor em Química pela Universidade Federal de Santa Catarina

Instituição: Universidade do Sul de Santa Catarina

Email: jair.joao@unisul.br; jairjoao05@gmail.com

Cintia Souza da Silva

Mestre em Ciências Ambientais pela Universidade do Sul de Santa Catarina

Instituição: Universidade do Sul de Santa Catarina

Email: cintia.silva@unisul.br

RESUMO: Uma das principais atividades na lagoa do Imaruí é a pesca artesanal, onde os pescadores sobrevivem com a captura do camarão através da pesca do aviãozinho, e depende da qualidade das águas da lagoa. No presente estudo foi realizada uma avaliação da qualidade da água e a biodisponibilidade de metais pesados na lagoa do Imaruí, pois a toxicidade da água pode oferecer implicações importantes no ecossistema e na saúde humana. Foram realizadas coletas mensalmente na lagoa de Imaruí, de novembro de 2017 a maio de 2018. Foram realizadas análises físico-químicas e elementos traços de metais na água. Os resultados obtidos mostram que as águas da lagoa do Imaruí pode ser classificada como

águas salobras classe 1, e não foi verificado efeitos de toxicidade crônica. Além disso, todos os pontos de coleta apresentaram qualidade da água BOA/ÓTIMA, com valores médios para IQA de 78,83. Também foi observado valores para carbono orgânico total abaixo 3 mg L⁻¹, OD acima 5 mg L⁻¹ e não foram detectados presença de substâncias que produzem cor, odor, turbidez e materiais. Todos os metais apresentaram concentrações abaixo dos limites máximos permitidos pela legislação

PALAVRAS-CHAVE: Qualidade de água. Pescador artesanal. Aviãozinho. Traços de metais.

ABSTRACT: One of the main activities at the Imaruí lagoon is artisanal fishing, where fishermen survive by catching shrimp through small-scale fishing, and depends on the quality of the lagoon's water. In the present study, an evaluation of the water quality and bioavailability of heavy metals in the Imaruí lagoon was carried out, since the toxicity of the water can have important implications in the ecosystem and on human health. Monthly collections were carried out in the Imaruí lagoon, from November 2017 to May 2018. Physical-chemical analyzes and trace elements of metals in the water were performed. The results show that the waters of

the Imaruí lagoon can be classified as brackish waters class 1, as no effects of chronic toxicity were verified. In addition, all collection points presented good/excellent water quality, with mean values for IQA of 78.83. Values for total organic carbon below 3 mg L^{-1} , OD above 5 mg L^{-1} were also observed and no substances were found that produce color, odor, turbidity. All metals have concentrations below the maximum limits allowed by legislation.

KEYWORDS: Water quality. Artisanal fisherman. Little plane. Trace metals

1 | INTRODUÇÃO

O setor pesqueiro do Brasil, possui em média 800 mil profissionais com empregos direto, e cerca de três milhões de pessoas que dependem direta ou indiretamente deste setor. A produção de pescados no Brasil gera em torno de 1,25 milhões de toneladas/ano, sendo a pesca artesanal responsável por 60% dessa produção (SEDREZ et al, 2013).

Da costa brasileira, os estados de Santa Catarina e Rio Grande do Sul, tem uma vasta variedade de embarcações e acessórios de pesca. Juntos produziram, em média, 30% da pesca marinha do país nos últimos anos. Os estados sul tem uma preocupação com riqueza cultural e com a importância socioeconômica da pesca, além dos cuidados com as bacias hidrográficas e com os sistemas ecológicos (CARDOSO e HAIMOVICI, 2011).

Na região sul do Estado de Santa Catarina, encontra-se a bacia do rio Tubarão e Complexo Lagunar. Este é um espaço de integração entre o rio, o Complexo Lagunar Sul Catarinense e o próprio litoral.

Conforme LIMA et al (2001), a Bacia Hidrográfica Sul Catarinense, é composta pelas bacias dos rios Tubarão e D'uma, que ocorre pós a junção dos Rios Bonito e Rocinha que se iniciam na encosta da Serra Geral. Juntos drenam regiões de mineração no início das nascentes, locais de longas áreas de extração e depósitos de rejeitos do beneficiamento do carvão. Tendo uma trajetória de 120 km, o rio Tubarão desemboca nas lagoas do complexo Lagunar, área de atividades pesqueira e turística (BORTOLUZZI, 2003).

O complexo Lagunar é formado por oito lagoas: Imaruí, Lagoa da Garopaba do Sul, da Manteiga, do Camacho, Santa Marta, Ribeirão Grande, Santo Antônio e Mirim. Uma das atividades principais nestas lagoas é a pesca do camarão com rede de aviãozinho, especialmente nas lagoas Santo Antônio dos Anjos, Imaruí e Mirim (BERRETA, 2007).

De acordo com a colônia e o sindicato de pescadores, cerca 1500 pescadores artesanais sobrevivem com a captura do camarão na região através da pesca do aviãozinho, principalmente na lagoa do Imaruí. Este tipo de rede possui em média sete metros de abertura, quatro anéis e um funil (Figura 1). Esta possui doze metros de distância até a calha superior. A malha do saco da rede usada e permitida tem espessura entre 2,8 e 3 cm. A sustentação é feita por calões e aros de sustentação do saco. Uma atração luminosa na ponta do funil é o que atrai o camarão para rede (Figura 2). Por isso a pesca

é realizada à noite.



Figura 1 - Rede aviãozinho

Fonte: Autora, 2019.



Figura 2 - Bateria usadas pelos pescadores

Fonte: Autora, 2019.

Os tamanhos dos crustáceos capturados variam bastante e pode estar relacionada ao ciclo que ele realiza durante seu período de procriação e reprodução. A larva do camarão vem do oceano, entra na lagoa e realiza todo o ciclo de crescimento no complexo lagunar, após cerca de um ano volta ao mar para desovar. Essa reta final do período de defeso do camarão, quando ele está maior, é importante para que eles voltem ao mar para desovar e assim novos camarões voltem para a lagoa.

O camarão se alimenta dos substratos da própria lagoa. Esses substratos das lagoas que compõem o complexo lagunar são ricos em micronutrientes que dão o sabor diferenciado ao crustáceo. Além do sabor, o crustáceo também tem seu valor econômico para a cidade de Laguna e região.

É importante mencionar que o principal afluente que desemboca nas lagoas

de Santo Antônio, Imaruí e Mirim é o rio Tubarão que drenam regiões de mineração com longas áreas de extração e depósitos de rejeitos do beneficiamento do carvão. Em consequência da drenagem ocorre migração de metais para as lagoas onde são capturados os pescados para fins comerciais. Os íons metálicos dissolvidos (As, Cd, Cu, Ni, Pb, Zn, Al, Cr, Mn, Mg, entre outros), promove a contaminação das águas das lagoas. Além disso, o lançamento ilegal de efluentes industriais, esgoto sanitário e desmatamento promovem a contaminação gradativa das águas, que, posteriormente, transformam-se em um grave problema ambiental e de saúde pública. Os recursos hídricos do complexo Lagunar ficam extremamente comprometidos se a população que se estabelece ou já se estabeleceu em determinado local desenvolve atividades que degradam o meio ambiente. Portanto, a avaliação das águas das lagoas do complexo Lagunar é de suma importância socioambiental, pois, além de se evitar possíveis agravantes à saúde pública, pode-se promover planos ou projetos que visem a recuperação das lagoas e dos corpos de águas degradados pelas atividades antrópicas (BORTOLUZZI, 2003).

Diante deste contexto, o objetivo principal do trabalho foi investigar a qualidade da água e a biodisponibilidade de metais pesados no estuário de Laguna SC, especialmente na lagoa do Imaruí, pois a toxicidade da água pode oferecer implicações importantes no ecossistema e na saúde humana.

2 | METODOLOGIA

As coletas das amostras de água foram realizadas mensalmente nas lagoas de Imaruí (Figura 3), durante o período de defeso estabelecido pelo governo federal instituído em 2005 (Instrução Normativa MMA N°25, de 8 de junho de 2005), iniciando em novembro de 2017 a maio de 2018. A coleta e a preservação das amostras coletadas foram realizadas de acordo com os procedimentos recomendados pelas normas NBR 9897 – Planejamento de amostragem de efluentes líquidos e corpos receptores (ABNT, 1987), e NBR 9898 – Preservação e técnicas de amostragem de efluentes líquidos e corpos receptores (ABNT, 1987).

Na água coletada para análise dos metais, foi adicionado no local da coleta ácido nítrico ao recipiente de polietileno, suficiente para se obter pH igual a 1. Após a coleta, as amostras de águas foram filtradas em filtros de membrana Millipore 0,45 μm e acondicionadas em frascos de polietileno sob refrigeração (geladeira) até o momento da análise.

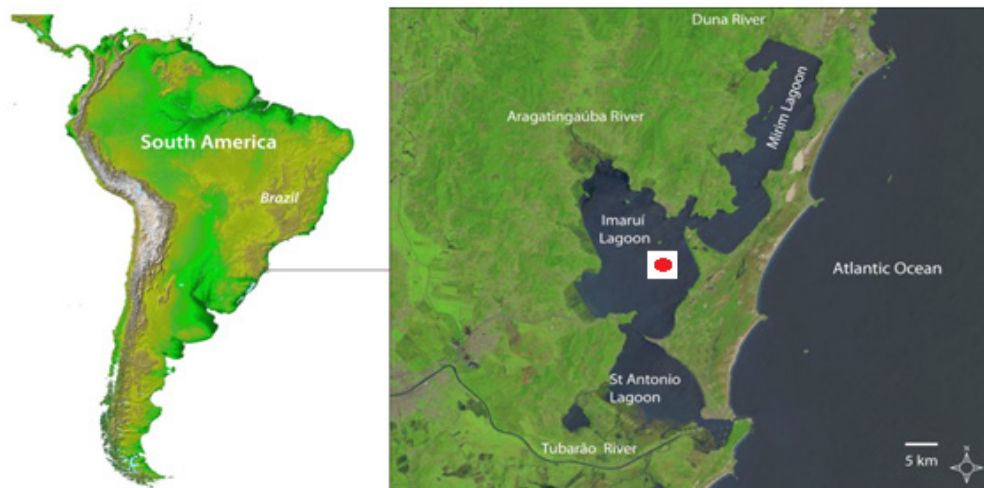


Figura 3 - Localização do sistema estuarino de Laguna, sul do Brasil, identificando as lagoas do Mirim, Imaruá e Santo Antônio dos Anjos.

Fonte: Adaptado de Colonese et al, 2017.

2.1 Análises Realizadas

Para realização das análises físico-químicas da água coletada, foram considerados os seguintes parâmetros: pH, temperatura local, turbidez, resíduos totais, oxigênio dissolvido, demanda bioquímica de oxigênio, nitrogênio total, fósforo total e elementos traços (Cu, Pb, Cd, As, Hg, Ni, Cr e Zn) e majoritários (Al, Fe, Mn).

As análises foram realizadas de acordo com os procedimentos do *Standard Methods for Examination of Water and Wastewater, 22 Edition* (APHA, 2012), utilizando espectrofotômetro 190 - 1100 nm PHARO 300 (Merck).

Os valores de pH da água foram medidos utilizando o medidor portátil de pH, marca HANNA. Para determinação da demanda bioquímica de oxigênio foi aplicado o método Respirômetros Oxitop empregando o conjunto BOD da WTW, onde as amostras foram incubadas a 20°C por 5 dias. Inibidor de nitrificação foi adicionado para garantir a fidedignidade dos dados obtidos em função da disponibilidade de carbono como fonte de energia para os microrganismos. Os sólidos totais foram determinados pela soma dos sólidos totais dissolvidos, sólidos suspensos totais e sedimentáveis.

Para análises dos metais foram empregadas as técnicas de espectrometria de absorção atômica. A determinação de elementos como o Zn, Fe, Mn foi empregado técnica de espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS). Entretanto, para a detecção de elementos traços (Cu, Pb, Cd, As, Hg, Ni, Cr e Zn) foram analisados utilizando-se um espectrômetro de absorção atômica com atomização eletrotérmica com corretor de fundo Zeeman (ZETAAS), VARIAN, modelo Spectra 220. Argônio 99,99% de pureza, da White Martins do Brasil, foi empregado como gás de proteção. Esta técnica é mil vezes mais sensível que o FAAS, é sem dúvida, uma das técnicas mais adequadas, precisas e confiáveis. Nas determinações efetuadas por ETAAS, foi utilizado modificadores químicos. Estes modificadores são selecionados de modo a permitir o uso de altas temperaturas na

etapa de pirólise para elementos voláteis, reduzindo ou eliminando interferências na fase de vapor e minimizando a absorção de fundo.

2.2 Cálculo dos indicadores

Os dados obtidos em laboratório foram utilizados para o cálculo do índice de qualidade de águas (IQA_{NSF}), a qual expressa em uma escala de 0 a 100, o nível de contaminação presente em um determinado corpo de água em termos de parâmetros físico-químicos e microbiológico (coliformes fecais). Elaborado pela *National Sanitation Foundation* na década de 70, originalmente esse indicador foi concebido para avaliar a qualidade geral das águas dos rios não poluídos (OTT, 1978). Conceitualmente, é um número resultante de uma síntese de valores e pesos atribuídos aos vários parâmetros analisados, e fornece uma indicação relativa da qualidade da água em diferentes pontos no espaço ou tempo (ISAM, 1999). A criação desse indicador baseou-se numa pesquisa de opinião junto a especialistas em qualidade das águas que indicaram os parâmetros a serem avaliados, o peso relativo dos mesmos e a condição com que se apresentam cada parâmetro, segundo uma escala de valores. Dos 35 parâmetros indicadores inicialmente propostos, somente nove foram selecionados: temperatura, potencial hidrogeniônico (pH), demanda bioquímica de oxigênio (DBO), nitrogênio total, oxigênio dissolvido, sólidos totais (resíduo total), fósforo total, turbidez e coliformes fecais (termotolerantes). O IQA_{NSF} é calculado pelo produto ponderado (Equação 01) das notas atribuídas a cada parâmetro de qualidade de água citado, sendo que a nota de cada parâmetro é atribuída segundo as curvas apresentadas na Figura 3.

$$IQA_{NSF} = \prod_{i=1}^n q_i^{w_i} \quad (01)$$

onde:

q_i = Nota atribuída ao indicador

w_i = Peso relativo do parâmetro

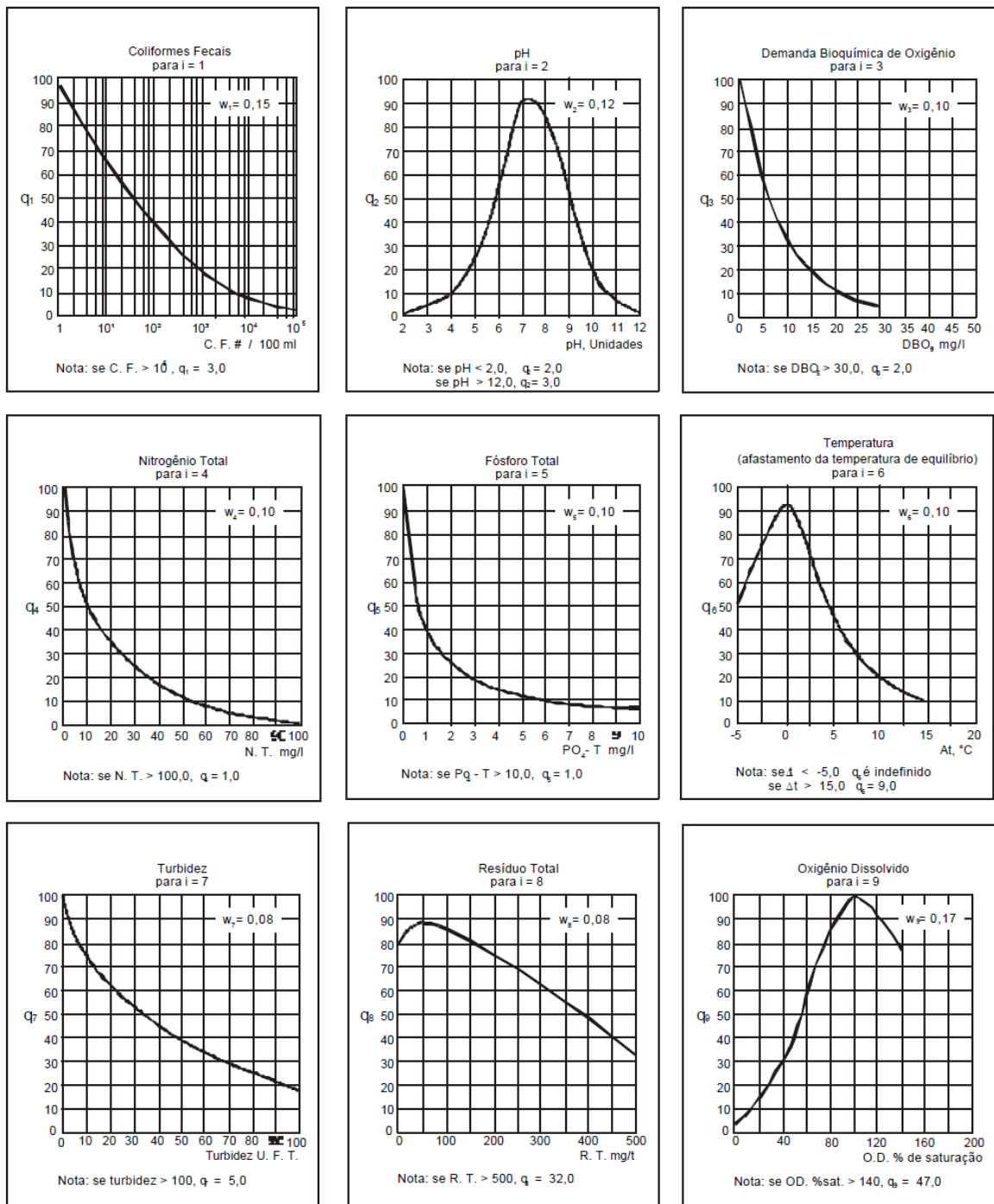


Figura 3 – Curvas auxiliares para pontuação dos parâmetros em função de seus valores.

Os pesos relativos de cada parâmetro são apresentados na Tabela 01

Parâmetro	Peso relativo
Oxigênio dissolvido	0,17
Coliformes fecais	0,15
pH	0,12
Demanda bioquímica de oxigênio	0,10
Fosfato total	0,10
Temperatura	0,10
Nitrogênio total	0,10
Turbidez	0,08
Sólidos totais	0,08

Tabela 1 – Pesos relativos dos parâmetros para o cálculo do índice de qualidade da água (IQA_{NSF}).

Na Tabela 2, é apresentado a escala utilizada para classificação da qualidade da água das lagoas Imaruí e Mirim, em função da pontuação obtida no cálculo do IQA_{NSF} .

Valor do IQA_{NSF}	Classificação
80 - 100	Ótima
52 - 79	Boa
37 - 51	Aceitável
20 - 36	Ruim
0 - 19	Péssima

Tabela 2 – Classificação da água da lagoa Imaruí segundo o IQA_{NSF} .

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

De acordo com resolução do CONAMA N° 357/2005, que Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências, define-se que águas salobras são águas com salinidade superior a 0,5 % (5 g L^{-1}) e inferior a 30% (300 g L^{-1}). Além disso, as águas salobras são classificadas em classe especial, classe 1, 2 ou 3.

De acordo com os resultados obtidos, a salinidade das águas da lagoa do Imaruí variou de $26,9 \text{ g L}^{-1}$ de dezembro de 2017 para $6,40 \text{ g L}^{-1}$ no mês de fevereiro de 2018. O valor médio ao longo dos seis meses de coleta foi $15,67 \text{ g L}^{-1}$. Estes valores são considerados bons e enquadram as águas da lagoa do Imaruí como águas salobras. Outros dados que são mostrados na Tabela 3, permite apontar para cada parâmetro analisado algumas

considerações em relação a qualidade das águas da lagoa Imaruí.

Parâmetros	Nov/17	Dez/17	Jan18	Fev/18	Mar/18	Abr/18
pH	7,50	7,21	7,37	7,27	7,77	8,40
Condutividade (g L ⁻¹)	10,30	27,78	12,50	4,57	15,24	4,45
Salinidade (g L ⁻¹)	14,50	26,90	13,50	6,40	17,90	14,84
OD (mg L ⁻¹)	9,8	9,8	9,3	9,4	9,2	9,6
Nitrogênio (mg L ⁻¹)	31,73	95,46	95,02	5,51	11,02	43,27
Fósforo (mg L ⁻¹)	0,06	0,09	0,03	0,07	0,04	0,05
DQO (mg L ⁻¹)	420	120	350	230	104	310
DBO (mg L ⁻¹)	3	2	1,2	0,00	0,00	1
Sólidos Sed. (mg L ⁻¹)	0,00	0,01	0,1	0,00	0,00	ND
Sólidos totais (g L ⁻¹)	25,98	18,87	8,63	8,74	10,61	7,60
Coli. tot. (NMP/100 mL)	790	3500	7000	330	9200	45
Coli. fec (NMP/100 mL)	25	ND	ND	0,00	0,00	ND
Temperatura (°C)	21	25	24	23	26	24
Turbidez (FAU)	4	5	22	5	17	7

Tabela 3 – Resultados das análises físico-químicas da lagoa Imaruí entre os meses de novembro de 2017 e abril de 2018.

Inicialmente foi determinado a concentração de oxigênio dissolvido (OD). É importante ressaltar que o oxigênio dissolvido é um parâmetro importante e vital para os organismos aquáticos aeróbios e a sua introdução na água pode ocorrer naturalmente através do ar atmosférico e/ou pela fotossíntese. Através da determinação da concentração de OD, foi possível determinar poluição por matéria orgânica nas águas da lagoa do Imaruí, visto que uma água não poluída por matéria orgânica deve estar saturada de oxigênio. Por outro lado, teores baixos de oxigênio dissolvido podem indicar que ocorreu uma intensa atividade bacteriana decompondo a matéria orgânica presente na água. Através dos resultados obtidos, foi possível observar que durante os seis meses de coleta, a concentração de oxigênio dissolvido variou de 9,1 a 10,9 mg L⁻¹. Esses valores elevados de oxigênio dissolvidos podem estar associados com os ventos nordeste constantes na região, que além de favorecer a vida aquática provocam a degradação da matéria orgânica que são lançadas na lagoa do Imaruí. Em função dos elevados valores de oxigênio dissolvido, a água da lagoa do Imaruí pode ser considerada de boa qualidade para vida aquática, e corrobora com os baixos valores obtidos para demanda bioquímica de oxigênio, que variaram de 0 a 3 mg L⁻¹ durante os meses de amostragens.

Também não foi observado presença de coliformes fecais ou termotolerantes, exceto para mês de novembro que apresentou 25 NMP/100 mL, o que indica que as águas da lagoa Imaruí não estão contaminadas com esgoto sanitário e apropriada para pesca, recreação e o cultivo de pescados (crustáceos, peixes e moluscos) destinados a alimentação humana. É importante mencionar que coliformes termotolerantes são bactérias gram-negativas, em forma de bacilos, e podem crescer fermentando a lactose nas temperaturas de 44° a 45°C, com produção de ácido, gás e aldeído. Além de estarem presentes em fezes humanas e de animais homeotérmicos, ocorrem em solos, plantas ou outras matrizes ambientais que não tenham sido contaminados por material fecal.

Outro dado interessante é a presença de nutrientes, como nitrogênio e fósforo, que possibilitam a proliferação de organismos aquáticos. Os valores médios obtidos para nitrogênio total foi 47 mg L⁻¹, sendo que o menor valor foi observado no mês de novembro de 2017 (31,73 mg L⁻¹) e maior valor em janeiro de 2018 (95 mg L⁻¹). Os valores obtidos para o fósforo foram todos inferiores a 0,124 mg L⁻¹, limite máximo permitido pela Resolução do CONAMA N° 357/2005 para águas salobras classe 1.

Os valores obtidos para todos os parâmetros analisados foram utilizados para determinação do índice da qualidade da água - IQA_{NSF}, conforme mostrados na Tabela 4.

Lagoa	IQA Nov/17	IQA Dez/17	IQA Jan/18	IQA Fev/18	IQA Mar/18	IQA Abr/18	Média
Imaruí	77,41	79,41	68,40	82,10	82,87	79,18	78,83

Tabela 4 – Índice da qualidade da água da lagoa Imaruí no período de novembro de 2017 a abril de 2018.

Dentre os pontos analisados para as várias coletas ao longo dos meses de novembro de 2017 e abril de 2018, os dados mostraram uma classificação boa de acordo com índice de qualidade da água, com valores médios obtidos para IQA de 78,83. Todos os pontos apresentaram qualidade BOA ou ÓTIMA, que pode ser considerada adequada para produção de pescados e recreação. Um dado a ser considerado, é que mesmo nos meses com baixa taxas pluviométricas (abril e maio de 2018) as notas estiveram alinhadas com os valores obtidos para os meses onde o índice pluviométrico foram mais acentuados (novembro de 2017 a janeiro de 2018), onde se esperaria notas mais elevadas.

Estes dados corroboram com os resultados obtidos pelo Instituto de Pesquisas Hidroviárias (INPH) em 1994, pois mesmo nos meses de poucas chuvas a vazão do Rio Tubarão contribui significativamente com o regime hídrico da lagoa do Imaruí, num processo de entrada e saída contínuo de água. Nesse estudo também foi apontado que ocorre diluição dos poluentes da lagoa Imaruí pelas águas das lagoas Santo Antônio e do Mirim, a partir dos rios que desaguam diretamente na lagoa, e também pelas águas do oceano (Figura 2).

Importante destacar os valores obtidos para nitrogênio total e salinidade. Estes mostram que está ocorrendo de forma satisfatória a inserção de matéria orgânica nas águas da lagoa do Imaruí, o que possibilita a proliferação e o crescimento dos organismos aquáticos.

A determinação do índice da qualidade de água não prevê a presença de substâncias tóxicas na água, entretanto, a combinação deste com a toxicidade por traços de metais reproduz informações mais importantes acerca da qualidade das águas da lagoa do Imaruí.

Após a realização das análises físico-químicas, foram realizadas análises de traços metais das águas da lagoa Imaruí, com intuito de avaliar a toxicidade total das águas.

De acordo com Makedonski, (2015), a determinação de traços de metais em águas é amplamente utilizada para identificar áreas críticas e avaliar a contaminação de organismo vivos, assim como o grau de poluição ambiental. Sabe-se que a exposição contínua de organismos marinhos na presença de metais pode resultar em bioacumulação. Os organismos marinhos podem acumular metais pesados por diversos caminhos, incluindo respiração, adsorção e ingestão, influenciando também significativamente o ambiente ecológico marinho, ameaçando a segurança ecológica marinha e recursos biológicos (BONSIGNORE et al, 2018; IRIZUKI et al, 2018; LIMA et al, 2001; QU et al, 2018; ZHANG et al, 2107). Por sua persistência, toxicidade e a não degradabilidade no ambiente, os metais pesados são caracterizados poluente mortais (GIANNINI et al.; 2010)

Do ponto de vista de metabolismo, os metais podem ser classificados em essenciais e não essenciais. Os metais não essenciais não desempenham papel decisivo no metabolismo, nestes incluem: níquel (Ni), cádmio (Cd), chumbo (Pb), mercúrio (Hg), manganês (Mn), cromo (Cr) e arsênio (As). Entretanto, os metais como zinco (Zn), ferro (Fe), cobre (Cu) e selênio (Se), são essenciais para metabolismo (FAKHRI et al.; 2018). Assim, o grau de contaminação desses ecossistemas por metais pode colocar em risco a saúde da população que utiliza essas águas tanto para a pesca quanto para o lazer.

Os valores obtidos para cada metal analisado para as águas da lagoa Imaruí são apresentados na Tabela 5. Para os metais essenciais foram analisados ferro, cobre e zinco; e para os não essenciais foram analisados cádmio, chumbo, arsênio, mercúrio, manganês e cromo.

De acordo com resultados obtidos nas diferentes coletas, foram observados traços de dos metais essenciais, com concentração de ferro que variou de 0,04 mg L⁻¹ no mês de abril de 2018 para 0,17 mg L⁻¹ no mês de novembro de 2017. O cobre a variação foi menor 0,01 mg L⁻¹ (janeiro de 2018) para 0,07 mg L⁻¹ (novembro de 2017) e o zinco 0,01 mg L⁻¹ (janeiro de 2018) para 0,08 mg L⁻¹ (dezembro de 2017).

Entretanto, não essenciais (Cd, Pb, As, Hg e Cr) não foram detectados a presença em nenhuma das coletas, exceto para cádmio e cromo nas coletas realizadas no mês de abril, com teores de 0,01 mg L⁻¹ para cada elemento traço. Para o manganês foram

obtidos concentrações de 0,01 mg L⁻¹ nos meses de dezembro de 2017, janeiro e abril de 2018. O maior teor foi obtido em novembro de 2017, com valor 0,09 mg L⁻¹.

De acordo com resolução do CONAMA N° 357/2005, que estabelece os limites máximo para a concentração de traços de metais em águas salobras classe 1, mostram que todos os metais analisados apresentam concentrações abaixo dos limites máximos permitido pela legislação, independentemente do mês da coleta. Isto mostra que não foram verificados efeitos tóxicos por traços de metais nas águas da lagoa Imaruí, de acordo com os critérios estabelecidos pela legislação vigente, o que caracteriza a água com excelente padrão de qualidade para pesca e recreação.

Metais (mg.L ⁻¹)	Nov/17	Dez/17	Jan/18	Fev/18	Mar/18	Abr/18	Média
Fe	0,17	0,06	0,15	0,21	0,21	0,04	0,14
Cu	0,07	0,08	0,01	0,03	0,06	0,03	0,04
Zn	0,03	0,08	0,01	0,02	0,03	0,02	0,03
Mn	0,09	0,01	0,01	0,04	0,03	0,01	0,03
Al	0,54	0,11	0,03	0,22	0,15	0,13	0,20
As	0,05	0,05	0,01	0,22	0,01	0,07	0,07
Cd	ND	ND	ND	ND	ND	0,01	0,01
Pb	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Cr	ND	ND	ND	ND	ND	0,01	0,01
Hg	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND

Tabela 5 – Concentração de metais na água da Lagoa Imaruí entre os meses de novembro de 2017 a abril de 2018.

4 | CONCLUSÕES E CONSIDERAÇÕES FINAIS

Após análise dos resultados obtidos podemos concluir que as águas da lagoa do Imaruí podem ser classificada como águas salobras classe 1, pois não foi verificado efeitos de toxicidade crônica das águas. Além disso, a água apresentou um bom padrão qualidade, com valores médios para o índice de qualidade da água (IQA) de 78,83. Todos os pontos de coleta apresentaram qualidade BOA ou ÓTIMA pra o índice de qualidade de água, que pode ser considerada adequada para produção de pescados e recreação.

Também foi observado valores para carbono orgânico total abaixo 3 mg L⁻¹, oxigênio dissolvido acima 5 mg L⁻¹ e pH entre 6,5 a 8,5, e não foram detectados presença de substâncias que produzem cor, odor, turbidez, óleos e graxas e materiais flutuantes, todos virtualmente ausentes.

Finalmente, os resultados mostram que todos os metais analisados apresentam concentrações abaixo dos limites máximos permitido pela legislação, independentemente do mês da coleta. Isto mostra que não foram verificados efeitos tóxicos por traços de metais nas águas da lagoa Imaruí, de acordo com os critérios estabelecidos pela

legislação vigente, o que caracteriza a água com excelente padrão de qualidade para pesca e recreação

REFERÊNCIAS

APHA. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. (2012) 22th ed., American Public Health Association: New York.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). 1987. **NBR 9897: Planejamento de amostragem de efluentes líquidos e corpos receptores**. Rio de Janeiro.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). 1987. **NBR 9898: Preservação e técnicas de amostragem de efluentes líquidos e corpos receptores**. Rio de Janeiro.

BERRETA, Márcia Santos Ramos. A qualidade das águas da lagoa do Imaruí e dos efluentes da carcinicultura – Laguna, SC. 2007. Dissertação de mestrado – Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, RS.

BONSIGNORE, M. *et al.* **Marine pollution in the Libyan coastal area: Environmental and risk Assessment**. Marine Pollution Bulletin, v. 128, p. 340–352, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2018.01.043>

BORTOLUZZI, Ismael Pedro. **Estudos sobre as interações entre a água e o material em suspensão na bacia do rio Tubarão e Complexo Lagunar-SC/Brasil**. 2003. Tese (Doutorado em Ciências Químicas) – Universidade de Santiago de Compostela. Santiago de Compo.

BRASIL. CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. **Resolução no 357, de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências**. Diário Oficial da União, Brasília, DF, n. 53, p.58-63, 18 mar. 2005.

CARDOSO, L. G.; HAIMOVICI, M. **Caracterização tecnológica, social, econômica e ecológica da atividade pesqueira sediada em Passo de Torres, Santa Catarina, Brasil**. Bol. Inst. Pesca, São Paulo, v. 37, n.3, p. 275 – 288, 2011.

COLONESE, A. C., NETTO, S. A., FRANCISCO, A. S., DEBLASIS, P., VILLAGRAN, X. S., DE ALMEIDA R. P. R., GIANNINI, P. C. F., 2017. **Shell sclerochronology and stable isotopes of the bivalve *Anomalocardia flexuosa* (Linnaeus, 1767) from southern Brazil: Implications for environmental and archaeological studies**. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 484, 7–21. doi:10.1016/j.palaeo.2017.01.006

FAKHRI, Y.; MOHSENI-BANDPEI, A.; OLIVERI CONTI, G.; FERRANTE, M.; CRISTALDI, A.; JEIHOONI, A. K.; BANINAMEH, Z. **Systematic review and health risk assessment of arsenic and lead in the fished shrimps from the Persian gulf**. Food and Chemical Toxicology, v.113, p. 278–286, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.fct.2018.01.046>

GIANNINI, P. C. F. *et al.* **Interações entre evolução sedimentar e ocupação humana pré-histórica na costa centro-sul de Santa Catarina**. Brasil. Bol. Mus. Para. Emílio Goeldi. Cienc. Hum. v. 5, n. 1, p. 105-128, 2010.

IRIZUKI, T.; HIROSE, K.; UEDA, Y.; FUJIHARA, Y.; ISHIGA, H., SETO, K. **Ecological shifts due to anthropogenic activities in the coastal seas of the Seto Inland Sea, Japan, since the 20th century**. Marine Pollution Bulletin, v. 127, p. 637–653, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2017.12.050>

ISAM. IQAnsf: *Índice de qualidade das águas*. Manual do software IQA 5.0. Pontifícia Universidade Católica do Paraná, Curitiba, 30 p. 1999.

LIMA, M. C.; GIACOMELLI, M. B. O.; STÜPP, V.; ROBERGE, F. D. **Especiação de cobre e chumbo em sedimento do rio Tubarão (SC) pelo método Tessier.** Química Nova, v. 24, n. 6, p. 734-742, 2001.

MAKEDONSKI, L.; PEYCHEVA, K.; STANCHEVA, M., **Determination of some heavy metal of selected Black Sea Fish species.** Food Control, v. 72, p. 313-318, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2015.08.024>

OTT, W.R. Environmental indices: theory and practice. Ann Arbor Science Pub. Inc., Ann Arbor/MICH(EUA), 371p. 1978.

QU, B.; SONG, J.; YUAN, H.; LI, X.; LI, N.; DUAN, L. **Intensive anthropogenic activities had affected Daya Bay in South China Sea since the 1980s: Evidence from heavy metal contaminations.** Marine Pollution Bulletin, v. 135, p. 318-331, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2018.07.011>

SEDREZ, M. C.; SANTOS, C. F.; MARENZI, R. C.; SEDREZ, S. T.; BARBIERI, E.; BRANCO, J. O. **Caracterização socioeconômica da pesca artesanal do camarão sete-barbas em Porto Belo, SC.** Bol. Inst. Pesca, São Paulo, v. 39, n. 3, p. 311 – 322, 2013.

ZHANG, Y.; CHU, C.; LI, T.; XU, S.; LIU, L.; JU, M. **A water quality management strategy for regionally protected water through health risk assessment and spatial distribution of heavy metal pollution in 3 marine reserves.** Science of the Total Environment, v. 599, p. 721–731, 2017. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.04.232>

AVALIAÇÃO DA DEGRADAÇÃO DA AZITROMICINA USANDO REATOR COM RADIAÇÃO ULTRAVIOLETA

Data de aceite: 01/06/2020

Data de submissão: 28/02/2020

Rosecler Ribeiro Franzon

Graduada em Química Industrial, Universidade do Vale do Taquari - Univates.

Sabrina Grando Cordeiro

Graduanda em Engenharia Química, Universidade do Vale do Taquari - Univates.

Ani Caroline Weber

Graduanda em Química Industrial, Universidade do Vale do Taquari - Univates.

Bruna Costa

Graduanda em Engenharia Química, Universidade do Vale do Taquari - Univates.

Gabriela Vettorello

Mestranda em Biotecnologia, Universidade do Vale do Taquari - Univates.

Bárbara Parraga da Silva

Doutoranda em Biotecnologia, Universidade do Vale do Taquari - Univates.

Aline Botassoli Dalcorso

Graduada em Química Industrial, Universidade do Vale do Taquari - Univates.

Eduardo Miranda Ethur

Doutor em Química, Universidade do Vale do Taquari - Univates.

Lucélia Hoehne

Doutora em Química, Universidade do Vale do Taquari - Univates

RESUMO: A presença de fármacos em águas superficiais tem se tornado uma problemática, principalmente quando se trata de antibióticos, pois as bactérias são capazes de se alterar geneticamente e se tornar resistentes à eles. Como a azitromicina é um dos antibióticos frequentemente prescritos, ela possui potencial risco contaminante. Existem crescentes publicações de trabalhos que utilizam os Processos Oxidativos Avançados (POAs) na degradação de fármacos, no entanto, poucos que se referem a azitromicina. Dentre os tratamentos, a radiação ultravioleta (UV) se mostra interessante, pois o custo é relativamente acessível e não gera resíduos. Nesse sentido, a fim de inativar o micropolvente, o objetivo deste trabalho foi avaliar a degradação da azitromicina por radiação UV nos tempos de 0, 10, 20, 30, 40, 50 e 60 min, verificando-se ainda a influência da temperatura. Para isso, utilizou-se um reator de batelada equipado com duas lâmpadas UV de 15 W (Philips) e radiação em 254 nm. Na determinação foi utilizada a espectrofotometria UV através da reação da azitromicina com a alizarina. A melhor condição considerando os gastos de energia foi no tempo de 10 min, a qual degradou 10,44% do fármaco. Concluiu-se que a radiação UV é capaz de degradar parte da azitromicina, e que este resultado pode ser

mais satisfatório se aliada a outro POA.

PALAVRAS-CHAVE: Fármaco. Reator de batelada. Toxicidade. POAs.

EVALUATION OF AZITROMYCIN DEGRADATION USING ULTRAVIOLET RADIATION REACTOR

ABSTRACT: The presence of drugs in surface waters has become a problem especially when dealing with antibiotics due to an ability of bacteria to genetically alter and become resistant to antimicrobials. As azithromycin is one of frequently prescribed antibiotics it has a potential contaminating risk. There are growing studies that use Advanced Oxidative Process (AOPs) in the degradation of drugs, but few studies refer to azithromycin. Among the treatments, ultraviolet radiation (UV) is interesting because the cost is relatively low and does not generate waste. In order to inactivate the micropollutant the objective of this work was to evaluate the degradation of azithromycin by UV radiation in the times of 0, 10, 20, 30, 40, 50 and 60 minutes, and also to check the influence of temperature. For this, a batch reactor equipped with two 15 W UV lamps (Philips) with radiation at 254 nm was used. For determination, UV spectrophotometry was used through the reaction of azithromycin with alizarin. The best condition considering energy expenditure was 10 min, which degraded 10,44 % of the drug. It was concluded that UV radiation is able to degrade part of azithromycin and this result may be more satisfactory if combined with another AOP.

KEYWORDS: Drug. Batch Reactor. Toxicity. AOPs.

1 | INTRODUÇÃO

A contaminação de águas superficiais por micropoluentes é uma problemática encontrada em várias partes do mundo e cada vez mais preocupante. Dentre estes micropoluentes, estão os fármacos, que chegam ao meio aquático principalmente devido ao uso indiscriminado e descarte inadequado, aliados ao fato de os tratamentos de efluentes convencionais não removerem estas substâncias (MELO et al., 2009).

Em relação aos fármacos, a classe mais preocupante é a dos antibióticos, que de acordo com Goodman e Gilman (2010), englobam os fármacos químicos, naturais ou sintéticos que têm a capacidade de inibir o crescimento de microrganismos. Um antibiótico altamente prescrito é a azitromicina, um derivado da eritromicina, pertencente ao grupo dos antibióticos macrolídeos (CAO et al., 2020), comumente utilizado em tratamentos de baixa e moderada infecção no trato respiratório, infecções de pele, uretrites, cervicites e doenças sexualmente transmissíveis (American Society of Health System Pharmacists - AHFS, 2002). Conforme Tong et al. (2011) e AHFS (2002), a principal forma de eliminação do fármaco do organismo se dá via biliar (fezes), estando a maior parte de forma inalterada (estrutura original do fármaco).

A maior problemática relacionada à presença de antibióticos em águas superficiais corresponde ao desenvolvimento de bactérias super-resistentes, e conseqüentemente, antibióticos que antes tratavam doenças comuns, passam a ser ineficientes (PERINI et al., 2018). Atualmente, os antibióticos já são encontrados até mesmo em águas tratadas, representando um risco para o meio ambiente e para a população (IATROU; STASINAKIS; THOMAIDIS, 2014).

A partir deste cenário, a busca por processos capazes de degradar os fármacos e que possuam custo acessível são de grande importância. Os Processos Oxidativos Avançados (POAs) surgem então como uma alternativa, pois de acordo com Stülp e Carvalho (2015), estes processos geram radicais altamente oxidantes e estes por sua vez reagem com os materiais orgânicos transformando em CO_2 , água e íons inorgânicos. Para a degradação de fármacos, pode-se utilizar diferentes POAs, dentre eles, a radiação ultravioleta (UV) (PANIAGUA et al., 2019).

A radiação UV pode provocar comportamento diferente da molécula final em relação a inicial, ou seja, com propriedades químicas distintas das moléculas que deram origem, como se fosse uma nova espécie (STÜLP e CARVALHO, 2015). Segundo Veiga (2011), o tratamento com UV é muito energético e pode propiciar a clivagem das moléculas, ocorrendo assim, a degradação da espécie química. Para realização da degradação por radiação UV pode-se utilizar a radiação natural (luz solar) ou artificial, com o uso de lâmpadas (MOTA, 2005), sendo possível a construção de reatores para realização dos experimentos.

Tendo em vista os danos à saúde e ao meio ambiente causados pela presença de fármacos nos corpos hídricos, o objetivo deste trabalho foi avaliar a degradação do antibiótico azitromicina por processo de radiação UV em diferentes tempos e temperaturas.

2 | METODOLOGIA

2.1 Avaliação da solubilidade da azitromicina

Testou-se a solubilidade da azitromicina di-hidratada (Prati-Donaduzzi) do tipo suspensão em três solventes: água, metanol (Química moderna) e acetonitrila (Merck), na concentração de 80 mg. L⁻¹.

2.2 Radiação UV no reator de batelada

O reator fotoquímico utilizado do tipo batelada foi desenvolvido por Mafioleti (2014), o qual é constituído por duas lâmpadas de baixa pressão (254 nm) de 15 W (Philips), com dimensões de 49 cm de altura e 15 cm de diâmetro, revestido de polietileno e composto por tubo de quartzo com volume de 130 ml. A Figura 1 ilustra o reator tipo batelada que foi utilizado neste trabalho.

As lâmpadas foram ligadas por 30 minutos para estabilização. Depois, a amostra de 100 ml foi acondicionada em tubo de quartzo e introduzida no reator. A temperatura da amostra foi controlada por termômetro com sensor digital no reator.



Figura 1 - Reator de batelada.

Fonte: Mafioletti (2014).

2.3 Análises físico-químicas

Toda a vidraria utilizada foi descontaminada previamente com ácido nítrico 10% (Química moderna) e lavadas em água ultrapura. Para avaliar a concentração da azitromicina e sua possível degradação foi utilizado o método de espectrofotometria de absorção no visível, adaptado de Kasten (2014), no qual se utiliza alizarina e metanol.

Desta forma, preparou-se uma solução padrão de 1000 mg.L⁻¹ de azitromicina di-hidratada (Alembic) com 98% de pureza e a partir dessa solução foram preparadas soluções para curva de calibração nas concentrações 0, 20, 40, 50, 60 70 e 80 mg.L⁻¹, em balão volumétrico de 10 mL. Para aferição foram adicionados 4 mL de água, 1 mL de alizarina e aferido em metanol. Os padrões foram submetidos à varredura no espectrofotômetro UV-VIS e obteve-se o $\lambda_{\text{máx}}$ em 540 nm.

Para solução da alizarina (Synth), pesou-se 19,2 mg de alizarina, diluiu-se em dimetilsulfóxido (Nuclear), transferiu-se para um balão volumétrico de 50 mL e aferiu-se com o mesmo solvente.

A concentração da solução do reator foi de 80 mg.L⁻¹. Para análise da amostra, retirou-se antes e depois de irradiar, uma alíquota de 5 mL, diluiu-se em 4 mL de metanol e 1 mL de alizarina em um balão volumétrico de 10 mL, obtendo um fator de diluição de 2. A partir das concentrações iniciais e finais encontradas, sempre realizadas para cada teste, calculou-se a variação entre elas para verificar se houve degradação do fármaco.

2.4 Temperatura de radiação avaliada

A temperatura foi avaliada nos diferentes tempos de radiação, introduzindo um termômetro no reator, pois conforme Timoumi et al. (2014) a temperatura pode ser um parâmetro importante que pode influenciar na degradação da azitromicina.

2.5 Análises estatísticas

Os dados foram submetidos à análise de variância (ANOVA) e teste de Tukey, a 95% de confiança, utilizando-se o software Microsoft Excel 2010.

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Solubilidade da azitromicina

Dentre os testes realizados, apenas a azitromicina solubilizada em acetonitrila apresentou-se límpida e com $\lambda_{\text{máx}}$ dentro do limite (comprimento de onda 190 nm).

3.2 Método de quantificação da azitromicina por espectrofotometria de absorção no visível utilizando alizarina

Utilizando-se o método da alizarina, obteve-se um espectro com dois máximos de absorção. A curva de calibração apresentou coloração amarelo claro para a solução inicial e foi se intensificando gradualmente para púrpura de acordo com o aumento da concentração. Foi percebido que a adição da azitromicina em meio metanólico com alizarina provoca mudança na coloração. De acordo com Kasten (2014) essa alteração está relacionada à formação de complexo binário, ou seja, a azitromicina funciona como doadora de elétrons formando um monoânion de alizarina e conseqüentemente dando a coloração vermelha.

Deste modo, a solução adquiriu coloração em função da concentração de grupos cromóforos, conforme Martins, Sucupira e Suarez (2015), e a cor visível é diferente da absorvida, nesse caso, a coloração púrpura observada é absorvida no comprimento de onda verde que corresponde à faixa de 500 a 565 nm.

Realizou-se a varredura dos máximos de absorção de 190 a 700 nm das soluções da curva e obteve-se $\lambda_{\text{máx}}$ da alizarina e da azitromicina bem definidos. O $\lambda_{\text{máx}}$ máximo de absorção da azitromicina apresentou-se no comprimento de onda 540 nm, valor próximo encontrado por Kasten (2014), que foi de 536 nm. É importante lembrar que para se determinar a quantidade de uma substância, os reagentes não podem absorver no mesmo comprimento de onda da substância e os comprimentos máximos de absorção devem ser constantes (BRASIL, 2010).

Após verificação do comprimento de onda mais adequado para análise da azitromicina no UV-VIS, fixou-se o comprimento de onda em 540 nm para realizar os testes de radiação por UV nas amostras. Obteve-se uma curva com coeficiente de determinação $R^2 = 0,9954$, conforme Gráfico 1.

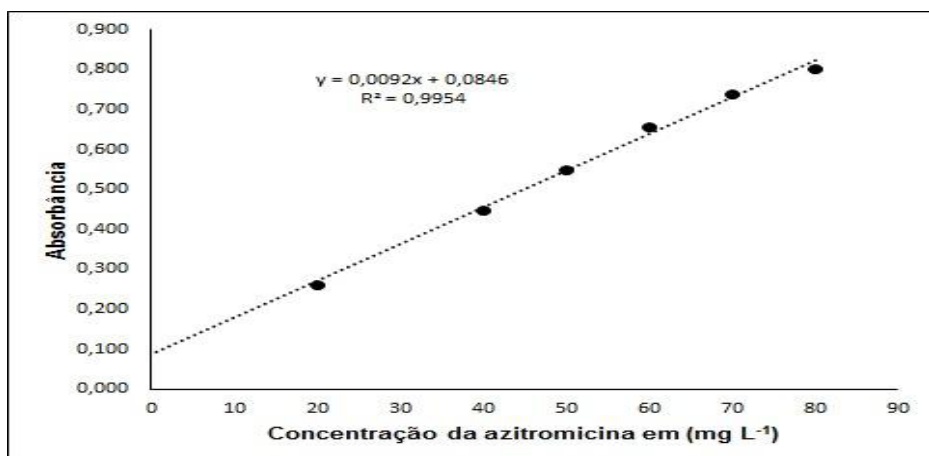


Gráfico 1 - Curva das concentrações da azitromicina no comprimento de onda 540 nm pelo método usando alizarina.

Fonte: Dos autores (2020).

Verificou-se a temperatura das amostras durante os testes, a fim de se avaliar possíveis influências na degradação. A temperatura variou de 24,5 a 38,8 °C e observou-se que não houve degradações em função do aumento da temperatura, provavelmente devido ao fato de que a azitromicina é estável em temperaturas até 70 °C (TIMOUMI et al., 2014).

A partir da curva foi possível verificar as concentrações da azitromicina antes e depois do processo de radiação UV, e assim, calcular as degradações em porcentagem (%) nos diferentes tempos de radiação e temperatura. Tais resultados podem ser visualizados no Gráfico 2.

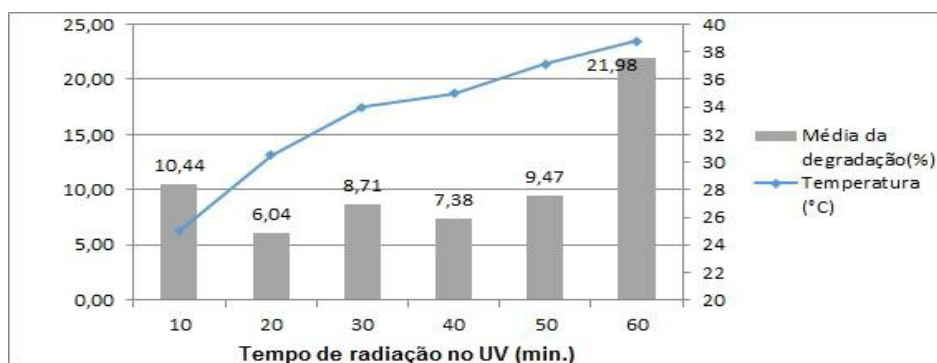


Gráfico 2 - Avaliação da degradação da azitromicina e variação de temperatura versus tempo de radiação no UV.

Fonte: Dos autores (2020).

Os resultados encontrados variaram de 6 até 22%. A partir da análise estatística, observou-se que as médias apresentaram diferenças significativas entre si a 95% de confiança.

Os valores das degradações encontrados no trabalho foram maiores do que Kim,

Yamashita e Tanaka (2009) determinaram. Os autores constataram uma redução de 4 a 7% em concentrações bem menores (nanogramas), utilizando-se lâmpadas com maior potência (60 W) e emissão de radiação no λ 254 nm. Quando De la Cruz et al. (2012) usaram somente lâmpada de 25 W, mesma radiação do trabalho proposto, no tempo de 10 minutos verificaram que não houve degradação da azitromicina. Moreno, Silva e Salgado (2009), usando a lâmpada germicida com comprimento de onda de 254 nm conseguiram degradar apenas 3% da azitromicina. Diante destes resultados, percebe-se dificuldade da remoção do fármaco, e que o valor encontrado neste trabalho foi maior do que estão citados na literatura usando apenas o processo de radiação UV.

Considerou-se o tempo de 10 minutos a melhor degradação, pois mesmo que em 60 minutos tenha se degradado 21,9%, o tempo de radiação foi 6 vezes maior e a degradação não foi proporcional. Uma melhor eficiência pode ser obtida quando combinado com um ou mais POAs, como por exemplo, a degradação UV aliada ao peróxido de hidrogênio.

4 | CONCLUSÃO

Pode concluir que por meio do tratamento UV com radiação em 254 nm, a melhor condição de tratamento corresponde ao tempo de 10 minutos, sendo degradado 10,44% de azitromicina, e que dentro da faixa de temperatura avaliada, não houve influência no resultado. Nota-se que os trabalhos publicados apresentaram menores taxas de degradação e que o processo UV pode ser combinado com outro tratamento de POAs, como por exemplo, fenton, peróxido de hidrogênio ou ozônio, a fim de melhorar sua eficiência na degradação.

O método espectrofotométrico utilizando alizarina se mostrou eficaz no estudo por apresentar linearidade na curva analítica de calibração (obedecendo à lei Beer) e os comprimentos de onda máximos bem definidos. No entanto, para identificação dos subprodutos formados, outras técnicas como cromatografia líquida de alta eficiência acoplada à espectrometria de massas (LC-MS) ou espectrofotometria no infravermelho podem ser utilizadas para complementar esse estudo.

REFERÊNCIAS

AMERICAN SOCIETY OF HEALTH SYSTEM PHARMACISTS - **AHFS Drug Information** 2002. Bethesda: ASHP, 2002.

BRASIL. **Farmacopeia Brasileira**, 5ª ed. v. 1. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Brasília: Anvisa, 2010. Disponível em: <http://portal.anvisa.gov.br/documents/33832/259143/Segundo+Suplemento+FB+5/9cfb1239-875c-4a77-8741-b59416684d29>. Acesso em: 25 fev. 2020.

CAO, X.; JI, S.; KUANG, W.; LIAO, A.; LAN, P.; ZHANG, J. **Solubility determination and correlation for azithromycin monohydrate and dihydrate in solvent mixtures**. Journal of Molecular Liquids, v. 301, p. 112-398, 2020. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167732219361288>. Acesso em

27 fev. 2020.

DE LA CRUZ, N.; GIMÉNEZ, J.; ESPLUGAS, S; GRANDJEAN, D. DE ALENCASTRO L. F.; PULGARÍN, C. **Degradation of 32 emergent contaminants by UV and neutral photo-fenton in domestic wastewater effluent previously treated by activated sludge.** Water research, v. 46 p.1947 e195, (2012). Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135412000346>. Acesso em: 25 fev. 2020.

GOODMAN E GILMAN: **As bases farmacológicas da terapêutica.** 11. ed. Porto Alegre: AMGH, 2010.

IATROU, E I.; STASINAKIS, A. S.; THOMAIDIS, N. S. **Consumption-based approach for predicting environmental risk in Greece due to the presence of antimicrobials in domestic wastewater.** Environ Sci Pollut Res, v. 21p. 12941–12950. (2014). Disponível em: http://www.researchgate.net/publication/263586684_Consumption-based_approach_for_predicting_environmental_risk_in_Greece_due_to_the_presence_of_antimicrobials_in_domestic_wastewater. Acesso em: 26 fev. 2020.

KASTEN, G. **Desenvolvimento de micropartículas poliméricas contendo azitromicina para liberação pulmonar.** Dissertação (mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina), Florianópolis, 2014.

KIM, I.; YAMASHITA, N.; TANAKA, H. **Performance of UV and UV/H₂O₂ processes for the removal of pharmaceuticals detected in secondary effluent of a sewage treatment plant in Japan.** Journal of Hazardous Materials, v.166, p.1134–1140, 2009. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389408018505>. Acesso em: 20 fev. 2020.

MAFIOLETI, J. P. **Avaliação da degradação da cafeína em amostras de água usando espectrofotometria após tratamento com processos oxidativos avançados.** Monografia (Trabalho de conclusão de curso), Centro Universitário Univates, Lajeado/Rs. 2014.

MARTINS, G. B. C.; SUCUPIRA, R. R.; SUAREZ, P. A. Z. **A química e as cores.** Revista Virtual Química, v.7, n. 4, p.1508-1534, 2015. Disponível em: <http://rvq-sub.sbq.org.br/index.php/rvq/article/view/1152/608>. Acesso em: 20 fev. 2020.

MELO, S. A. S.; TROVÓ, A.G.; BAUTITZ, I. R.; NOGUEIRA, R. F. P. **Degradação de fármacos residuais por processos oxidativos avançados.** Química Nova, v.32, n.1 p.188-197, 2009. Disponível em: <http://www.scielo.br/pdf/qn/v32n1/v32n1a34.pdf>. Acesso em: 20 fev. 2020.

MORENO, A.H.; SILVA, M. F. C.; SALGADO, H. R.N. **Stability study of azithromycin in ophthalmic preparations.** Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences, v.45, n.2, 2009. Disponível em: <http://www.scielo.br/pdf/bjps/v45n2/v45n2a05.pdf>. Acesso em: 25 fev. 2020.

MOTA, A. L. N. **Desenvolvimento de um reator fotoquímico aplicável no tratamento de efluente fenólicos presentes na indústria do petróleo.** Dissertação (mestrado em engenharia Química), Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2005.

PANIAGUA, C. E. S. et al. **Simultaneous degradation of the pharmaceuticals gemfibrozil, hydrochlorothiazide and naproxen and toxicity changes during UV-C and UV-C/H₂O₂ processes in different aqueous matrixes.** Journal of Environmental Chemical Engineering, v. 7, n. 3, p. 103-164, 2019. Disponível em <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2213343719302878?via%3>. Acesso em: 27 fev. 2020.

PERINI, J. A. L.; VIDAL, C.; MONTAGNER, C. C.; NOGUEIRA, R. F. P. **Simultaneous degradation of ciprofloxacin, amoxicillin, sulfathiazole and sulfamethazine, and disinfection of hospital effluent after biological treatment via photo-Fenton process under ultraviolet germicidal irradiation.** Applied Catalysis B: Environmental, v. 224, p. 761–771, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.11.021>. Acesso em: 27 fev. 2020.

STÜLP, S.; CARVALHO, L. M. **Aplicação de Fotólise em Alimentos.** Revista Virtual Química, v.7, p.278-291, 2015. Disponível em: <http://rvq-sub.sbq.org.br/index.php/rvq/article/view/984/530>. Acesso em: 25 fev. 2020.

TIMOUMI, S.; MANGIN, D.; PECZALSKI, R.; ZAGROUBA, F.; ANDRIEU, J. **Stability and thermophysical properties of azithromycin dehydrate**. *Arabian Journal of Chemistry*, 2014, v.7, p.189–195. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1878535210002297>. Acesso em: 25 fev. 2020.

TONG, L.; EICHHORN, P.; PÉREZ, S.; WANG, Y.; BARCELÓ, D. **Photodegradation of azithromycin in various aqueous systems under simulated and natural solar radiation: Kinetics and identification of photoproducts**. *Chemosphere*, v. 83, p.340–348, 2011. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0045653510014153?via%3Dihub>. Acesso em: 25 fev. 2020.

VEIGA, M.A.G. **Estudo da eficiência de degradação da isoniazida pelo processo H_2O_2 (UV) e identificação dos intermediários**. Dissertação (Mestrado em engenharia ambiental) Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2011.

DESENVOLVIMENTO DE UM MODELO ANALÍTICO PARA PREVISÃO DA CAPACIDADE DE ABSORÇÃO DE ENERGIA DE IMPACTO EM COMPÓSITOS TERMOPLÁSTICOS COMMINGLED REFORÇADOS COM FIBRA DE CARBONO

Data de aceite: 01/06/2020

Ricardo Mello Di Benedetto

Departamento de Materiais e Tecnologia,
Universidade Estadual Paulista-UNESP.
Guaratinguetá, SP.
ricardo@ntc.eng.br

Edson Cocchieri Botelho

Departamento de Materiais e Tecnologia,
Universidade Estadual Paulista-UNESP.
Guaratinguetá, SP.

Antonio Carlos Ancelotti Junior

Instituto de Engenharia Mecânica, Universidade
Federal de Itajubá-UNIFEI. Itajubá, MG.

Edric João Gomes Putini

Instituto de Engenharia Mecânica, Universidade
Federal de Itajubá-UNIFEI. Itajubá, MG.

RESUMO: A capacidade de absorção de energia dos compósitos termoplásticos estruturais é associada à cinética de degradação térmica da matriz polimérica. O proposto estudo aborda o desenvolvimento de um modelo analítico de regressão múltipla capaz de prever a absorção de energia de impacto de compósitos *commingled*, considerando os parâmetros de processamento, as propriedades da matriz e a cinética de degradação térmica. O modelo foi desenvolvido com base na resposta do

compósito de fibra de carbono/poliamida 6 (FC/PA6) no teste de impacto de baixa velocidade (LVI). Os limites de degradação térmica foram obtidos por meio do método isoconversional de Friedman e os parâmetros de processamento pela lei de Darcy. O modelo analítico foi capaz de prever a absorção de energia de impacto do material em diferentes temperaturas e tempos de processamento, revelando a superfície de resposta associada à energia dissipada.

PALAVRAS-CHAVE: Compósito *commingled*, cinética de degradação, modelo de regressão múltipla, teste de impacto.

DEVELOPMENT OF AN ANALYTICAL
MODEL FOR PREDICTING THE IMPACT
ENERGY ABSORPTION CAPABILITY
OF COMMINGLED THERMOPLASTIC
COMPOSITES REINFORCED WITH CARBON
FIBER

ABSTRACT: The energy absorption capability of commingled composites is associated with the matrix thermal degradation kinetics. A multiple regression model was developed to predict the impact energy absorption. The analytical model considered processing parameters, matrix properties and thermal degradation kinetics as

input variables. Furthermore, the model has been developed based on the carbon fiber/polyamide 6 commingled composite response on the low velocity impact test. Furthermore, the thermal degradation limits have been provided by the Friedman's isoconversional method and the processing parameters by the Darcy's law. The analytical model was able to predict the commingled composite impact energy absorption in different temperatures and processing times revealing the response surface associated with the dissipated energy.

KEYWORDS: commingled composites, thermal degradation kinetics, multiple regression model, low velocity impact test

1 | INTRODUÇÃO

A consolidação de compósitos termoplásticos do tipo *commingled* envolve um conjunto de parâmetros de processamento que, combinados às propriedades térmicas da matriz, afetam diretamente a capacidade de absorção de energia da estrutura em um evento de impacto^[1]. Compreender o desempenho do material em absorver energia associado ao nível de degradação termo-oxidativa da matriz termoplástica durante a consolidação é um desafio complexo que requer o desenvolvimento de métodos e modelos, de modo a otimizar o processamento do compósito.

A resistência a colisão, do inglês *crashworthiness*, lida com a segurança humana em um eventual acidente automotivo e relaciona-se com melhorias na absorção de energia dos materiais compósitos^[2-4]. Essa capacidade avalia a absorção de energia por meio de mecanismos e modos de falha controlados^[5], que permitem a manutenção gradual no perfil de carga durante a absorção^[6,7]. O interesse no uso de materiais compósitos estruturais em componentes para a indústria automobilística está aumentando consideravelmente nos últimos anos, motivado pela fabricação de veículos híbridos e elétricos^[8,9], os quais requerem redução de peso.

A complexidade dos mecanismos de falha que ocorrem no material compósito dificulta sua caracterização e a previsão de seu comportamento em uma eventual colisão. Materiais compósitos avançados usados em estruturas de veículos devem ser capazes de fornecer altos níveis de segurança contra acidentes, para que os requisitos de certificação de falhas sejam atendidos^[10,11]. Portanto, entender os mecanismos de fratura e o comportamento de um material compósito em um evento de impacto ^[12,13] torna-se um importante campo de estudo^[14].

O objetivo deste trabalho é avaliar o potencial de absorção de energia do material compósito *commingled* em função dos parâmetros de processamento, das propriedades da matriz e da cinética de degradação térmica. Finalmente, um modelo de regressão múltipla foi desenvolvido considerando a energia absorvida no teste de impacto de baixa velocidade.

2 | MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Materiais

As fibras de carbono utilizadas na tecelagem foram fornecidas pela empresa Toho-Tenax® e possuem a especificação técnica HTS40 T300 12k. A poliamida 6 foi fornecida pela empresa Concordia Manufacturing, em forma de fibra (Concordia Nylon 6 - 900/72), para permitir a tecelagem do tecido conjugado, o *commingled*. Por fim, o tecido *commingled* FC/PA6 usado neste estudo foi fabricado e fornecido pela empresa Texiglass Ltda.

2.2 Metodologia

O processamento por consolidação sob pressão foi realizado por meio da prensa hidráulica Solab SL-12/150 conforme revelada na Figura 1. Para tanto, os compósitos de 5 camadas [0/90]⁵ foram fabricados com diferentes ciclos de processamento, em temperatura de patamar de 240°C, 250°C, 260°C, 270°C e 280°C, considerando 20 min de tempo de imersão, calculado por meio de equação de Darcy ^[15] (Equação 1).

$$t_{imp} = \frac{\eta D_p^2}{2KP} \quad (1)$$

Em que, t_{imp} é o tempo de impregnação, D_p é o comprimento de impregnação, K é o coeficiente de permeabilidade das fibras de reforço, η é a viscosidade do polímero e P é a pressão aplicada.

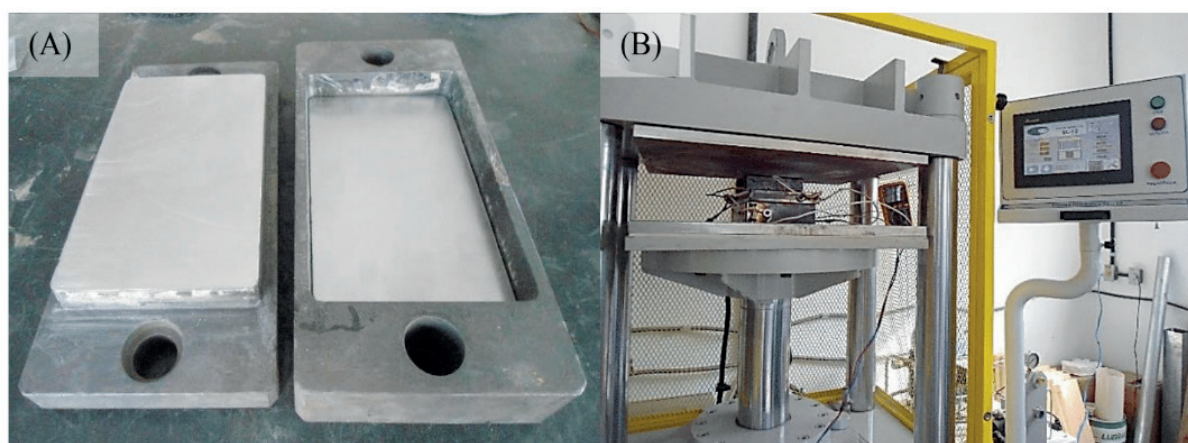


Fig. 1 – Sistemas utilizados no processamento do compósito FC/PA6. (A) Molde metálico plano retificado. (B) Dispositivo montado na prensa hidráulica.

O teste de impacto por queda livre de peso (*drop-weight impact test*) foi realizado de acordo com o método de teste padrão contido na norma ASTM D7136/D7136M. As amostras de 3mm de espessura foram usinadas com 152,4 mm de comprimento e 101,6

mm de largura. O equipamento Dynatup 9200 é um dispositivo de impacto que possui uma torre com mecanismo de guia de coluna dupla, no qual um punção é liberado de uma determinada altura e, em queda livre, choca-se com a amostra ao final do trajeto. O teste foi realizado com punção esférico de 15,8mm de medida padrão e 0,45 kg de massa. A altura de queda livre ($h=589$ mm) foi calculada de acordo com as especificações contidas na norma, a qual considera uma energia de impacto de 28,81J para esse tipo de material.

O modelo cinético isoconversional de Friedman foi escolhido para determinar os parâmetros cinéticos da reação de degradação, pois é o método mais comum para polímeros e fornece uma maneira direta de avaliar a energia de ativação efetiva em função da extensão da reação. O comportamento de degradação da matriz de PA foi estudado e caracterizado por análise termogravimétrica (TGA), realizada em um equipamento Mettler Toledo AE 240 TG. A cinética de degradação em polímeros pode ser descrita pela Equação 2, em que α representa o grau de degradação, t é o tempo, $k(T)$ é a constante dependente de temperatura (T) e $f(\alpha)$ é o modelo de reação.

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) \quad (2)$$

Para tanto, amostras de aproximadamente 10 mg de PA foram submetidas a ciclos de aquecimento de 0°C a 600°C em três diferentes taxas de aquecimento (5, 10 e 15°C/min) em atmosfera oxidante (ar ambiente).

Por fim, o modelo de regressão múltipla foi desenvolvido por meio do software Rstudio® pelo método de seleção de variáveis do tipo *stepwise* e pela determinação da escolha do modelo pelo critério de Akaike.

3 | RESULTADOS E DISCUSSÕES

Considerando que o objetivo do estudo de degradação apresentado é sugerir um ciclo térmico que assegure as propriedades finais do material, o limite de tolerância à degradação foi estabelecido como 5% e a previsão foi feita nesse grau, conforme apresentado na Figura 2, como consequência da aplicação do método isoconversional de Friedman.

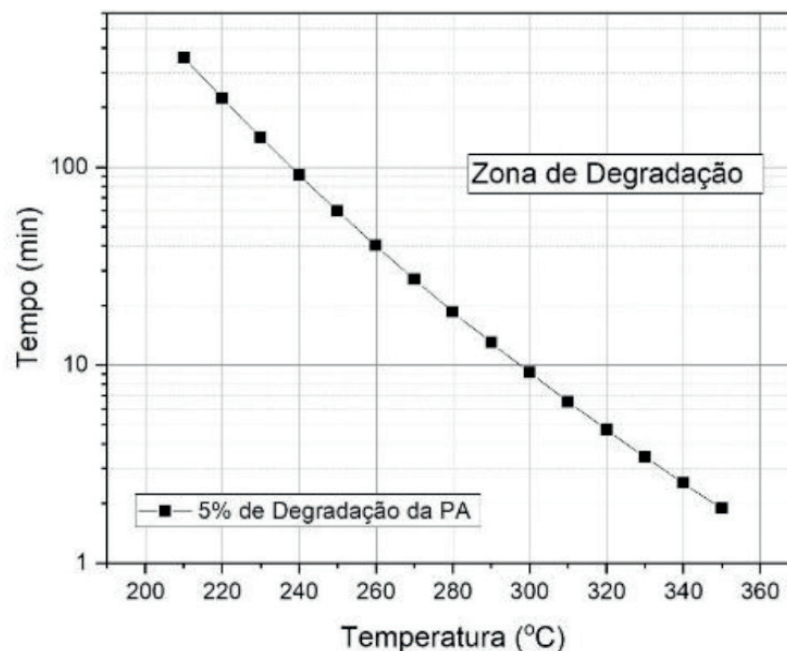


Fig. 2 – Previsão de tempo em função da temperatura para 5% de grau de degradação da matriz de PA.

A interpretação do gráfico sugere que o compósito FC/PA6 pode ser processado a partir de 220°C (temperatura de fusão aproximada para a matriz PA) à 350°C (temperatura de degradação aproximada para a matriz) sem atingir mais de 5% de degradação se o tempo de processamento está sob os limites da curva.

Os resultados do ensaio de impacto por queda livre de peso estão revelados na Figura 3. O gráfico representa a energia absorvida em função da deflexão do material, causado pelo contato do punção em queda livre sob a superfície da amostra.

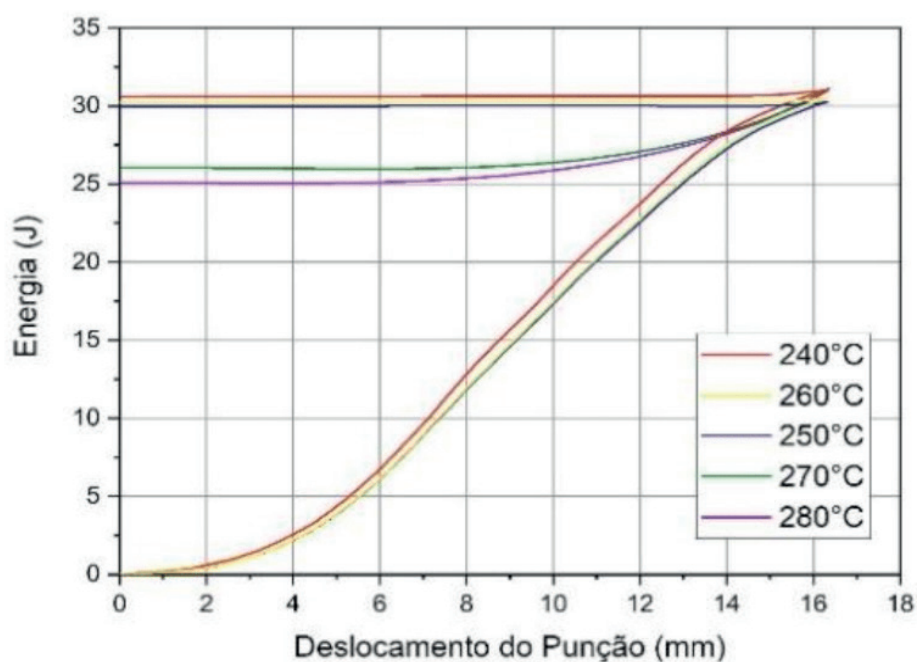


Fig. 3 – Energia dissipada versus deslocamento

O compósito *commingled* FC/PA6 apresentou redução na capacidade de absorver energia de impacto após a temperatura de 260°C em decorrência do efeito de degradação térmica da matriz.

A energia absorvida em um evento de impacto pode ser definida por meio da Equação 3, que considera o efeito da degradação térmica durante o aquecimento e das propriedades do material compósito:

$$AEI = \beta_0 + \beta_1 \left(\frac{-E_a}{\ln\left(\frac{\alpha}{A\alpha t}\right)} \right) + \beta_2 \left(\frac{\eta D_p^2}{2KP} \right) \quad (3)$$

Em que, *AEI* é a absorção de energia de impacto e β os coeficientes da regressão. Os termos da Equação 3 foram definidos pela lei de Darcy e pela cinética de degradação térmica da PA6.

A Figura 4 revela a superfície de resposta gerada pelo modelo desenvolvido.

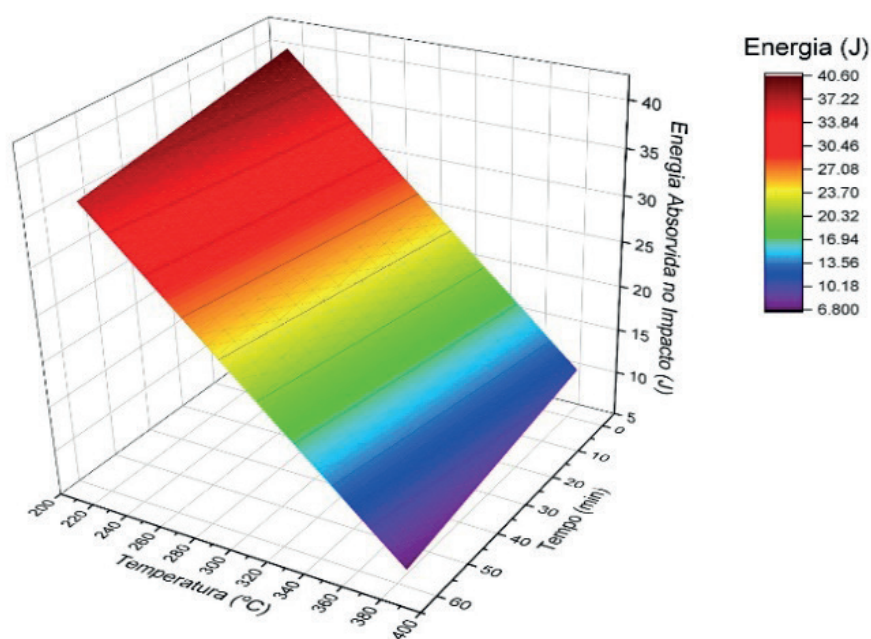


Fig. 4 – Absorção de energia determinada pelo ensaio de impacto.

4 | CONCLUSÕES

A degradação termo-oxidativa da matriz polimérica afeta a capacidade de absorção de energia do compósito termoplástico quando a temperatura de processamento excede os limites previstos no estudo de degradação.

A superfície de resposta gerada pelo modelo de regressão múltipla foi capaz de indicar a dissipação de energia do impacto em baixa velocidade, considerando parâmetros de processamento, propriedades e cinética de degradação da matriz. A principal descoberta

deste trabalho está relacionada ao uso de um método de cinética de degradação térmica, às propriedades da matriz e aos parâmetros de processamento para criar uma alternativa para indicar a capacidade do material compósito em absorver energia e aumentar a capacidade de colisão.

AGRADECIMENTOS

FAPESP (projeto 2017/16970-0; 2018/24964-2; 2019/22173-0); FINEP (projeto 0.1.13.0169.00.); CAPES; CNPq (projeto 303224/2016-9); Texiglass Ltda.

REFERÊNCIAS

- [1] DI BENEDETTO, R. M. et al. **Crashworthiness and Impact Energy Absorption Study Considering the CF/PA Commingled Composite Processing Optimization.** *Materials Research.* 2017;20(2):792-799.
- [2] HEIDE J. **E-Coat Sustainable Long-Fibre Thermoplastic Composites for Structural Automotive Applications.** In: *Conference on Innovative Developments for Lightweight Vehicle Structures.* Wolfsburg, Germany; 2009.
- [3] KORICH, E. et al. **Crashworthiness Analysis of Composite and Thermoplastic Foam Structure for Automotive Bumper Subsystem.** In: *Advanced Composite Materials for Automotive Applications: Structural Integrity and Crashworthiness.* 2014:129-147.
- [4] ZHANG, Z. et al. **Crashworthiness of different composite tubes by experiments and simulations.** *Composites Part B: Engineering.* 2018;143:86-95.
- [5] REN, Y. et al. **A progressive intraply material deterioration and delamination based failure model for the crashworthiness of fabric composite corrugated beam: Parameter sensitivity analysis.** *Composites Part B: Engineering.* 2018;135:49-71.
- [6] GARNER, D. M. et al. **Test methods for composites crashworthiness: A review.** *Journal of Advanced Materials.* 2008;40(4):5-26.
- [7] THORNTON, P. H. **Energy absorption in composite structures.** *Composite Materials.* 1979;13(1):247.
- [8] CARRUTHERS, J. J. et al. **Energy Absorption Capability and Crashworthiness of Composite Material Structures: A Review.** *Applied Mechanics Reviews.* 1998;51(10):1-15.
- [9] JACOB, G. C. et al. **Energy Absorption in Polymer Composites for Automotive Crashworthiness.** *Journal of Composite Materials.* 2002;36(7):813-850.
- [10] WADE B. **Capturing the Energy Absorbing Mechanisms of Composite Structures under Crash Loading.** Dissertation. University of Washington, 2014.
- [11] BISAGNI C. **Experimental investigation of the collapse modes and energy absorption characteristics of composite tubes.** *International Journal of Crashworthiness.* 2009;14(4):365-378.
- [12] DI BENEDETTO, R. M. et al. **Impact Energy Absorption Capability of Thermoplastic Commingled Composites.** *Composites Part B: Engineering.* 2019;176(1):1-29.
- [13] DI BENEDETTO, R. M. et al. **Energy absorption study considering crush test on carbon fiber/epoxy**

and carbon fiber/polyurethane structural composite beams. *Composite Structures*. 2018;203(1):242-253.

[14] HAMOUDA, A. M. S. et al. **Testing of composite materials at high rates of strain: Advances and challenges.** *Journal of Materials Process Technology*. 1998;77(1):327–336.

[15] SASTRY, A. M. **Impregnation and Consolidation Phenomena.** *Comprehensive Composite Materials*. 2000;2(1):609-622.

ANÁLISE QUANTITATIVA DE CIANETO EM AMOSTRAS DE MANDIOCA

Data de aceite: 01/06/2020

Data de submissão: 06/03/2020

Gabriela Polato Pereira

Universidade Federal do Oeste do Pará, Instituto de Biodiversidade e Florestas; Santarém – Pará

Igor Feijão Cardoso

Universidade Federal do Oeste do Pará, Instituto de Biodiversidade e Florestas; Santarém – Pará

Paulo Sérgio Taube Júnior

Universidade Federal do Oeste do Pará, Instituto de Biodiversidade e Florestas; Santarém – Pará

Júlio César Amaral Cardoso

Universidade Federal do Oeste do Pará, Instituto de Biodiversidade e Florestas; Santarém – Pará

Sorrel Godinho Barbosa de Souza

Universidade Federal do Oeste do Pará, Programa de Pós Graduação em Biociências; Santarém – Pará

Márcia Mourão Ramos Azevedo

Universidade Federal do Oeste do Pará, Instituto de Biodiversidade e Florestas; Santarém – Pará

Emerson Cristi de Barros

Universidade Federal do Oeste do Pará, Instituto de Biodiversidade e Florestas; Santarém – Pará

José Augusto Amorim Silva do Sacramento

Universidade Federal do Oeste do Pará, Instituto de Biodiversidade e Florestas; Santarém – Pará

Anna Beatriz Farias dos Santos

Universidade Federal do Oeste do Pará, Instituto de Biodiversidade e Florestas; Santarém – Pará

Thalia Nascimento Figueira

Universidade Federal do Oeste do Pará, Instituto de Biodiversidade e Florestas; Santarém – Pará

RESUMO: A mandioca (*Manihot esculenta Crantz*) é muito apreciada no Brasil e gera grandes quantidades de empregos e benefícios para localidades onde não há uma diversificação ou disposição de alimentos ocasionada pelos índices de pobreza. Sendo a base alimentar e fornecedora de uma elevada porcentagem de amido e outros nutrientes para uma extensa parte da região norte e nordeste do país. A mandioca apresenta inversamente a este panorama promissor, não sendo amplamente estudada e os artigos científicos estão se tornando ultrapassados. O presente artigo não vem com intenção de refutar qualquer pesquisa anterior, mas sim para pontuar fatores e reforçar empecilhos que alterem resultados na classificação do produto, sabendo que a mandioca tem um potencial cianogênico que pode trazer risco a saúde e sua ingestão pode causar intoxicação. É muito relevante atualizações e novas percepções sobre o assunto. Este glicosídeo tem uma absorção rápida no organismo, os sintomas principais são dispneia, mucosas cianóticas, tremores

musculares, perda de sentidos, sialorreia e nistagmo. Foram selecionadas 5 variedades, onde foram encontrados aspectos que podem modificar conclusões na análise laboratorial desde o preparo da amostra, armazenamento, e determinação do gradiente de cor para espectrofotometria. Estas observações podem representar um importante avanço em relação a prevenção de erros laboratoriais em avaliações do teor de cianeto em mandioca.

PALAVRAS-CHAVE: compostos cianogênicos, *Manihot esculenta*, variedades.

QUANTITATIVE ANALYSIS OF CYANIDE IN CASSAVA

ABSTRACT: Cassava (*Manihot esculenta* Crantz) is highly appreciated in Brazil and generates large amounts of jobs and benefits for locations where there is no diversification or provision of food caused by poverty rates. Being the food base and providing a high percentage of starch and other nutrients for an extensive part of the north and northeast of the country. Cassava inversely presents this promising scenario, not being widely studied and scientific articles are becoming outdated. This article does not come with the intention of refuting any previous research, but rather to point out factors and reinforce obstacles that alter results in the classification of the product, knowing that cassava has a cyanogenic potential, which can bring health risk and its ingestion can cause intoxication. Updates and new insights on the subject are very relevant. This glycoside has a fast absorption in the body, the main symptoms are dyspnea, cyanotic mucous membranes, muscle tremors, loss of sensation, sialorrhoea and nystagmus. Five varieties were selected, where aspects were found that can modify conclusions in the laboratory analysis from sample preparation, storage, and determination of the color gradient for spectrophotometry. These observations may represent an important advance in relation to the prevention of laboratory errors in assessments of cyanide content in cassava.

KEYWORDS: cyanogenic compounds, *Manihot esculenta*, varieties.

1 | INTRODUÇÃO

A mandioca (*Manihot esculenta* Crantz) se adapta com facilidade a solos pobres em nutrientes bem como sua fácil propagação, proporcionando a muitos agricultores familiares, principalmente em países pobres da África e no caso do Brasil, nas regiões Norte e Nordeste, utilizarem ela como fonte de renda. A raiz da mandioca apresenta alto conteúdo de amido, cerca de 80% de sua massa seca, e por isso é vastamente usada na alimentação humana, sendo cozida, frita ou processada de outras numerosas formas (LANCASTER et al., 1982). Conceição (1983) relata que idealmente a raiz de mandioca apresente pelo menos 30% de amido, sendo importante, principalmente, naquelas variedades destinadas à industrialização. Essa espécie é cultivada para fins comerciais em todas as regiões do Brasil, sendo as regiões Norte e Nordeste de maiores produções (IBGE, 2017). Atualmente o estado do Pará é o maior produtor brasileiro de mandioca do

Brasil, sendo responsável por cerca de 20% da produção nacional (IBGE, 2017).

Segundo (MONTAGNAC et al., 2009) a mandioca possui como característica marcante a presença de compostos cianogênicos glicosídeos específicos, tais como a linamarina e a lotaustralina na proporção de percentual (95% e 5%, respectivamente). Outras espécies economicamente importantes, tais como sorgo, ameixa, bambu e seringueira, também apresentam diferentes quantidades de ácido cianídrico (HCN) (HAQUE; BRADBURY, 2002). Porém, a mandioca é considerada a espécie cianogênica de maior importância no Brasil (AMORIM et al., 2006). A síntese desses compostos cianogênicos ocorrem na folha e o seu armazenamento nas raízes (BAINBRIDGE et al., 1998).

De acordo com os teores de cianeto total na polpa da raiz fresca, a mandioca é classificada em três categorias: inofensiva (mandioca mansa ou macaxeira) ($< 50 \text{ mg kg}^{-1}$), razoavelmente venenosa ($50 < 100 \text{ mg kg}^{-1}$) e perigosamente venenosa (mandioca brava) ($> 100 \text{ mg kg}^{-1}$) (CHISTÉ et al., 2010; COHEN et al., 2007). Cabe ressaltar que os teores podem variar em função de cultivares e das partes da planta, e apresentar alterações de acordo com o ambiente, idade da planta e práticas culturais (LORENZI et al., 1993; ERNESTO et al., 2002; SILVA et al., 2004; VALLE et al., 2004; CARDOSO JÚNIOR et al., 2005; MEZETTE et al., 2009). A síntese destes compostos envolve aminoácidos, e há evidências de que o metabolismo do nitrogênio está relacionado ao teor de ácido cianídrico nas plantas de mandioca (SOLOMONSON; BARBER, 1990). Vetter (2000), propõe que a maior disponibilidade de nitrogênio no solo favorece a síntese de glicosídeos cianogênicos nesta espécie. Temperatura e aspectos nutricionais, principalmente variações dos teores de nitrogênio, são os mais importantes fatores que atuam sobre os níveis destes glicosídeos ou HCN (VETTER, 2000). O nitrogênio é um importante componente das células dos vegetais, compondo sua estrutura e funções metabólicas essenciais. Esse nutriente está diretamente envolvido no crescimento, no metabolismo intermediário e no metabolismo energético de células vivas (HÁK; NÁTR, 1987). Também é componente básico da proteína, da clorofila, das enzimas, dos hormônios e das vitaminas. É um elemento constituinte dos glicosídeos cianogênicos que produzem ácido cianídrico (CLARKSON; HANSON, 1980). Entretanto novamente, mas entre outro plano de pesquisa agora, Elias et al. (1997) descreve em seus estudos que o teor de HCN está intrinsecamente ligado as características genéticas da planta.

Borges et al. (2002), afirma que a identificação de variedades de mandioca com baixos teores de cianeto na polpa crua das raízes é necessária para aumentar a segurança alimentar e diminuir os riscos de intoxicação dos consumidores. No entanto, na prática, a separação entre mandioca mansa e brava é feita pela degustação da polpa crua das raízes. Em geral, as bravas são amargas e as mansas, doces. Porém, esse método é subjetivo e a correlação não é exata, o que limita muito o uso dessa classificação (LORENZI et al., 1993). A pouca disponibilidade de alimentação variada juntamente com a grande produção e consumo de mandioca em regiões pobres acaba aumentando o índice

de envenenamento humano por cianeto, nessas regiões (CEREDA, 2003). O consumo em excesso de alimentos ricos em cianeto, aumenta a incidência de doenças como o bócio (SIRITUNGA; SAYRE, 2004) e, em casos mais graves, de um tipo de neuropatia, conhecida como Konzo, que pode levar a óbito (SREEJA et al., 2003). O limite de tolerância de ácido cianídrico absorvido por inalação, para o ser humano, estabelecido pela Organização Mundial de Saúde (OMS) é de 10 mg kg^{-1} (CEREDA; VILPOUX, 2003). Vale ressaltar que níveis elevados de ácido cianídrico são encontrados em locais específicos da planta fresca: limbos foliares (1.140 mg kg^{-1}), pecíolos (1100 mg kg^{-1}) e no caule (900 mg kg^{-1}). Já nas raízes os teores variam entre 9 e 660 mg kg^{-1} (SILVA et al., 2004; VALLE et al., 2004). É importante destacar ainda que os teores podem variar em função da cultivares e apresentar alterações de acordo com o ambiente, idade da planta e práticas culturais (LORENZI et al., 1993; ERNESTO et al., 2002; SILVA et al., 2004; VALLE et al., 2004; CARDOSO JÚNIOR et al., 2005; MEZZETTE et al., 2009).

Nos produtos processados, como nas farinhas branca e d'água, o teor de HCN não ultrapassa 6 mg kg^{-1} (CHISTÉ et al., 2010), enquanto a farinha da folha contém teores entre 123,8 e $350,2 \text{ mg kg}^{-1}$ (WOBETO et al., 2004). Entretanto, alguns estudos indicam que o processamento industrial normalmente utilizado não remove todo o cianeto presente nas raízes da mandioca, apresentando, ainda, de acordo com o método utilizado nos diferentes produtos, conteúdo final equivalente de 2 a 88 mg kg^{-1} de HCN (YEOH; SUN, 2001). No trabalho de Chisté et al. (2005) é possível verificar que o processo de fabricação da farinha reduz o teor de HCN a um nível muito baixo. A fermentação, prensagem, lavagem e calor (acima de 180°C) são utilizados com sucesso na desintoxicação da mandioca (LORENZI, 2003). Sendo solúveis em água, a maior parte dos glicosídeos capazes de gerar HCN, como a linamarina e lotaustralina, são removidos durante o processamento, entretanto, dependendo do tipo de processamento podem permanecer resíduos destes compostos tóxicos.

Uma vez que a mandioca apresenta lugar de destaque na culinária paraense, muitos alimentos utilizam ela direta ou indiretamente, porém, existem poucos trabalhos na literatura avaliando os teores de cianeto em mandioca. É importante destacar que a determinação do teor de cianeto na mandioca *in natura* é extremamente importante para a sua destinação, a qual pode ser para a mesa ou para a indústria. Nesse contexto, o presente trabalho teve por objetivo avaliar os teores de cianeto não glicosídico e livre, a fim de tentar diferenciar amostras de macaxeira e mandioca de 5 variedades: Amarelinha, Água morna, Manteiguinha, Piraíba, Pinafe.

2 | MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Coleta da amostra

A amostra de mandioca foi obtida na comunidade de Boa Esperança (02°71'64'S e 54°50'79'O), em Santarém - Pará. Coletada no dia 28 de setembro de 2017, de três a quatro plantas de mandioca, as raízes foram separadas em uma subamostra de cinco a seis raízes representativas da média do lote, e levadas para análise no Laboratório de Solos da Universidade Federal do Oeste do Pará, onde foram extraídas e analisadas.

2.2 Preparo das amostras

Foram coletadas de três a quatro raízes por variedade. Posteriormente, foram lavadas e picadas em toletes para facilitar o descascamento. Para diminuir a quantidade de amostra a ser processada na análise, as raízes foram divididas no comprimento ao meio e, posteriormente, ao quarto. Após, usou-se 200 mL de meio de extração gelado, em proveta e transferiu-se aproximadamente 150 mL para o liquidificador, colocando juntamente com o meio de extração cerca de 60 gramas dos cubos picados. A homogeneização no liquidificador durou cerca de 3 minutos, sendo que há 1 minuto de repouso entre a homogeneização. Em seguida, ocorreu a filtração do conteúdo homogeneizado utilizando-se um funil de Buchner (com o diâmetro dos furos internos de 1 mm), contendo papel de filtro GF/A. Por fim, armazenou-se aproximadamente 50 ml do conteúdo filtrado em tubos falcons. Os extratos foram congelados e identificados (OLIVEIRA, 2010).

2.3 Determinação do cianeto não glicosídico

Para usar o método de determinação de cianeto não glicosídico, foram separados dois tubos de ensaio para o “branco da amostra” e tubos de ensaio em número igual a quantidade de extratos (análise em triplicata). Após isso, adicionou-se 0,4 mL do tampão fosfato pH 6,0 em todos os tubos, inclusive no “branco da amostra”. E também adicionou-se, no tubo “branco da amostra” 0,1 mL do meio de extração. Em seguida, complementou-se nos tubos das amostras, 0,1 mL de seus respectivos extratos (usando extratos sem diluição e posteriormente acrescentando 0,6 mL de solução NaOH 0,2 M em todos os tubos, inclusive no “branco da amostra”, homogeneizado e posteriormente aguardou-se cinco minutos em temperatura ambiente. Passado esse tempo, inseriu-se 2,9 mL de solução tampão 0,1 M (pH 6,0) em todos os tubos. Feito isso, foi colocado 0,1 mL de cloramina T em todos os tubos e os mesmos foram homogeneizados e aguardaram por cinco minutos em repouso. Por conseguinte, adicionou-se 0,6 mL do reagente isonicotinato 1,3-dimetilbarbiturato. Por fim, os tubos foram homogeneizados e ficaram em repouso por 10 minutos para posterior leitura de absorvância em espectrofotômetro (Model Nova 3300UV) a 605 nm. (OLIVEIRA, 2010).

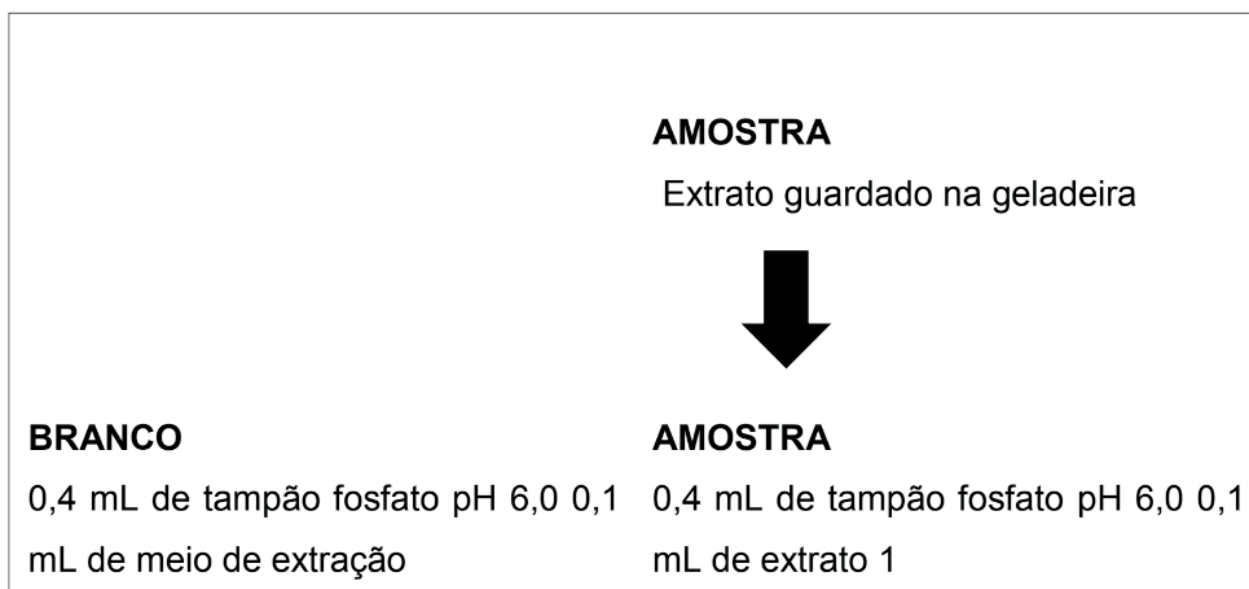


Figura 1. Preparo do extrato para determinação do cianeto não glicosídico

	Branco Geral	Amostra
Solução NaOH 0,2 M (mL)	0,6	0,6
Aguardar cinco minutos		
Solução tampão fosfato 0,1 M pH 6,0 (mL)	2,9	2,9
Solução cloramina T (mL)	0,1	0,1
Aguardar cinco minutos		
Isonicotinato/dimetilbarbiturato (mL)	0,6	0,6
Aguardar 10 minutos		
Ler absorbância em 605 nm		

Tabela 1. Preparo dos tubos para determinação do cianeto não glicosídico.

2.4 Determinação do cianeto livre

Primeiramente, separou-se dois tubos de ensaio para o “branco da amostra” e tubos de ensaio em número igual a quantidade de extratos (análise em triplicata). Acrescentou-se 3,4 mL do tampão fosfato pH 6,0 em todos os tubos, inclusive no “branco da amostra”. Complementou-se no tubo “branco da amostra”, 0,6 mL do meio de extração. Depois foram colocados nos tubos das amostras, 0,6 mL de seus respectivos extratos. Adicionou-se 0,1 mL de cloramina T em todos os tubos. Por conseguinte, adicionou-se 0,6 mL do reagente isonicotinato 1,3-dimetilbarbiturato. Por fim, os tubos foram homogeneizados e ficaram em repouso por 10 minutos para posterior leitura de absorvância em espectrofotômetro (Model Nova 3300UV) a 605 nm. (OLIVEIRA, 2010).

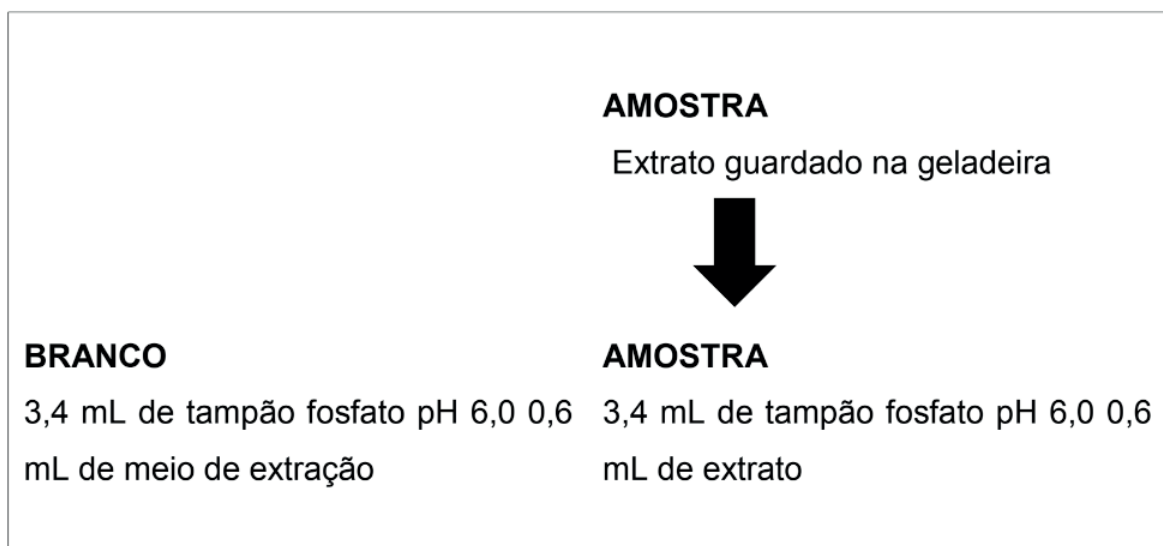


Figura 2. Preparo do extrato para determinação do cianeto livre.

	BRANCO GERAL	Amostra
Solução cloramina T (mL)	0,1	0,1
Aguardar cinco minutos		
Isonicotinato/dimetilbarbiturato (mL)	0,6	0,6
Aguardar 10 minutos		
Ler absorvância em 605 nm		

Tabela 2. Preparo dos tubos para determinação do cianeto livre.

3 | RESULTADOS

A amostra foi colhida com uma idade aproximadamente de 10 a 12 meses, que seria um fator que reduziria o potencial cianogênico. Segundo Fialho et al. (2002) as condições ambientais, o estado fisiológico da planta e os métodos de cultivos empregados; bem como a idade de colheita e as condições edafoclimáticas estão associados ao teor de cianeto. Então, recomenda-se que a coleta do material ocorra geralmente entre 7 e 10 meses e seja beneficiado ou analisado no máximo 24 horas após a colheita (EMBRATER, 1979). A partir das análises observadas na tabela 1 foram encontrados índices elevados no teor de cianeto livre e não glicosídico. Tornando-a inviável para consumo *in natura* pois não está dentro dos limites estabelecidos pela Organização Mundial de Saúde. Em contrapartida como a mandioca é ingerida, tem-se proposto uma classificação mais tolerante e consideram-se mansas as variedades que apresentam até 100 mg de HCN por kg de polpa de raiz fresca. Já aquelas com concentrações acima de 100 mg de HCN por kg de polpa de raiz fresca são denominadas bravas, impróprias para o consumo *in natura*, sendo indicadas para a indústria, onde durante o processamento sua toxicidade é bastante reduzida (BORGES et al., 2002).

A amostra “A” apresentou alto potencial cianogênico, onde foram feitas duas análises em intervalo para comprovar de fato o teor de HCN e se possível identificar erros que a

literatura propõe quando o experimento for feito em outras situações.

Um fator essencialmente importante é a aplicação do reagente de cor a amostra para revelar o gradiente de cores e ser dirigido ao espectrofotômetro para leitura de absorvância. Porém, há a probabilidade do composto (cloramina T) perder suas propriedades por ser termossensível (SWEETMAN, 2006). Pois a ação de colocar o composto armazenado em baixas temperaturas e após transferir para temperatura ambiente rapidamente resultou com que a amostra “A” evidenciasse maiores quantidades de ácido cianídrico. Aconselha-se que o composto seja colocado em embalagens bem fechadas, além de proteger totalmente de luminosidade pois ele é fotossensível e que seja colocado em aparelho onde mantenha a temperatura constante. Estes parâmetros não devem ser quebrados até o momento em que será feita a análise. Caso não seja feito isso ocorrerá a degradação fotocatalítica das moléculas orgânicas presentes no composto.

Logo após, foi feita uma leitura no intervalo de 7 dias, para verificar como o cianeto mantém-se depois de seu armazenamento. Chegamos à conclusão que o potencial cianogênico foi reduzido. Sendo que depois na extração das análises apenas de cianeto livre não foi possível diferenciar as macaxeiras da mandioca. Portanto o aconselhável é que deve-se fazer a colheita, extração e análise no mesmo dia.

Após coleta, as amostras de mandioca foram extraídas e os teores de cianeto não glicosídico e livre foram avaliados em menos de 24 horas após a coleta, sendo os resultados mostrados na tabela 3.

Amostras	Cianeto não glicosídico ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Cianeto Livre ($\mu\text{g g}^{-1}$)
A	8,98 \pm 2,20%	10,86 \pm 1,90%
B	7,39 \pm 3,50%	9,89 \pm 1,32%
C	7,70 \pm 3,30 %	7,567 \pm 3,77%
D	7,30 \pm 3,78%	9,22 \pm 0,50%
E	33,24 \pm 2,00%	33,36 \pm 3,09%

Tabela 3. Teores de Cianeto não glicosídico e livre nas amostras analisadas (média \pm desvio padrão)

Para utilizar o desvio padrão, as leituras e extrações foram feitas 3 vezes, e analisadas no intervalo de uma semana, e foram induzidas ao armazenamento no freezer para identificar se haveria mudanças no resultado final, conforme demonstra a Tabela 4. Posteriormente a nova análise apresentou maiores quantidades de cianeto livre em algumas variedades, ou seja, resultados errôneos. Isto pode ser explicado pelo processo que ocorre na decomposição da linamarinase, pois devido ao choque mecânico que ocorreu ao colocar a amostra no liquidificador estaria liberando cianeto livre e aglomerando em grandes proporções. Segundo CEREDA e VILPOUX 2003; MONTAGNAC et al., 2009 quando a estrutura celular que compõe as raízes ou outras partes da planta em que

há presença de cianeto se rompem, a enzima linamarase, que está alocada na parede celular, estimula a hidrólise dos glicosídeos cianogênicos, gerando então a glicose e cianidra correspondente. Por fim a cianidrina decompõem-se naturalmente ou por meio da enzima α -hidroxinitrila liase, o processo pode ser visto na figura 3.

Amostras	Cianeto não glicosídico ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Cianeto Livre ($\mu\text{g g}^{-1}$)
A	8,75 \pm 0,65%	10,86 \pm 1,24%
B	6,48 \pm 4,30%	5,88 \pm 5,24%
C	12,83 \pm 0,10%	17,31 \pm 2,35 %
D	8,40 \pm 2,45%	7,35 \pm 3,35%
E	9,75 \pm 1,45%	9,85 \pm 1,45%

Tabela 4. Teores de Cianeto não glicosídico e livre nas amostras analisadas (média \pm desvio padrão)

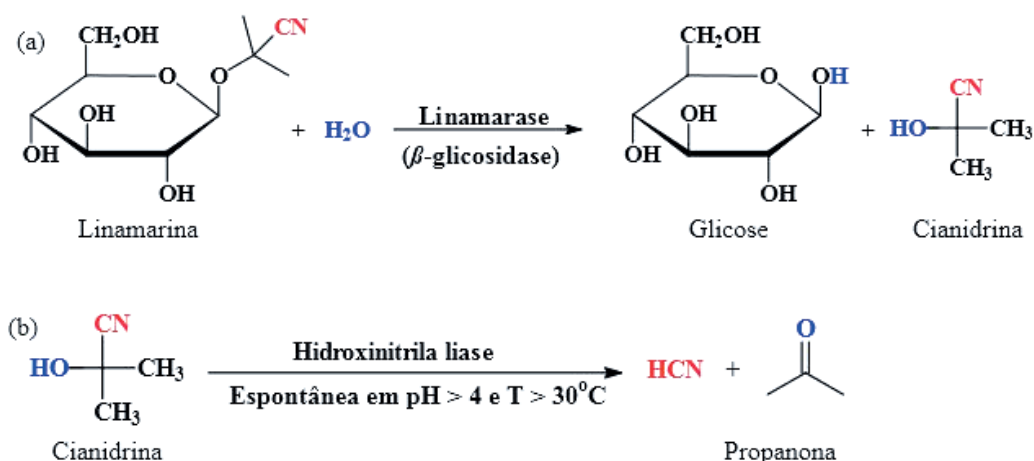


Figura 3. Ação das enzimas responsáveis pela liberação do cianeto (MONTAGNAC et al., 2009).

4 | CONSIDERAÇÕES FINAIS

É recomendado escolher uma planta saudável e que seja diagnosticada sem prejuízos na sua estrutura física, para efetuar a coleta do material deve-se atentar que a amostra não sofra danos, pois o ato de amassar ou quebrar antes de ser armazenado pode influenciar em uma cadeia de liberação cianogênica, outra situação agravante é de conservar o material em depósitos totalmente fechados sem ventilação ou sacolas pois as bactérias se reproduzem com maior facilidade entre 15°C e 70°C e há um aumento significativo de cianeto de hidrogênio (HAZELWOOD; MCLEAN. 1994). Ou seja, a temperatura ambiente e as temperaturas dos alimentos frios ou mornos são ideais para que elas se multipliquem. Qualquer vetor que entre em contato com a amostra sem procedimento de preparo ou armazenamento adequado pode alterar consideravelmente o resultado, ocasionado pelo deterioramento orgânico (ORNELLAS, 1995).

As análises de cianeto livre e não glicosídico não são suficientes para diferenciar

uma mandioca de uma macaxeira, pois a macaxeira apresentou no experimento posterior muito mais cianeto livre que as demais amostras. É necessário também fazer muito mais leituras para uma melhor resolução.

E os baixos teores de cianeto livre deve-se provavelmente a mandioca colhidas em 10 a 12 meses, mudando assim seu resultado e diminuindo seu potencial cianogênico.

Foi detectado que as amostras devem ser colhidas e analisadas no período máximo de oito de horas para que não seja perdido quantidades significativas de cianeto no armazenamento.

Amostras estocadas a muito tempo tendem a apresentar maiores índices de cianeto livres e não glicosídicos em sua composição, provavelmente pelo armazenamento inadequado.

REFERÊNCIAS

AMORIM, S.L. de; MEDEIROS, R.M.T. de; RIET-CORREA, F. **Intoxicações por plantas cianogênicas no Brasil**. *Ciência Animal*, v.16, p.17-26, 2006.

BAINBRIDGE, Z. et al. **A study of the role of tissue disruption in the removal of cyanogens during cassava root processing**. *Food Chemistry*, The Netherlands, v. 62, n. 3, p. 291-297, 1998.

BORGES, M. de F.; FUKUDA, W.M.G.; ROSSETTI, A.G. **Avaliação de variedades de mandioca para consumo humano**. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, v.37, p.1559-1565, 2002.

CARDOSO JÚNIOR, N. dos S. et al. **Efeito do nitrogênio sobre o teor de ácido cianídrico em plantas de mandioca**. *Acta Scientiarum. Agronomy*, v.27, p.603-610, 2005.

CEREDA, M. P. Processamento da mandioca como mecanismo de detoxificação. In: CEREDA, M.P. (Coord). **Tecnologia, usos e potencialidades de tuberosas amiláceas Latino Americanas: culturas de tuberosas amiláceas latino americanas...** Vol. 3. Fundação Cargill, São Paulo, 2003. p. 47-80.

CEREDA, M.P.; VILPOUX, O.F. (Coords.). **Tecnologia, usos e potencialidades de tuberosas amiláceas latino americanas: culturas de tuberosas amiláceas latino americanas..** São Paulo: Fundação Cargill, 2003. 711p.

CHISTÉ, R. C.; COHEN, K. O.; OLIVEIRA, S. S. **Determinação de cianeto durante as etapas de processamento da farinha de mandioca do grupo seca**. III Seminário de Iniciação Científica da UFRA e IX da Embrapa Amazônia Oriental, 2005.

CHISTÉ, R.C. et al. **Quantificação de cianeto total nas etapas de processamento das farinhas de mandioca dos grupos seca e d'água**. *Acta Amazônica*, v.40, p.221-226, 2010.

CLARKSON, D.T.; HANSON, J.B. **The mineral nutrition of higher plants**. *Annual Review of Plant Physiology*, n. 31, p. 239-298, 1980.

COHEN, K. O.; OLIVEIRA, S. S.; CHISTÉ, R. C. **Quantificação de teores de compostos cianogênicos totais em produtos elaborados com raízes de mandioca**. Belém, PA: Embrapa Amazônia Oriental, 23 p., 2007. Disponível em: http://www.cpatu.embrapa.br/publicacoes_online/documentos-1/2007/quantificacao-deteores-de-compostos-cianogenicos-totais-em-produtos-elaborados-com-raizes-de-mandioca> Acesso em 07 out. 2017.

CONCEIÇÃO, A.J. **A mandioca**. São Paulo: Nobel, 1983.

ELIAS, M. et al. **Catabolism of linamarin in cassava (*Manihot esculenta*, Crantz)**. Plant Science, v. 126, p. 155-162, 1997.

EMBRATER. **Sistemas de produção para mandioca**. Série Sistemas de Produção. N°180. Revisado e Atualizado.1979.

ERNESTO, M. et al. **Persistent konzo and cyanogen toxicity from cassava in northern Mozambique**. Acta Tropica, v.82, p.357-362, 2002.

FIALHO, J. de F. et al. **Avaliação de variedades de mandioca de mesa nas condições de Cerrado do Distrito Federal**. Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento, 73, Planaltina, DF, 2002.

HÁK, R.; NÁTR, L. **Effect of nitrogen starvation and recovery on gas exchange characteristics of young leaves**. Photosynthetica, Prague, v. 21, n. 1, p. 9-14, 1987.

HAQUE, M.R.; BRADBURY, J.H. **Total cyanide determination of plants and foods using the picrate and acid hydrolysis methods**. Food Chemistry, v.77, p.107-114, 2002.

HAZELWOOD, D.; MCLEAN, A.C. **Manual de higiene para manipuladores de Alimentos**. São Paulo: Varela, 1994.

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. **Produção Agrícola Municipal**. Rio de Janeiro, v.44, p.1-8, 2017.

LANCASTER, P. A. et al. Traditional cassava-based foods: survey of processing techniques, Economic Botany, v.36, p.12-45, 1982.

LORENZI, J. O. Mandioca. 1ª ed. Campinas, CATI. Boletim Técnico, 116 p, 2003.

LORENZI, J.O. et al. **Teor de ácido cianídrico em variedades de mandioca cultivadas em quintais do Estado de São Paulo**. Bragantia, v.52, p.1-5, 1993.

MEZETTE, T.F. et al. **Seleção de clones-elite de mandioca de mesa visando a características agrônômicas, tecnológicas e químicas**. Bragantia, v.68, p.601-609, 2009.

MONTAGNAC, J. A.; DAVIS, C. R.; TANUMIHARDJO, S. A. **Processing techniques to reduce toxicity and antinutrientes of cassava for use as a staple food**. Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety, Oxford, v. 8, n. 1, p. 17-27, 2009.

OLIVEIRA, L. A. DE. **Manual de laboratório: Análises físico-químicas de frutas e mandioca**. Cruz das Almas: Embrapa Mandioca e Fruticultura, 2010.

ORNELLAS, L. H., **Técnica Dietética: seleção e preparo de alimentos**. 6ª ed. São Paulo: Atheneu, 1995.

SILVA, G.G.C. da. et al. **Toxicidade cianogênica em partes da planta de cultivares de mandioca cultivados em Mossoró-RN**. Revista Ceres, v.51, p.56-66, 2004.

SIRITUNGA, D.; SAYRE, R. **Engineering cyanogen synthesis and turnover in cassava (*Manihot esculenta*)**. Plant Molecular Biology, v.56, p.661-669, 2004.

SOLOMONSON, L.P.; BARBER, M.J. **Assimilatory nitrate reductase: functional properties and regulation**. Annual Review of Plant Physiology and Plant Molecular Biology, v.41, p.225-253, 1990.

SOUZA, R. G. D. **Parâmetros de análise de mercado da raiz de mandioca e derivados**. 16,

maio de 2017. Disponível em: <https://www.google.nl/url?sa=t&source=web&rct=j&url=http://www.conab.gov.br/OlalaCMS/uploads/arquivos/17_05_16_14_33_30_17.pdf&ved=0ahUKEwinydayjd_WAhUKmJAKHWdIDlcQFgghMAE&usg=AOvVaw2eFhxbr3wdpNEG753iYp3W> Acesso em 07 out. 2017.

SREEJA, V.G. et al. **New aspects in pathogenesis of konzo: neural cell damage directly caused by linamarin contained in cassava (*Manihot esculenta* Crantz).** British Journal of Nutrition, v.90, p.467-472, 2003.

SWEETMAN, S.C. **Martidale - Guia completo de consulta fármaco-terapêutica.** Pharma editores, 2.ed. 2006.

VALLE, T.L. et al. **Conteúdo cianogênico em progênies de mandioca originadas do cruzamento de variedades mansas e bravas.** Bragantia, v.63, p.221-226, 2004.

VETTER, J. **Plant cyanogenic glycosides.** Toxicon, Elsevier, v. 38, p. 11-36, 2000.

WOBETO, C. et al. **Cianeto na farinha e folhas de mandioca (*Manihot esculenta*).** Ciência e Agrotecnologia, v.28, p.1115-1118, 2004.

YEOH, H. H.; SUN, F. **Assessing cyanogen content in cassavabased food using the enzyme-dipstick method.** Food Chem. Toxicol., n. 39, p. 53, 2001.

SOBRE A ORGANIZADORA

JÉSSICA VERGER NARDELI - Possui graduação em Química Bacharel com Atribuições Tecnológicas pela Universidade Federal da Grande Dourados – UFGD (2012), com Mestrado em Química pela Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” – UNESP, Instituto de Química de Araraquara, SP (2014). Realizou estágio de pesquisa no exterior durante o Mestrado e Doutorado na Universidade de Lisboa - Instituto Superior Técnico de Lisboa - IST, Lisboa, Portugal. Doutoranda pela Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” – UNESP, Instituto de Química de Araraquara, SP. Revisora dos periódicos indexados: *Corrosion, Advanced Engineering Forum e Current Nanoscience*. Tem experiência na área de Química, Engenharia Química, Engenharia de Materiais com ênfase em Química de Materiais e Eletroquímica. Atualmente a autora dedica-se nos seguintes temas: revestimentos contra corrosão, revestimento orgânico, síntese, tratamento de superfície, polímeros, poliuretano, química verde, estudo eletroquímico, caracterização de superfície, caracterização eletroquímica convencional e localizada, revestimento *self-healing, smart coating*. Possui experiência nas técnicas: *Attenuated Total Reflectance Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR-ATR), Optical Microscope - OM, Scanning Electron Microscopy - SEM, Adhesion tests, Raman, Nuclear Magnetic Resonance - NMR, Atomic Force Microscopy - AFM, Thermogravimetric Analysis - TGA, Electrochemical Impedance Spectroscopy - EIS, Localized Electrochemical Impedance Spectroscopy - LEIS and Scanning Vibrating Electrode Technique - SVET coupled with the Scanning Ion-selective Electrode Technique - SIET*.

ÍNDICE REMISSIVO

A

Absorção 25, 77, 79, 99, 100, 112, 113, 118, 119, 123, 126

Adsorção 71, 72, 73, 74, 75, 76, 105

Ageing 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 44

Ângulo 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7

Antioxidante 18, 20, 21, 23, 29, 30, 31, 38, 44, 50, 51, 52, 53, 77, 78, 79, 80, 82, 83, 84, 85, 86, 87, 88, 90, 91, 92, 94

Antitussive 59, 60, 61, 62, 64, 65, 66, 67, 68, 69, 70

Atividade Antioxidante 18, 20, 21, 23, 29, 30, 38, 50, 51, 52, 53, 77, 78, 79, 80, 82, 84, 85, 86, 87, 88, 90, 91, 92, 94

B

Bandas Cromatográficas 25, 26, 27, 28

Bioativos 20, 77, 78, 85, 87, 88, 92

Biopolímero 71, 72, 73, 75

C

Compósitos 2, 118, 119, 120

compostos cianogênicos 127, 128, 135

Compostos Fenólicos 17, 23, 25, 26, 27, 30, 50, 51, 52, 54, 77, 78, 79, 84, 85, 87, 88, 89, 90, 91, 92

Contato 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 22, 46, 73, 122, 134

E

Electrical Properties 9, 13, 15

Energia 3, 37, 38, 75, 99, 109, 118, 119, 121, 122, 123, 124

Espectrofotometria 32, 77, 79, 109, 112, 113, 115, 127

Espectroscopia De Infravermelho Médio 34

F

Farinha De Amarantho 87, 88, 91, 92

Fármaco 43, 71, 72, 73, 109, 110, 112, 115, 137

Fibra De Carbono 118

Fotooxidação 33, 34, 36, 37, 38, 39, 40, 41, 42, 43

I

Impedance Spectroscopy 9

Inibição 34, 37, 38, 39, 52, 83, 84, 85, 87, 90, 92

L

Lâmpadas Fluorescentes 45, 46, 48, 49

M

Manihot esculenta 126, 127, 136, 137

Melipona subnitida D. 50, 51, 52

Mercúrio 45, 46, 47, 48, 49, 105

Metais 95, 98, 99, 105, 106

Método Cromatográfico 23

Mikania Glomerata 59, 60, 61, 62, 68, 69, 70

Modelo Analítico 118

Molhabilidade 1, 2, 7

N

Nitroimidazóis 34, 38

P

Peperomia Pellucida 17, 18, 19, 21, 30, 31, 32

Perfil Químico 17, 18, 21, 30

Phenolic Resin 9, 10, 12, 15

Phytotherapy 59, 61, 64, 70

Pinturas 33, 34, 35, 36, 37, 38, 39, 43

Placa Cromatográfica 24, 25, 27, 28, 29

POAs 109, 110, 111, 115

Q

Qualidade De Água 95, 100, 105, 106

R

Reator De Batelada 109, 110, 111, 112

Regalrez 1094 33, 34, 35, 39, 40, 41, 42, 43

S

Superfície 1, 2, 3, 5, 6, 7, 22, 36, 37, 74, 75, 118, 122, 123, 138

T

Toxicidade 110, 132, 136

 **Atena**
Editora

2 0 2 0