

Atena
Editora
Ano 2021

Trabalhos nas Áreas de Fronteira da Química 2

Cleiseano Emanuel da Silva Paniagua
(Organizador)



Atena
Editora
Ano 2021

Trabalhos nas Áreas de Fronteira da Química 2

Cleiseano Emanuel da Silva Paniagua
(Organizador)



Editora Chefe

Profª Drª Antonella Carvalho de Oliveira

Assistentes Editoriais

Natalia Oliveira

Bruno Oliveira

Flávia Roberta Barão

Bibliotecária

Janaina Ramos

Projeto Gráfico e Diagramação

Natália Sandrini de Azevedo

Camila Alves de Cremo

Luiza Alves Batista

Maria Alice Pinheiro

Imagens da Capa

Shutterstock

Edição de Arte

Luiza Alves Batista

Revisão

Os Autores

2021 by Atena Editora

Copyright © Atena Editora

Copyright do Texto © 2021 Os autores

Copyright da Edição © 2021 Atena Editora

Direitos para esta edição cedidos à Atena Editora pelos autores.



Todo o conteúdo deste livro está licenciado sob uma Licença de Atribuição *Creative Commons*. Atribuição-Não-Comercial-NãoDerivativos 4.0 Internacional (CC BY-NC-ND 4.0).

O conteúdo dos artigos e seus dados em sua forma, correção e confiabilidade são de responsabilidade exclusiva dos autores, inclusive não representam necessariamente a posição oficial da Atena Editora. 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.

Todos os manuscritos foram previamente submetidos à avaliação cega pelos pares, membros do Conselho Editorial desta Editora, tendo sido aprovados para a publicação com base em critérios de neutralidade e imparcialidade acadêmica.

A Atena Editora é comprometida em garantir a integridade editorial em todas as etapas do processo de publicação, evitando plágio, dados ou resultados fraudulentos e impedindo que interesses financeiros comprometam os padrões éticos da publicação. Situações suspeitas de má conduta científica serão investigadas sob o mais alto padrão de rigor acadêmico e ético.

Conselho Editorial

Ciências Humanas e Sociais Aplicadas

Prof. Dr. Alexandre Jose Schumacher – Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Paraná

Prof. Dr. Américo Junior Nunes da Silva – Universidade do Estado da Bahia

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

Prof. Dr. Antonio Gasparetto Júnior – Instituto Federal do Sudeste de Minas Gerais
Prof. Dr. Antonio Isidro-Filho – Universidade de Brasília
Prof. Dr. Carlos Antonio de Souza Moraes – Universidade Federal Fluminense
Prof. Dr. Crisóstomo Lima do Nascimento – Universidade Federal Fluminense
Prof^ª Dr^ª Cristina Gaio – Universidade de Lisboa
Prof. Dr. Daniel Richard Sant’Ana – Universidade de Brasília
Prof. Dr. Deyvison de Lima Oliveira – Universidade Federal de Rondônia
Prof^ª Dr^ª Dilma Antunes Silva – Universidade Federal de São Paulo
Prof. Dr. Edvaldo Antunes de Farias – Universidade Estácio de Sá
Prof. Dr. Elson Ferreira Costa – Universidade do Estado do Pará
Prof. Dr. Eloi Martins Senhora – Universidade Federal de Roraima
Prof. Dr. Gustavo Henrique Cepolini Ferreira – Universidade Estadual de Montes Claros
Prof^ª Dr^ª Ivone Goulart Lopes – Instituto Internazionele delle Figlie de Maria Ausiliatrice
Prof. Dr. Jadson Correia de Oliveira – Universidade Católica do Salvador
Prof. Dr. Julio Candido de Meirelles Junior – Universidade Federal Fluminense
Prof^ª Dr^ª Lina Maria Gonçalves – Universidade Federal do Tocantins
Prof. Dr. Luis Ricardo Fernandes da Costa – Universidade Estadual de Montes Claros
Prof^ª Dr^ª Natiéli Piovesan – Instituto Federal do Rio Grande do Norte
Prof. Dr. Marcelo Pereira da Silva – Pontifícia Universidade Católica de Campinas
Prof^ª Dr^ª Maria Luzia da Silva Santana – Universidade Federal de Mato Grosso do Sul
Prof^ª Dr^ª Paola Andressa Scortegagna – Universidade Estadual de Ponta Grossa
Prof^ª Dr^ª Rita de Cássia da Silva Oliveira – Universidade Estadual de Ponta Grossa
Prof. Dr. Rui Maia Diamantino – Universidade Salvador
Prof. Dr. Urandi João Rodrigues Junior – Universidade Federal do Oeste do Pará
Prof^ª Dr^ª 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^ª Dr^ª Carla Cristina Bauermann Brasil – Universidade Federal de Santa Maria
Prof. Dr. Antonio Pasqualetto – Pontifícia Universidade Católica de Goiás
Prof. Dr. Cleberton Correia Santos – Universidade Federal da Grande Dourados
Prof^ª Dr^ª Daiane Garabeli Trojan – Universidade Norte do Paraná
Prof^ª Dr^ª 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
Prof^ª Dr^ª Girlene Santos de Souza – Universidade Federal do Recôncavo da Bahia
Prof. Dr. Jael Soares Batista – Universidade Federal Rural do Semi-Árido
Prof. Dr. Júlio César Ribeiro – Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro
Prof^ª Dr^ª Lina Raquel Santos Araújo – Universidade Estadual do Ceará
Prof. Dr. Pedro Manuel Villa – Universidade Federal de Viçosa
Prof^ª Dr^ª Raissa Rachel Salustriano da Silva Matos – Universidade Federal do Maranhão
Prof. Dr. Ronilson Freitas de Souza – Universidade do Estado do Pará
Prof^ª Dr^ª 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

Prof^ª Dr^ª Anelise Levay Murari – Universidade Federal de Pelotas

Prof. Dr. Benedito Rodrigues da Silva Neto – Universidade Federal de Goiás

Prof^ª Dr^ª Débora Luana Ribeiro Pessoa – Universidade Federal do Maranhão

Prof. Dr. Douglas Siqueira de Almeida Chaves – Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro

Prof. Dr. Edson da Silva – Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri

Prof^ª Dr^ª Elizabeth Cordeiro Fernandes – Faculdade Integrada Medicina

Prof^ª Dr^ª Eleuza Rodrigues Machado – Faculdade Anhanguera de Brasília

Prof^ª Dr^ª Elane Schwinden Prudêncio – Universidade Federal de Santa Catarina

Prof^ª Dr^ª 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 Mendes – Instituto Politécnico de Coimbra – Escola Superior de Saúde de Coimbra

Prof^ª Dr^ª Gabriela Vieira do Amaral – Universidade de Vassouras

Prof. Dr. Gianfábio Pimentel Franco – Universidade Federal de Santa Maria

Prof. Dr. Helio Franklin Rodrigues de Almeida – Universidade Federal de Rondônia

Prof^ª Dr^ª Iara Lúcia Tescarollo – Universidade São Francisco

Prof. Dr. Igor Luiz Vieira de Lima Santos – Universidade Federal de Campina Grande

Prof. Dr. Jefferson Thiago Souza – Universidade Estadual do Ceará

Prof. Dr. Jesus Rodrigues Lemos – Universidade Federal do Piauí

Prof. Dr. Jônatas de França Barros – Universidade Federal do Rio Grande do Norte

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

Prof^ª Dr^ª Magnólia de Araújo Campos – Universidade Federal de Campina Grande

Prof. Dr. Marcus Fernando da Silva Praxedes – Universidade Federal do Recôncavo da Bahia

Prof^ª Dr^ª Maria Tatiane Gonçalves Sá – Universidade do Estado do Pará

Prof^ª Dr^ª Mylena Andréa Oliveira Torres – Universidade Ceuma

Prof^ª Dr^ª Natiéli Piovesan – Instituto Federaci do Rio Grande do Norte

Prof. Dr. Paulo Inada – Universidade Estadual de Maringá

Prof. Dr. Rafael Henrique Silva – Hospital Universitário da Universidade Federal da Grande Dourados

Prof^ª Dr^ª Regiane Luz Carvalho – Centro Universitário das Faculdades Associadas de Ensino

Prof^ª Dr^ª Renata Mendes de Freitas – Universidade Federal de Juiz de Fora

Prof^ª Dr^ª Vanessa Lima Gonçalves – Universidade Estadual de Ponta Grossa

Prof^ª Dr^ª 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. Carlos Eduardo Sanches de Andrade – Universidade Federal de Goiás

Prof^ª Dr^ª Carmen Lúcia Voigt – Universidade Norte do Paraná

Prof. Dr. Cleiseano Emanuel da Silva Paniagua – Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás

Prof. Dr. Douglas Gonçalves da Silva – Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia

Prof. Dr. Eloi Rufato Junior – Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Prof^ª Dr^ª Érica de Melo Azevedo – Instituto Federal do Rio de Janeiro
Prof. Dr. Fabrício Menezes Ramos – Instituto Federal do Pará
Prof^ª Dra. Jéssica Verger Nardeli – Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho
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. Dr. Marco Aurélio Kistemann Junior – Universidade Federal de Juiz de Fora
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^ª Dr^ª Priscila Tessmer Scaglioni – Universidade Federal de Pelotas
Prof. Dr. Takeshy Tachizawa – Faculdade de Campo Limpo Paulista

Linguística, Letras e Artes

Prof^ª Dr^ª Adriana Demite Stephani – Universidade Federal do Tocantins
Prof^ª Dr^ª Angeli Rose do Nascimento – Universidade Federal do Estado do Rio de Janeiro
Prof^ª Dr^ª Carolina Fernandes da Silva Mandaji – Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Prof^ª Dr^ª Denise Rocha – Universidade Federal do Ceará
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^ª Dr^ª Keyla Christina Almeida Portela – Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Paraná
Prof^ª Dr^ª Miranilde Oliveira Neves – Instituto de Educação, Ciência e Tecnologia do Pará
Prof^ª Dr^ª Sandra Regina Gardacho Pietrobon – Universidade Estadual do Centro-Oeste
Prof^ª Dr^ª Sheila Marta Carregosa Rocha – Universidade do Estado da Bahia

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. Dr. Adaylson Wagner Sousa de Vasconcelos – Ordem dos Advogados do Brasil/Seccional Paraíba
Prof. Dr. Adilson Tadeu Basquerote Silva – Universidade para o Desenvolvimento do Alto Vale do Itajaí
Prof. Dr. Alex Luis dos Santos – Universidade Federal de Minas Gerais
Prof. Me. Aleksandro Teixeira Ribeiro – Centro Universitário Internacional
Prof^ª Ma. Aline Ferreira Antunes – Universidade Federal de Goiás
Prof. Me. André Flávio Gonçalves Silva – Universidade Federal do Maranhão
Prof^ª Ma. Andréa Cristina Marques de Araújo – Universidade Fernando Pessoa
Prof^ª Dr^ª Andreza Lopes – Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento Acadêmico
Prof^ª Dr^ª Andrezza Miguel da Silva – Faculdade da Amazônia
Prof^ª Ma. Anelisa Mota Gregoleti – Universidade Estadual de Maringá
Prof^ª Ma. Anne Karynne da Silva Barbosa – Universidade Federal do Maranhão
Prof. Dr. Antonio Hot Pereira de Faria – Polícia Militar de Minas Gerais
Prof. Me. Armando Dias Duarte – Universidade Federal de Pernambuco
Prof^ª Ma. Bianca Camargo Martins – UniCesumar

Profª Ma. Carolina Shimomura Nanya – Universidade Federal de São Carlos
Prof. Me. Carlos Antônio dos Santos – Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro
Prof. Me. Christopher Smith Bignardi Neves – Universidade Federal do Paraná
Prof. Ma. Cláudia de Araújo Marques – Faculdade de Música do Espírito Santo
Profª Drª Cláudia Taís Siqueira Cagliari – Centro Universitário Dinâmica das Cataratas
Prof. Me. Clécio Danilo Dias da Silva – Universidade Federal do Rio Grande do Norte
Prof. Me. Daniel da Silva Miranda – Universidade Federal do Pará
Profª Ma. Daniela da Silva Rodrigues – Universidade de Brasília
Profª Ma. Daniela Remião de Macedo – Universidade de Lisboa
Profª Ma. Dayane de Melo Barros – Universidade Federal de Pernambuco
Prof. Me. Douglas Santos Mezacas – Universidade Estadual de Goiás
Prof. Me. Edevaldo de Castro Monteiro – Embrapa Agrobiologia
Prof. Me. Eduardo Gomes de Oliveira – Faculdades Unificadas Doctum de Cataguases
Prof. Me. Eduardo Henrique Ferreira – Faculdade Pitágoras de Londrina
Prof. Dr. Edwaldo Costa – Marinha do Brasil
Prof. Me. Eliel Constantino da Silva – Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita
Prof. Me. Ernane Rosa Martins – Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás
Prof. Me. Euvaldo de Sousa Costa Junior – Prefeitura Municipal de São João do Piauí
Prof. Dr. Everaldo dos Santos Mendes – Instituto Edith Theresa Hedwing Stein
Prof. Me. Ezequiel Martins Ferreira – Universidade Federal de Goiás
Profª Ma. Fabiana Coelho Couto Rocha Corrêa – Centro Universitário Estácio Juiz de Fora
Prof. Me. Fabiano Eloy Atilio Batista – Universidade Federal de Viçosa
Prof. Me. Felipe da Costa Negrão – Universidade Federal do Amazonas
Prof. Me. Francisco Odécio Sales – Instituto Federal do Ceará
Profª Drª Germana Ponce de Leon Ramírez – Centro Universitário Adventista de São Paulo
Prof. Me. Gevair Campos – Instituto Mineiro de Agropecuária
Prof. Me. Givanildo de Oliveira Santos – Secretaria da Educação de Goiás
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
Profª Ma. Isabelle Cerqueira Sousa – Universidade de Fortaleza
Profª Ma. Jaqueline Oliveira Rezende – Universidade Federal de Uberlândia
Prof. Me. Javier Antonio Albornoz – University of Miami and Miami Dade College
Prof. Me. Jhonatan da Silva Lima – Universidade Federal do Pará
Prof. Dr. José Carlos da Silva Mendes – Instituto de Psicologia Cognitiva, Desenvolvimento Humano e Social
Prof. Me. Jose Elyton Batista dos Santos – Universidade Federal de Sergipe
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 Drª Juliana Santana de Curcio – Universidade Federal de Goiás
Profª Ma. Juliana Thaisa Rodrigues Pacheco – Universidade Estadual de Ponta Grossa
Profª Drª Kamilly Souza do Vale – Núcleo de Pesquisas Fenomenológicas/UFPA
Prof. Dr. Kárpio Márcio de Siqueira – Universidade do Estado da Bahia
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
Prof^ª Ma. Lillian Coelho de Freitas – Instituto Federal do Pará
Prof^ª Ma. Lilians Aparecida Sereno Fontes de Medeiros – Consórcio CEDERJ
Prof^ª Dr^ª Lívia do Carmo Silva – Universidade Federal de Goiás
Prof. Dr. Lucio Marques Vieira Souza – Secretaria de Estado da Educação, do Esporte e da Cultura de Sergipe
Prof. Dr. Luan Vinicius Bernardelli – Universidade Estadual do Paraná
Prof^ª Ma. Luana Ferreira dos Santos – Universidade Estadual de Santa Cruz
Prof^ª Ma. Luana Vieira Toledo – Universidade Federal de Viçosa
Prof. Me. Luis Henrique Almeida Castro – Universidade Federal da Grande Dourados
Prof^ª Ma. Luma Sarai de Oliveira – Universidade Estadual de Campinas
Prof. Dr. Michel da Costa – Universidade Metropolitana de Santos
Prof. Me. Marcelo da Fonseca Ferreira da Silva – Governo do Estado do Espírito Santo
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
Prof^ª Ma. Maria Elanny Damasceno Silva – Universidade Federal do Ceará
Prof^ª Ma. Marileila Marques Toledo – Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri
Prof. Me. Pedro Panhoca da Silva – Universidade Presbiteriana Mackenzie
Prof^ª Dr^ª Poliana Arruda Fajardo – Universidade Federal de São Carlos
Prof. Me. Ricardo Sérgio da Silva – Universidade Federal de Pernambuco
Prof. Me. Renato Faria da Gama – Instituto Gama – Medicina Personalizada e Integrativa
Prof^ª Ma. Renata Luciane Polsaque Young Blood – UniSecal
Prof. Me. Robson Lucas Soares da Silva – Universidade Federal da Paraíba
Prof. Me. Sebastião André Barbosa Junior – Universidade Federal Rural de Pernambuco
Prof^ª Ma. Silene Ribeiro Miranda Barbosa – Consultoria Brasileira de Ensino, Pesquisa e Extensão
Prof^ª Ma. Solange Aparecida de Souza Monteiro – Instituto Federal de São Paulo
Prof^ª Ma. Taiane Aparecida Ribeiro Nepomoceno – Universidade Estadual do Oeste do Paraná
Prof. Me. Tallys Newton Fernandes de Matos – Faculdade Regional Jaguaribana
Prof^ª Ma. Thatianny Jasmine Castro Martins de Carvalho – Universidade Federal do Piauí
Prof. Me. Tiago Silvio Dedoné – Colégio ECEL Positivo
Prof. Dr. Welleson Feitosa Gazel – Universidade Paulista

Editora Chefe: Profª Drª Antonella Carvalho de Oliveira
Bibliotecária: Janaina Ramos
Diagramação: Camila Alves de Cremo
Correção: Vanessa Mottin de Oliveira Batista
Edição de Arte: Luiza Alves Batista
Revisão: Os Autores
Organizador: Cleiseano Emanuel da Silva Paniagua

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

T758 Trabalhos nas áreas de fronteira da química 2 / Organizador
Cleiseano Emanuel da Silva Paniagua. – Ponta Grossa -
PR: Atena, 2021.

Formato: PDF

Requisitos de sistema: Adobe Acrobat Reader

Modo de acesso: World Wide Web

Inclui bibliografia

ISBN 978-65-5706-822-9

DOI 10.22533/at.ed.229211202

1. Química. I. Paniagua, Cleiseano Emanuel da Silva
(Organizador). II. Título.

CDD 540

Elaborado por Bibliotecária Janaina Ramos – CRB-8/9166

Atena Editora

Ponta Grossa – Paraná – Brasil

Telefone: +55 (42) 3323-5493

www.atenaeditora.com.br

contato@atenaeditora.com.br

DECLARAÇÃO DOS AUTORES

Os autores desta obra: 1. Atestam não possuir qualquer interesse comercial que constitua um conflito de interesses em relação ao artigo científico publicado; 2. Declaram que participaram ativamente da construção dos respectivos manuscritos, preferencialmente na: a) Concepção do estudo, e/ou aquisição de dados, e/ou análise e interpretação de dados; b) Elaboração do artigo ou revisão com vistas a tornar o material intelectualmente relevante; c) Aprovação final do manuscrito para submissão.; 3. Certificam que os artigos científicos publicados estão completamente isentos de dados e/ou resultados fraudulentos; 4. Confirmam a citação e a referência correta de todos os dados e de interpretações de dados de outras pesquisas; 5. Reconhecem terem informado todas as fontes de financiamento recebidas para a consecução da pesquisa.

APRESENTAÇÃO

O E-book intitulado: “Trabalhos nas Áreas de Fronteira da Química” é constituído por dezesseis trabalhos em forma de capítulos que abordam as diferentes áreas da química de forma intra e interdisciplinar, objetivando-se à melhoria da qualidade de vida. Esta coleção trouxe trabalhos que proporcionaram: (i) avaliar as propriedades químicas, físicas e biológicas de óleos essenciais, aromáticos e ácidos graxos extraídos de diferentes partes de plantas (folhas, cascas, tronco e caule) utilizadas na alimentação e que devido a suas propriedades nutricionais, aromáticas e terapêuticas constitui-se em uma área de extrema importância – a Química de produtos naturais; (ii) a eletroanalítica vem se desenvolvendo e aprimorando sensores (dispositivos) com propriedades para: monitorar e detectar substâncias em tempo real, com baixo custo operacional, fácil operação e com ampla aplicação (em especial, detecção e quantificação de contaminantes de interesse emergente em matrizes aquosas); (iii) aplicação de figuras de mérito em técnicas analíticas visando atestar a qualidade de alimentos; e (iv) princípios e contribuições do método QuEChERS e das técnicas de cromatográficas para o estabelecimento dos princípios norteadores da Química Verde em análises químicas; (v) a importância do monitoramento e detecção de metais tóxicos ou potencialmente tóxicos presentes em água e alimentos; (vi) aplicação de processos distintos de tratamento (osmose reversa e processos oxidativos avançados) para remoção de poluentes (corantes e fármacos) em águas de superfície, com o intuito de remover substâncias capazes de desencadear efeitos deletérios a biota aquática e seus organismos.

Neste contexto, a Atena Editora reuniu trabalhos selecionados por membros do corpo editorial que pudesse apresentar temas atuais e em constante discussão, reunindo na forma do E-book: “Trabalhos nas Áreas de Fronteira da Química”, neste volume II.

Prof. Dr. Cleiseano Emanuel da Silva Paniagua

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1..... 1

DETERMINAÇÃO DO PERFIL INORGÂNICO DE CHÁS DERIVADOS DA CAMELLIA SINENSIS

Ana Flávia Loureiro Martins Nascimento

Carlos Guilherme Tissi Batista

Cibele Maria Stivanin de Almeida

DOI 10.22533/at.ed.2292112021

CAPÍTULO 2..... 14

INFLUÊNCIA DA IDADE, HABITAT E TÉCNICA DE EXTRAÇÃO DO ÓLEO ESSENCIAL DE *Psidium myrtoides* O. Berg

Alline Laiane Borges Dias

Cassia Cristina Fernandes

Mayker Lazaro Dantas Miranda

DOI 10.22533/at.ed.2292112022

CAPÍTULO 3..... 24

EXTRAÇÃO DO ÓLEO ESSENCIAL DA CANELA EM CASCA EM SISTEMAS AQUOSOS E ORGÂNICOS VISANDO A OBTENÇÃO DE CINAMALDEÍDO

Adriana da Veiga Torres

Juliana Baptista Simões

DOI 10.22533/at.ed.2292112023

CAPÍTULO 4..... 34

ÁCIDOS GRAXOS VEGETAIS: COMPOSIÇÃO QUÍMICA, ATIVIDADE BIOLÓGICA E POTENCIAL BIOTECNOLÓGICO

Luana Cristina Diniz Santos

Luciana Alves Rodrigues dos Santos Lima

Ana Hortência Fonseca Castro

DOI 10.22533/at.ed.2292112024

CAPÍTULO 5..... 43

SÍNTESE ELETROQUÍMICA DE ELETRODOS DE CARBONO VÍTREO MODIFICADO COM FILMES DE HEXACIANOFERRATO DE METAIS E ATIVIDADE PARA DETECÇÃO DE COMPOSTOS SULFURADOS

Maria de Lourdes Soprani Vasconcellos

Edervaldo Buffon

Demetrius Profeti

Luciene de Paula Roberto Profeti

DOI 10.22533/at.ed.2292112025

CAPÍTULO 6..... 56

LÍQUIDO IÔNICO PRÓTICO PARA A CONSTRUÇÃO DE SENSOR ELETROQUÍMICO APLICADO NA DETECÇÃO DE PESTICIDA

José Fernando de Macedo

Anderson Alex Conceição Alves

Mércia Vieira da Silva Sant'Anna
Michael Douglas Santos Monteiro
José Carlos dos Santos Junior
Jonatas de Oliveira Souza Silva
José Felipe dos Santos
Pedro Rafael da Cruz Almeida
Frederico Guilherme de Carvalho Cunha
Eliana Midori Sussuchi

DOI 10.22533/at.ed.2292112026

CAPÍTULO 7..... 72

DETECÇÃO DE CIPROFLOXACINA APLICANDO UM SENSOR ELETROQUÍMICO À BASE DE DERIVADO DO GRAFENO E LÍQUIDO IÔNICO

Anderson Alex Conceição Alves
Michael Douglas Santos Monteiro
Pedro Rafael da Cruz Almeida
Jonatas de Oliveira Souza Silva
José Carlos dos Santos Junior
Jose Fernando de Macedo
Mércia Vieira da Silva Sant'Anna
Lucas dos Santos Lima
José Felipe dos Santos
Eliana Midori Sussuchi

DOI 10.22533/at.ed.2292112027

CAPÍTULO 8..... 85

BIOCARVÃO ATIVADO E ÓXIDO DE GRAFENO REDUZIDO APLICADOS EM SENSOR ELETROQUÍMICO PARA A DETERMINAÇÃO DE PARAQUATE

Mércia Vieira da Silva Sant'Anna
Ava Gevaerd
Jonatas de Oliveira Souza Silva
Lucas dos Santos Lima
José Fernando de Macedo
Michael Douglas Santos Monteiro
Alberto Wisniewski Jr
Márcio Fernando Bergamini
Eliana Midori Sussuchi

DOI 10.22533/at.ed.2292112028

CAPÍTULO 9..... 99

PREPARAÇÃO ELETROQUÍMICA DE NANOBASTÕES DE Co-Ni POR MEMBRANAS DE POLICARBONATO

Bruna Maria Rodrigues Gonçalves
Elton Patrick Barbano

DOI 10.22533/at.ed.2292112029

CAPÍTULO 10..... 112

PREPARAÇÃO, CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA E APLICAÇÃO DE ELETRODOS

MODIFICADOS COM FILMES HÍBRIDOS DE HEXACIANO FERRATO DE METAIS

Edervaldo Buffon

Maria de Lourdes Soprani Vasconcellos

Demetrius Profeti

Luciene de Paula Roberto Profeti

DOI 10.22533/at.ed.22921120210

CAPÍTULO 11..... 128

EFEITO DE MATRIZ E FIGURAS DE MÉRITO NA DETERMINAÇÃO DE ELEMENTOS METÁLICOS EM QUEIJO DE MINAS ARTESANAL POR ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA DE CHAMA

Emanueli do Nascimento da Silva

Tercio Paulo Felix Xisto

Ana Carolina Ferreira Castelo Borges

Emylle Emediato Santos

Roberta Eliane Santos Froes

DOI 10.22533/at.ed.22921120211

CAPÍTULO 12..... 140

CONTRIBUIÇÃO DO MÉTODO QuEChERS E DAS TÉCNICAS CROMATOGRÁFICAS PARA CONSOLIDAR OS PRINCÍPIOS DA QUÍMICA VERDE EM ANÁLISES QUÍMICAS

Cleiseano Emanuel da Silva Paniagua

DOI 10.22533/at.ed.22921120212

CAPÍTULO 13..... 153

BIOACESSIBILIDADE DE ELEMENTOS TRAÇOS ESSENCIAIS E POTENCIALMENTE TÓXICOS

Wagna Piler Carvalho dos Santos

Rita Maria Weste Nano

Daniele Cristina Muniz Batista dos Santos

DOI 10.22533/at.ed.22921120213

CAPÍTULO 14..... 167

METAIS POTENCIALMENTE TÓXICOS E SEUS IMPACTOS NA ÁGUA E NOS ALIMENTOS: UM OLHAR PARA A LITERATURA

Geilson Rodrigues da Silva

Hygor Rodrigues de Oliveira

João Vítor de Andrade dos Santos

Jussara de Oliveira Ferreira

Daniely Alves de Souza

Angela Kwiatkowski

Ramon Santos de Minas

Mariana Messias Soares

Mariane Ocanha

DOI 10.22533/at.ed.22921120214

CAPÍTULO 15..... 178

SIMULAÇÃO DE UM SISTEMA DE OSMOSE DIRETA: ALTERAÇÃO DA COR E

CONDUTIVIDADE TÉRMICA DE UMA SOLUÇÃO DE CORANTE UTILIZANDO-SE UMA MEMBRANA PERMEÁVEL DE ACETATO DE CELULOSE

Ani Caroline Weber
Sabrina Grando Cordeiro
Bruna Costa
Aline Botassoli Dalcorso
Gabriela Vettorello
Aline Viana
Elisete Maria de Freitas
Eduardo Miranda Ethur
Lucélia Hoehne

DOI 10.22533/at.ed.22921120215

CAPÍTULO 16..... 184

COMPARAÇÃO DA DEGRADAÇÃO DE FÁRMACOS EM ÁGUAS SUPERFICIAIS POR PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS

Cleiseano Emanuel da Silva Paniagua
Ivo Amildon Ricardo
Eduardo Oliveira Marson
Vinicius Alexandre Borges de Paiva
Alam Gustavo Trovó

DOI 10.22533/at.ed.22921120216

SOBRE O ORGANIZADOR..... 198

ÍNDICE REMISSIVO..... 199

CAPÍTULO 1

DETERMINAÇÃO DO PERFIL INORGÂNICO DE CHÁS DERIVADOS DA CAMELLIA SINENSIS

Data de submissão: 06/11/2020

Ana Flávia Loureiro Martins Nascimento

Universidade Estadual do Norte Fluminense
Darcy Ribeiro
Campos dos Goytacazes - Rio de Janeiro
<http://lattes.cnpq.br/6332862712029988>

Carlos Guilherme Tissi Batista

Universidade Estadual do Norte Fluminense
Darcy Ribeiro
Campos dos Goytacazes - Rio de Janeiro
<http://lattes.cnpq.br/6640029416808523>

Cibele Maria Stivanin de Almeida

Universidade Estadual do Norte Fluminense
Darcy Ribeiro
Campos dos Goytacazes - Rio de Janeiro
<http://lattes.cnpq.br/0864372376177243>

RESUMO: O chá é considerado um alimento funcional e tem sido classificado como a segunda bebida não alcoólica mais popular no mundo devido às suas características terapêuticas, econômicas, sociais e científicas. Entre os benefícios relacionados ao consumo do chá estão os efeitos antioxidantes, anti-inflamatórios, antimicrobiano e hepatoprotetor. E essas atividades biológicas podem também estar associadas a composição inorgânica. Assim, a presença de minerais é importante para uma dieta saudável. Os chás tradicionais derivados da *Camellia sinensis* destacam-se como fonte de elementos essenciais tal como cálcio, potássio

e ferro. Porém, elementos traços como níquel, arsênio, bário e cobalto também podem ser encontrados e alguns deles podem ser tóxicos. A demanda de produtos de alta qualidade tem induzido o desenvolvimento de métodos analíticos mais sensíveis, confiáveis e rápidos. Assim, este trabalho objetiva caracterizar amostras de chás tradicionais por meio de seus perfis inorgânicos, bem como identificar a presença de elementos tóxicos nessas amostras comerciais. Deste modo, as amostras comerciais de chá foram pré-processadas por digestão ácida usando $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ e sua composição elementar foi obtida usando o Espectrômetro de Emissão Ótica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP OES). As análises quimiométrica ajudaram a diferenciar chás vermelhos entre as demais amostras de chás e algumas amostras de chá branco mostraram tendência em se diferenciarem das amostras de chás pretos e verdes. Mais estudos estão sendo desenvolvidos para analisar como a composição mineral pode ser usada para caracterizar as classes de chás, especialmente as amostras de chás branco.

PALAVRAS-CHAVE: *Camellia sinensis*, Perfil inorgânico, ICP OES, Quimiometria, Análise Multivariada.

DETERMINATION OF THE INORGANIC PROFILE OF TEAS DERIVED FROM CAMELLIA SINENSIS

ABSTRACT: The tea is considered a functional food and it has been classified as the second most popular non-alcoholic beverage in the world due to its therapeutic, economic, social, and scientific characteristics. Among the benefits related to the

tea consumed are the anti-oxidative, anti-inflammatory, antimicrobial, and hepatoprotective effects. And that's biological activities are associated with the inorganic composition. Thus, the presence of minerals is important to a healthy diet. Traditional teas derived from *Camellia sinensis* stand out as a source of essential elements such as calcium, potassium, and iron. However, trace elements as nickel, arsenic, barium, and cobalt can be found too, and some of them are toxic. The demand of high-quality products has been inducing the development of analytical methods more sensible, trustworthy, and faster. So, this work aimed to characterize samples of traditional teas through their inorganic profiles, as well as to identify the presence of toxic elements in these commercial samples. In that way, the commercial tea samples were pre-processed by hot acid digestion using $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ and the elemental composition was obtained using the Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry (ICP OES). Chemometric analysis helped to differentiate red teas from other teas samples and some white tea samples show tendencies to differ from green and black tea. More studies are developed to analyze how the mineral composition can be used to characterize the other tea classes, especially the white tea samples.

KEYWORDS: *Camellia sinensis*, Inorganic profile, ICP OES, Chemometrics, Multivariate analysis.

1 | INTRODUÇÃO

O estudo das características químicas de chás é de suma importância, pois é considerada a bebida não alcoólica mais consumida no mundo após a água (FERNANDEZ-CÁCERES et al., 2001). Ela se sobressai pelas características químicas, sabor, benefícios à saúde, prevenção de doenças, além das suas associações culturais. Sua popularização e propriedades terapêuticas foram se difundindo pelo mundo, tornando-se parte do hábito alimentar ou medicinal de muitas sociedades. No Brasil e no mundo diversas espécies de ervas são usadas como chás, as quais destacam-se: *Camellia sinensis*, *Peumus boldus*, *Baccharis trimera*, *Ilex paraguariensis* e *Mentha piperita* (ASSIS et al., 2015).

Devido ao aumento da procura por produtos mais saudáveis, o mercado de produtos naturais está em expansão (BASU e LUCAS, 2007). Em pesquisas com alimentos funcionais, a planta *Camellia sinensis* se destaca devido às suas atividades antioxidantes, anti-inflamatórias, antimicrobianas e hepatoprotetoras. Diferentes substâncias orgânicas, como polifenóis, flavonoides, alcaloides, poli carboidratos e vitaminas, demonstram que atividades bioativas, nutricionais e propriedades terapêuticas podem ser extraídas da matriz do chá de *Camellia sinensis* trazendo diversos benefícios à saúde e caracterizando esta bebida como alimento funcional, ou seja, aquele que além de qualidades nutricionais contém substâncias que ajudam na redução dos riscos de desenvolvimento de doenças crônicas, sendo considerados promotores de saúde (SENGER et al., 2010; JESZKA-SKOWRON et al., 2015; RICCI et al., 2017).

A *Camellia sinensis* é cultivada em mais de 30 países e teve sua origem no sudeste asiático. Sua árvore pode alcançar até 15 metros de altura na natureza, e para cultivo são

mantidas à no máximo 1,5 metros por meio de podas regulares. As folhas são escuras com nervuras bem marcadas nas superfícies e de margem inteiramente dentada (SILVA et al., 2013). A China e a Índia são os maiores produtores de chás provenientes desta planta e a variação de seus tipos obtidos por infusão ou decocção está relacionada aos mecanismos de processamento, como o tempo de colheita das folhas e os níveis de oxidação aos quais são submetidas (FERNANDEZ et al., 2002).

Os mecanismos de processamento são responsáveis pela cor e classificação dos chás oriundos da *Camellia sinensis*, onde os principais tipos encontrados no mercado brasileiro são denominados de verde, branco, preto, vermelho e amarelo. De acordo com o Ministério da Saúde, as diferenças de processamento, permitem classificá-los em Chá verde: não sofre fermentação, sendo elaborado a partir de folhas jovens expostas ao vapor d'água e altas temperaturas; Chá branco: feito a partir de brotos retirados antes da oxidação; Chá amarelo: sua produção propõe a secagem mais lenta das folhas jovens. As folhas úmidas ficam em repouso até amarelarem; Chá vermelho: preparado a partir de um processo de fermentação por um período de 2 a 3 horas; Chá preto: desidratado e fermentado totalmente (BRASIL, 2016).

Cada tipo de chá derivado da *Camellia sinensis* é fonte de elementos essenciais e, dentre os nutrientes presentes, destacam-se: cálcio, ferro, magnésio e zinco, que possuem importantes funções no metabolismo de enzimas, oxigenação do sangue e manutenção das funções vitais. No entanto, também podem ser encontrados nas amostras de chás alguns elementos cujas funções essenciais não estão estabelecidas. Além deles, também podem estar presentes elementos não essenciais e tóxicos como: alumínio, arsênio, bário, chumbo e cádmio. O alumínio, por exemplo, é encontrado comumente na forma de silicatos, óxidos ou hidróxidos, combinado ou não a outros elementos, cuja presença é atribuída a fatores ambientais como contaminação de solos (processos naturais ou antrópicos), a composição das embalagens e a presença de ingredientes e/ou aditivos alimentares (POHL et al., 2016; FAO/WHO, 2018).

Desde o plantio até o processamento, sendo este manual ou automatizado, possíveis contaminações podem surgir durante o desenvolvimento das etapas. A acumulação de metais e outros componentes benéficos ou tóxicos nos alimentos, especialmente nas folhas dos chás, podem ocorrer de forma intencional ou involuntária, relacionada a fatores ambientais ou atividades antrópicas. Estes são atrelados diretamente às variações nas características do solo (como pH e quantidade de matéria orgânica), temperatura, umidade, utilização de fertilizantes e agrotóxicos, mineração, entre outros. Assim, em todas as etapas envolvidas nos processos de fabricação, regulamentação, venda e consumo de alimentos, deve-se atentar para a propensão de contaminantes, bem como para a manutenção dos níveis de qualidade e segurança para consumo (MIDIO & MARTINS, 2000; MILANI et al., 2016).

A crescente demanda por altos níveis de qualidade e segurança na produção

de alimentos, obviamente, exige altos padrões de garantia de qualidade e controle de processos. Para satisfazê-lo são necessárias ferramentas analíticas adequadas para análise de alimentos antes, durante e após a produção. Considerando as características desejáveis para tais ferramentas, inclui-se com eficiência a técnica de Espectroscopia de Emissão Ótica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP OES). Utilizada no Brasil desde 1976, ela é capaz de realizar determinações rápidas de diferentes elementos químicos, em diversas matrizes, por meio da medida da radiação emitida em comprimentos de onda característico do analito (PETRY, 2005; TREVIZAN & NÓBREGA, 2007).

A intensidade da radiação emitida em um comprimento de onda, é proporcional aos átomos excitados no nível de energia correspondente, com a consequente emissão do espectro atômico. A formação do espectro do íon ocorre na medida em que se tem a ionização simples e a excitação dos íons. A intensidade desta emissão é indicativa da concentração do elemento presente na amostra após a calibração externa (SKOOG et al., 2009; GINÉ, 1999).

Este espectrômetro destaca-se pela análise multielementar simultânea, baixa susceptibilidade a interferências químicas, ampla faixa linear, determinação de elementos que normalmente tendem a formar compostos refratários, elevada sensibilidade, baixos limites de detecção, rapidez, alta exatidão, precisão, e determinação multielementar em variados tipos de amostras: geológicas, ambientais, siderúrgicas, farmacêuticas, agroquímicas, entre outros (TREVIZAN & NÓBREGA, 2007; SKOOG et al., 2009).

Contudo, a análise das informações geradas pelo instrumento, normalmente envolve variáveis que podem ser pouco relevantes ao estudo químico central, enquanto em muitos casos, um pequeno número destas variáveis contém as informações químicas de importância. Deste modo, faz-se necessário a utilização de *softwares* e ferramentas estatísticas multivariadas capazes de minerar, simultaneamente, as informações e propiciar uma interpretação do conjunto de dados obtidos sem que haja perda informacional significativa, simplificando a avaliação dos dados (MOITA NETO e MOITA, 1998; SARTORIO, 2008). A aplicação de análises estatísticas multivariadas em dados químicos é mediada com maior cautela dentro da quimiometria, destacando-se os campos de análise exploratória e classificação.

A análise de componentes principais (PCA) é uma técnica de análise exploratória que permite a redução da dimensão dos dados a algumas variáveis latentes, denominadas componentes principais (PC). Cada componente é traçada no sentido de maior variação dos dados no espaço j -dimensional (onde j é o número de variáveis na matriz de dados). Em sequência, outra componente é traçada, ortogonalmente a primeira, no segundo sentido de maior variação dos dados e assim sucessivamente até j componentes (BERETRON, 2003; HAIR et al., 2009). Assim, em termos da maior variância dos dados, a PCA permite o reconhecimento de padrões separando a matriz de dados originais \mathbf{X} como produto das matrizes de escores (\mathbf{S}) e de pesos (\mathbf{L}), além de adicionar a matriz residual (\mathbf{E}): $\mathbf{X} = \mathbf{SL} + \mathbf{E}$

(SERAPINAS et al., 2008).

Porém, embora seja um bom começo, nem sempre a maior variação dos dados será relevante para a distinção dentre os diferentes grupos (WEHRENS, 2011). Assim, as técnicas de classificação apresentam uma análise posterior e complementar, relacionando as informações da matriz **X** com as diferentes classes amostrais (**y**). Entre as técnicas de classificação para análise multivariada se destaca a análise de discriminante por mínimos quadrados parciais (PLSDA) objetivando a redução dos dados da matriz **X** e a ortogonalização das variáveis a serem aplicadas na classificação. Esta técnica aplica tanto a matriz **X** quanto o vetor **y** para computar os seus escores e pesos. Buscando, assim, extrair a parcela de informação **X** necessária para explicar o vetor **y** em cada uma de suas variáveis latentes (LV) (HÖSKULDSSON, 1988; RUIZ-PEREZ e NARASIMAHN, 2018). A análise de discriminante por componentes principais (PCDA), apesar de apresentar distinções matemáticas, segue o mesmo raciocínio da PLSDA, mas aplica a PCA para a redução estrutural dos dados em PC (WEHRENS, 2011).

Esta pesquisa objetiva trabalhar com amostras de chás branco, verde, vermelho e preto oriundos da *Camellia sinensis*, avaliando o perfil inorgânico que compõe estas amostras por meio da técnica de ICP OES. Com este perfil, faz-se necessário avaliar a qualidade do produto destinado ao mercado e se existe alguma tendência natural na diferenciação entre as classes que poderia predispor uma concentração mais elevada de algum elemento, por exemplo, de chumbo no chá preto do que no chá branco.

2 | METODOLOGIA

2.1 Obtenção e identificação das amostras

As amostras de chás comerciais foram adquiridas em lojas virtuais e físicas, estas, disponíveis nas cidades de Campos dos Goytacazes – RJ, Rio de Janeiro – RJ e São Carlos – SP, totalizando 63 amostras de 39 marcas distintas. As amostras foram separadas e classificadas em grupos de acordo com o tipo de chá indicado em cada embalagem comercial: chá branco (18 amostras); chá verde (29 amostras), chá vermelho (7 amostras) e chá preto (9 amostras). Em seguida foram identificadas com códigos para evitar conflitos de interesse.

2.2 Análises químicas

Para a limpeza, diluição e preparo das amostras foi utilizada água destilada e posteriormente deionizada, assim, utilizou-se água ultrapurificada tipo I ($\geq 18 \text{ M}\Omega$) obtida a partir de um sistema Milli-Q (Millipore, Bedford, MA, USA). As vidrarias e frascos destinados ao armazenamento e/ou preparo das amostras foram descontaminadas previamente com Ácido Nítrico (HNO_3) 10% (v/v), permanecendo de molho por 24 horas e lavadas com água ultrapurificada.

Os reagentes utilizados para abertura das amostras foram: Ácido Nítrico (HNO_3) Suprapur (Merck, Alemanha) e Peróxido de Hidrogênio (H_2O_2) 30% (Jand Química Ind. e Com, Brasil), ambos de grau analítico.

2.2.1 *Preparo e extração ácida das amostras*

Para obtenção de uma solução representativa da amostra sólida para análise utilizaram-se aproximadamente 200 mg de cada amostra. Todos os saquinhos de chá das embalagens foram abertos e o material homogeneizado. A massa de amostra foi pesada, identificada e colocada em tubos de polietileno (PET) de 50 mL. Cada chá teve sua amostra analisada em triplicata.

A extração ácida foi realizada em tubos de vidro de borossilicato em bloco digestor com timer acoplado (SL-25/40, Solab, Brasil). As amostras foram transferidas para os tubos de borossilicato e submetidas a uma pré-digestão com 3,5 mL de HNO_3 durante 24 horas em temperatura ambiente (*overnight*). Após este período foram digeridas por 45 min a 150 °C, adicionando 1,5 mL de H_2O_2 e mantendo por mais 45 min em bloco digestor sob o mesmo aquecimento. Para cada dia de análise foram preparados “brancos” (amostras contendo apenas a mistura de HNO_3 e H_2O_2). As soluções obtidas foram avolumadas para 10 mL com água ultrapura, mantidas em repouso para resfriamento e assim transferidas e armazenadas em tubos PET.

2.2.2 *Análise semiquantitativa por espectroscopia de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES)*

O equipamento de ICP OES utilizado neste trabalho foi o ICPE-9000 (Shimadzu Corporation – Japan) equipado com nebulizador tipo coaxial de Pyrex®, câmara Ciclone de Pyrex®, óptica Montagem Echelle, faixa espectral entre 167 – 800 nm e dispersão de rede Echelle 79 linhas/nm. As condições instrumentais do equipamento estão expressas na Tabela 1. Para uma análise rápida de amostras desconhecidas, este equipamento fornece um método qualitativo automatizado e bastante robusto que, devido suas características e para evitar confusões, o denominamos de semiquantitativo neste trabalho. Esta técnica permite determinar as concentrações de até 81 elementos na amostra em uma única medição. O equipamento foi reajustado utilizando soluções de 50 $\mu\text{g L}^{-1}$ e 10 mg L^{-1} contendo os elementos Ag, Al, As, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cs, Cu, Fe, Ga, In, K, Li, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Rb, Se, Sr, Ti, U, V, Zn (Perkin Elmer, USA). As amostras foram diluídas em dez vezes (1:10) para leitura das concentrações no equipamento utilizando água ultrapura.

Parâmetros operacionais	
Potência da radiofrequência	1500 W
Gerador da radiofrequência	27,12 MHz free running
Introdução da amostra	Twinnabar concentric chamber
Vazão de aspiração da amostra	1,5 mL min ⁻¹
	15,00 (plasma)
	1,0 (auxiliar)
Vazão de argônio (L min ⁻¹)	0,45 (nebulizador)
	Parâmetros de medição
Scanning mode	-
Spectral peak processing	Peak aerea
Dwell time (ms)	-
Scans por leitura	1
Scans por replicatas	-
Leituras/replicata	3
Número de replicatas	3

Tabela 1: Parâmetros do ICP-OES.

2.3 Análise quimiométrica

As concentrações elementares de cada amostra foram planilhadas e direcionadas para a análise quimiométrica, realizada por meio *software* estatístico R. A análise descritiva e a análise de componentes principais (PCA) foram aplicadas para reconhecer possíveis padrões existentes entre a composição elementar e as classes de chá. Deste modo, os padrões existentes foram explorados por meio da classificação por classe única das amostras, aplicando as técnicas de Análise de Discriminante por Componentes Principais (PCDA) e de Análise de Discriminante por Mínimos Quadrados Parciais (PLSDA). Para isto, as amostras foram separadas em grupos de treino (2/3 das amostras) e teste (1/3 das amostras) com o algoritmo de Kennard-Stone. As figuras de mérito utilizadas para avaliar a qualidade dos modelos foram computadas com base nas classificações verdadeira positiva (VP), verdadeira negativa (VN), falso positivo (FP) e falso negativo (FN). Neste trabalho foram avaliadas: a taxa de falso positivo (Taxa FP), a taxa de falso negativo (Taxa FN), a sensibilidade (SEN), a especificidade (ESP), a precisão (PRE) e a eficiência (EF) (BOTELHO et al., 2015; SOUZA, 2018).

As figuras de mérito são: a taxa de falso positivo (Taxa FP) indica o quanto o modelo tende em classificar outras amostras como se fosse a amostra da classe estudada: **Taxa FP = FP / (FP + VN)**; a taxa de falso negativo (Taxa FN) indica o quanto o modelo tende em classificar a amostra da classe estudada como se não fosse pertencente a esta classe: **Taxa FN = FN / (FN + VP)**; a sensibilidade indica o quanto o modelo é capaz de identificar as amostras pertencentes à classe estudada: **SEN = VP / (FN + VP)**; a especificidade

indica o quanto o modelo é capaz de identificar as outras amostras como se não fossem pertencentes a classe da amostra estudada: $ESP = VN / (FP + VN)$; a precisão indica o quanto o modelo é capaz de classificar as amostras da classe estudada e as amostras de outras classes corretamente: $PRE = (VP + VN) / (VP + VN + FP + FN)$; a eficiência indica o quanto o modelo é capaz de não errar a classificação das amostras em termos dos falsos positivos e negativos: $EF = 100 - (Taxa FN + Taxa FP)$.

3 I RESULTADOS

A determinação multielementar das amostras de chá estão expressas, resumidamente, em termos das médias e desvios-padrões na Tabela 2. Não foram detectadas as presenças de As, Cd e Pb, descritas como pela regulamentação brasileira nos níveis máximos de 0,60, 0,40 e 0,60 mg kg⁻¹ respectivamente (ANVISA, 2013). Como estes valores estariam abaixo do limite de detecção do banco de dados de calibração para o método semiquantitativo do ICPE-9000, é esperado que as amostras de chá estejam enquadradas dentro da regulamentação nacional.

Elemento	Concentrações dos elementos nas amostras de chá (µg L ⁻¹)			
	Chá branco (n = 18)	Chá preto (n = 9)	Chá vermelho (n = 7)	Chá verde (n = 29)
Al	584,29 ± 406,97 (18)	1222,17 ± 393,20 (9)	4903,52 ± 3587,17 (7)	1015,09 ± 368,48 (29)
B	3,41 ± 1,88 (16)	5,58 ± 1,87 (9)	55,81 ± 39,80 (7)	7,85 ± 6,17 (29)
Ba	4,61 ± 3,63 (17)	9,54 ± 3,65 (9)	44,43 ± 22,66 (7)	8,38 ± 4,36 (29)
Be	0,13 ± 0,05 (18)	0,25 ± 0,02 (8)	1,89 ± 0,07 (7)	0,22 ± 0,05 (29)
Ca	980,27 ± 540,29 (16)	1439,49 ± 508,27 (9)	6427,90 ± 2402,82 (7)	1620,42 ± 352,38 (29)
Cr	10,46 ± 33,34 (18)	2,87 ± 3,42 (8)	16,50 ± 5,70 (6)	0,77 ± 0,30 (19)
Cu	5,46 ± 4,22 (15)	1,13 ± 0,57 (4)	140,51 ± 25,33 (7)	2,14 ± 1,85 (19)
Dy	0,74 ± 0,29 (11)	0,63 ± 0,06 (5)	6,04 ± 1,57 (4)	0,72 ± 0,23 (10)
Fe	153,59 ± 216,76 (18)	110,32 ± 91,43 (9)	1044,45 ± 364,59 (7)	130,81 ± 91,09 (29)
I	156,25 ± 66,11 (14)	279,80 ± 77,45 (9)	2617,41 ± 557,69 (7)	226,61 ± 68,37 (29)
K	476,25 ± 292,40 (18)	744,57 ± 182,50 (9)	5681,98 ± 754,14 (7)	693,24 ± 81,52 (29)
Li	0,08 ± 0,07 (14)	0,01 ± 0,01 (2)	0,38 ± 0,04 (7)	0,01 ± 0,01 (24)
Mg	303,52 ± 341,47 (18)	353,84 ± 91,49 (9)	3513,02 ± 1005,74 (7)	477,89 ± 476,39 (29)
Mn	198,31 ± 119,37 (17)	349,91 ± 107,81 (9)	2293,05 ± 1296,62 (7)	304,08 ± 122,67 (24)
Na	135,30 ± 79,56 (14)	185,36 ± 34,64 (9)	734,90 ± 114,70 (7)	152,33 ± 50,60 (29)
Ni	10,35 ± 18,65 (18)	4,13 ± 1,84 (8)	26,18 ± 5,30 (7)	2,97 ± 1,57 (26)
P	651,74 ± 268,46 (14)	886,71 ± 380,51 (9)	8615,59 ± 1780,48 (7)	807,14 ± 233,21 (29)
S	552,18 ± 323,50 (18)	947,90 ± 313,32 (9)	7783,00 ± 1259,51 (7)	893,71 ± 167,82 (29)
Sc	0,55 ± 0,26 (3)	0,66 ± 0,04 (8)	4,26 ± 0,78 (2)	0,65 ± 0,13 (18)
Si	13,37 ± 7,53 (17)	15,42 ± 8,38 (9)	219,84 ± 65,67 (7)	21,88 ± 12,99 (29)
Sr	3,65 ± 5,92 (18)	4,40 ± 2,12 (9)	26,59 ± 20,72 (7)	7,61 ± 10,71 (29)
Ti	0,46 ± 0,32 (13)	1,05 ± 1,15 (4)	20,45 ± 14,41 (6)	0,87 ± 0,66 (19)
Yb	0,12 ± 0,06 (14)	0,13 ± 0,03 (8)	1,12 ± 0,22 (4)	0,12 ± 0,06 (28)
Zn	3,14 ± 2,37 (18)	3,01 ± 0,71 (9)	35,65 ± 9,47 (7)	4,44 ± 4,20 (29)

*Os valores entre os parênteses representam o número de amostras quantificadas pelo método utilizado.

Tabela 2: Variação média das concentrações dos elementos nas amostras de chás analisadas com seu respectivo desvio padrão.

A análise de componentes principais foi aplicada nas amostras de chá por meio dos elementos Al, B, Ba, Be, Ca, Cu, I, K, Li, Mg, Mn, Na, P, S, Si e Zn. A medida de adequação global por Kaiser-Meyer-Olkins foi de 0,91, enquanto que as medidas de adequação de amostra para cada uma das variáveis foram de 0,84 (Al), 0,89 (B), 0,94 (Ba), 0,88 (Be), 0,89 (Ca), 0,92 (Cu), 0,90 (I), 0,88 (K), 0,96 (Li), 0,93 (Mg), 0,94 (Mn), 0,88 (Na), 0,88 (P), 0,90 (S), 0,94 (Si) e 0,94 (Zn). Assim, avaliando o gráfico de escores PC1 x PC4 (figura 1), pode ser observado que as amostras de chá vermelho apresentam tendência em diferenciar das demais classes de chás por meio da PC 1, enquanto que algumas amostras de chá branco tendem a se diferenciarem das amostras das classes de chá verde e chá preto por meio da estrutura da PC 4.

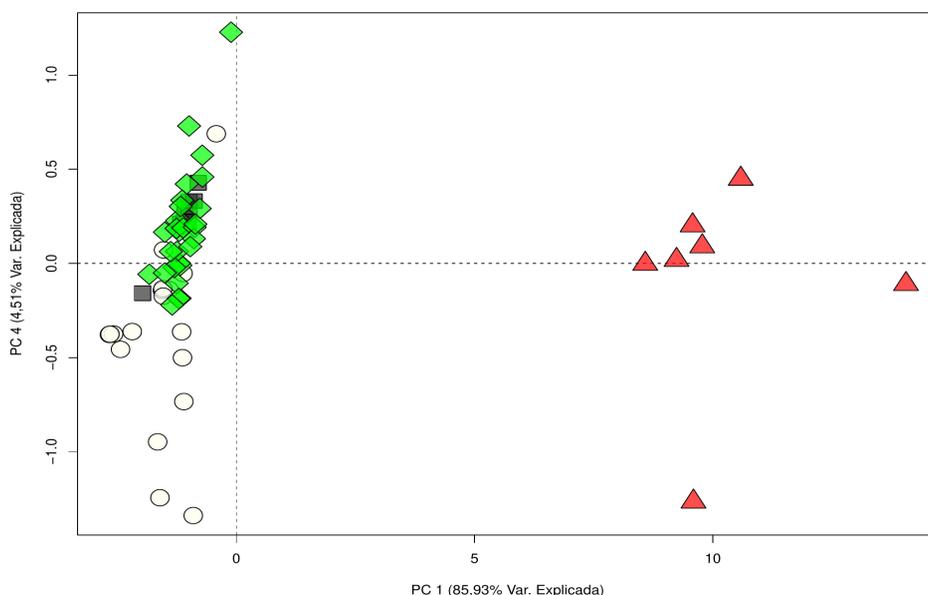


Figura 1: Gráfico de escores da PC1 x PC4.

A tabela 3 apresenta as figuras de mérito obtidas para as classificações de cada uma das classes estudadas pela PCDA. A classificação das amostras de chá vermelho apresentou figuras de mérito maximizadas, demonstrando que a composição elementar pode diferenciar esta classe entre os demais derivados da *Camellia sinensis* estudados. Contudo, apesar de apresentarem baixa classificação de falsos positivos, as figuras de mérito para a classificação das amostras de chá branco, verde e preto não foram adequadas, ainda apresentando contraste entre as figuras de mérito obtidas para treino e com aquelas obtidas para teste.

Classe	Figuras de mérito (treino/teste)						
	PC	Taxa FP (%)	Taxa FN (%)	SEN (%)	ESP (%)	PRE (%)	EF (%)
vermelho	1	0,00 / 0,00	0,00 / 0,00	100,00 / 100,00	100,00 / 100,00	100,00 / 100,00	100,00 / 100,00
verde	9	17,39 / 9,09	25,00 / 55,56	75,00 / 44,44	82,61 / 81,82	79,07 / 70,00	57,61 / 35,35
preto	9	0,00 / 0,00	100,00 / 100,00	0,00 / 0,00	100,00 / 100,00	85,71 / 85,71	0,00 / 0,00
branco	14	6,67 / 0,00	25,00 / 50,00	75,00 / 50,00	93,33 / 100,00	88,10 / 85,71	68,33 / 50,00

Tabela 3: Figuras de mérito da classificação por PCDA.

A tabela 4 apresenta as figuras de mérito obtidas para as classificações de cada uma das classes estudadas pela PLSDA. A classificação das amostras de chá vermelho apresentou figuras de mérito maximizadas, idênticas às figuras de mérito da PCDA, reforçando que a composição elementar pode diferenciar esta classe entre os demais derivados da *Camellia sinensis* estudados. Contudo, tal como observado anteriormente, as figuras de mérito para a classificação das amostras de chá branco, verde e preto também não foram adequadas e apresentaram contraste entre as figuras de mérito obtidas para treino e teste.

Classe	Figuras de mérito da classificação pela PLSDA (treino/teste)						
	LV	Taxa FP (%)	Taxa FN (%)	SEN (%)	ESP (%)	PRE (%)	EF (%)
vermelho	1	0,00 / 0,00	0,00 / 0,00	100,00 / 100,00	100,00 / 100,00	100,00 / 100,00	100,00 / 100,00
verde	10	17,39 / 18,18	15,00 / 44,44	85,00 / 55,56	82,60 / 81,81	83,72 / 70,00	67,60 / 37,37
preto	6	0,00 / 5,56	33,33 / 66,67	66,67 / 33,33	100,00 / 94,44	95,24 / 85,71	66,67 / 27,78
branco	6	3,33 / 0,00	50,00 / 16,67	50,00 / 83,33	96,67 / 100,00	83,33 / 95,24	46,67 / 83,33

Tabela 4: Figuras de mérito da classificação por PLSDA.

4 | CONCLUSÕES

Neste trabalho, não foram detectadas as presenças de As, Cd e Pb nas amostras comerciais de chá. Por sua vez, a análise de componentes principais demonstrou que as amostras de chás derivados da *Camellia sinensis* apresentam tendências a serem distinguidas pela composição inorgânica. As amostras de chá vermelho podem ser diferenciadas em termos elementares das demais amostras de chá (verde, branco e preto). Também, evidenciou-se a tendência na diferenciação das amostras de chá branco das

amostras de chá preto e verde. Por sua vez, as amostras de chá preto e verde permaneceram sobrepostas. A classificação preliminar das amostras de chá apresentou figuras de mérito semelhantes entre as técnicas PCDA e PLSDA, onde a classificação das amostras de chá vermelho foram ideais. Entretanto, as figuras de mérito para a classificação das amostras de chá preto, verde e branco não foram adequadas, cabendo testes dos possíveis impactos da metodologia de substituição de dados faltantes na classificação das amostras de chá e a aplicação de outras técnicas de classificação. Estudos futuros, buscam incluir amostras de chá amarelo e realizar determinações quantitativas dos elementos presentes nas amostras.

REFERÊNCIAS

- ASSIS, A. F. de S.; ANASTÁCIO, F. M. O.; SILVA, M. D. de B.; do AMARANTE, C. B.; das NEVES, P. A. P. F. G. **Determinação do teor de metais em chás de plantas medicinais enciclopédia biosfera.** Centro Científico Conhecer - Goiânia, v.11 n.21; p. 3396-3407, 2015.
- BASU, A.; LUCAS, E. A. **Mechanisms and effects of green tea on cardiovascular health.** *Nutr Rev*, v.65, p.361-375, 2007.
- BERETRON, R. G. **Chemometrics: Data Analysis for the Laboratory and Chemical Plant.** Inglaterra: Wiley, 489 p., 2003.
- BOTELHO, B. G.; REIS, N.; OLIVEIRA, L. S.; SENA, M. M. **Development and Analytical Validation of a screening method for simultaneous detection of five adulterants in raw milk using mid-infrared spectroscopy and PLS-DA.** *Food Chemistry*, v. 181, n. 1, p.31-37, 2015.
- BRASIL. Ministério da Saúde. **Desmistificando dúvidas sobre alimentação e nutrição: material de apoio para profissionais de saúde /** Ministério da Saúde, Universidade Federal de Minas Gerais. Brasília, 164p., 2016.
- BRASIL. Ministério da Saúde. **Resolução nº RDC Nº 42, de 29 de agosto de 2013.** Dispõe sobre o Regulamento Técnico MERCOSUL sobre Limites Máximos de Contaminantes Inorgânicos em Alimentos. Brasil: Ministério da Saúde, 2013. Disponível em: http://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/anvisa/2013/rdc0042_29_08_2013.html. Acesso em: 6 nov. 2020.
- FAO/WHO. **Working document for information and use in discussions related to contaminants and toxins in the GSCTFF.** 12th Session. Utrecht, Holanda, 2018.
- FERNANDEZ, P. L. *et al.* **Study of catechin and xanthine tea profile as geographical tracers.** *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v. 50, n. 7, p. 1833-1839, 2002.
- FERNÁNDEZ-CÁCERES, P. L.; MARTÍN, M. J.; PABLOS, F.; GONZÁLEZ, A. G. **Differentiation of tea (*Camellia sinensis*) varieties and their geographical origin according to their metal content.** *J. Agric. Food Chem*, 49, p.4775–4779, 2001.
- GINÉ, M. F. **Espectrometria de Emissão Atômica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-AES).** Centro de Energia Nuclear na Agricultura - CENA, USP, Piracicaba-SP, 149p., 1999.

HAIR, J. E., BLACK, W. C., BABIM, B. J., ANDERSON, R. E., THATAM, R. **Análise Multivariada de Dados**. Editora Bookmam, 6ª edição. 688 p., 2009.

HÖSKULDSSON, A. **PLS Regression Methods**. *Journal of Chemometrics*, v. 2, n. 1, p.211-228, 1988.

JESZKA-SKOWRON, M.; KRWCZYAK, M.; ZGOLA-GRZESKOWIAK, A. **Determination of antioxidant activity, rutin, quercetin, phenolic acids and trace elements in tea infusions: Influence of citric acid addition on extraction of metals**. *Journal of Food Composition and Analysis*, 40, p.70–77, 2015.

MIDIO, A. F.; MARTINS, D. I. **Agentes tóxicos contaminantes indiretos de alimentos**. In: TOXICOLOGIA de alimentos. São Paulo: Varela, Cap. 4, p.163-252. 2000.

MILANI, R. F.; MORGANO, M. A.; CADORE, S. **Trace elements in Camellia sinensis marketed in southeastern Brazil: Extraction from tea leaves to beverages and dietary exposure**. *LWT – Food Science and Technology*. Vol. 68 p. 491-498. 2016.

MOITA NETO, J. M.; MOITA, G. C. **Uma introdução à análise exploratória de dados multivariados**. *Química Nova*, v. 21, n. 4, p.467-468, 1998.

PETRY, Cristiane Franchi. **Determinação de elementos traço em amostras ambientais por ICP-OES**. Dissertação de mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2005.

POHL, P.; SZYMCZYCHA-MADEJA, A.; STELMACH, E.; WELNA, M. **Multivariate data reduction and discrimination of black and green teas due to the physical fractionation pattern of selected metals determined in their infusions**. *Talanta*, 160, p.314-324, 2016.

RICCI, A.; PARPINELLO, G. P.; PALMA, A.S.; TESLIĆ, N.; BRILLI, C.; PIZZI, A.; VERSARI, A. **Analytical profiling of food-grade extracts from grape (*Vitisvinifera* sp.) seeds and skins, green tea (*Camellia sinensis*) leaves and Limousin oak (*Quercusrobur*) heartwood using MALDI-TOF-MS, ICP-MS and spectrophotometric methods**. *Journal of Food Composition and Analysis*, 59, p.95-104, 2017.

RUIZ-PEREZ, D.; NARASIMAHN, G. **So you think you can PLS-DA?** bioRxiv, pré-impressão, Bioinformatics; p.1-8, 2018.

SARTORIO, S. D. **Aplicações de técnicas de análise multivariada em experimentos agropecuários usando o software R**. Dissertação de mestrado apresentada à Universidade de São Paulo. Piracicaba, 2008

SENGER, A. E. V.; SCHWANKE, C. H. A.; GOTTIEB, M. G. V. **Chá verde (*Camellia sinensis*) e suas propriedades funcionais nas doenças crônicas não transmissíveis**. *Scientia Medica*. Porto Alegre, v. 20, n. 4, p. 292-300, 2010.

SERAPINAS, P., VENSKUTONIS, P. R., ANINKEVICIUS, V., EZERINSKIS, Z., GALDIKAS, A., JUZIKIEME. **Step by step approach to multi-element data analysis in testing the provenance of wine**. *Food Chemistry*, 107, p.1652-1660. 2008.

SILVA, B. C. da; SILVA, F.; MICHELIN, D. C. **Avaliação da qualidade de amostras de *Camellia Sinensis* (L.) Kuntze (Theaceae) comercializadas no município de Araras – SP.** Rev. Ciênc Farm Básica Apl. Vol 34 (2), p. 245-250, 2013.

SKOOG, D. A.; WEST, M.D.; HOLLER, F.J.; CROUCH, S.R. **Fundamentos de Química Analítica**, 8ª edição, Ed. Pioneira Thomson Learning, São Paulo, 2009.

SOUZA, L. M. de. **Controle de qualidade de óleos de linhaça e ginkgo biloba usando espectrometria no infravermelho médio e ferramentas quimiométricas.** 2018. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2018.

TREVIZAN, L. C.; NÓBREGA, J. A. **ICP-OES with axially viewed configuration: an overview of applications.** Journal of the Brazilian Chemical Society, v.18, n.4, p.678-690, 2007.

WEHRENS, R. **Chemometrics with R: Multivariate Data Analysis in the Natural Sciences and Life Sciences.** Berlin: Springer, 2011.

CAPÍTULO 2

INFLUÊNCIA DA IDADE, HABITAT E TÉCNICA DE EXTRAÇÃO DO ÓLEO ESSENCIAL DE *Psidium myrtoides* O. Berg

Alline Laiane Borges Dias

Mestre em Agroquímica, Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Goiano
Campus Rio Verde
Rio Verde, GO, Brasil

Cassia Cristina Fernandes

Professora e Pesquisadora do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Goiano
Campus Rio Verde
Rio Verde, GO, Brasil

Mayker Lazaro Dantas Miranda

Professor e Pesquisador do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Triângulo Mineiro, Campus Uberlândia Centro
Uberlândia, MG, Brasil

RESUMO: A composição química dos óleos essenciais pode sofrer variação devido a fatores externos e internos, bem como pela aplicação de diferentes técnicas de extração destes óleos. O objetivo deste trabalho foi avaliar o teor e a variação química dos óleos essenciais das folhas jovens e adultas de *Psidium myrtoides* O. Berg. As folhas foram coletadas em diferentes localidades e banho ultrassônico foi combinado com a hidrodestilação, visando a obtenção de maior rendimento, qualidade e número de compostos de interesse biológico no óleo essencial extraído. O tempo de hidrodestilação em aparelho de Clevenger foi de 3 horas, exceto para amostra (3) que teve a hidrodestilação combinada com banho ultrassônico em menor tempo de

extração. Após a extração, o óleo essencial foi analisado por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG-EM). O teor de óleo essencial das folhas jovens foi o maior em comparação as outras amostras analisadas - 0,53%. Observou-se que a amostra submetida ao banho ultrassônico e hidrodestilação exibiu maior o número de compostos - 38 no total. Os compostos majoritários deste estudo foram o eugenol, α -ylangeno, *trans*- β -cariofileno e isobazzaneno. O eugenol não foi reportado em nenhum dos estudos anteriores relacionados ao óleo essencial de *P. myrtoides*. Este estudo contribuiu para melhor seleção dos compostos de interesse, já que os mesmos sofrem variação química e consequentemente podem influenciar na eficácia da atividade biológica que este óleo possa possuir.

PALAVRAS-CHAVE: *Psidium myrtoides*; óleo essencial; variação química; eugenol.

ABSTRACT: Chemical composition of essential oils may vary, not only due to external and internal factors, but also because of different extraction techniques applied to them. This study aimed at evaluating contents and chemical variation of essential oils from *Psidium myrtoides* O. Berg. young and adult leaves which were collected in different areas. An ultrasonic bath was combined with hydrodistillation in order to reach high yield, quality and number of compounds of biological interest in essential oils under investigation. Hydrodistillation was carried out by a Clevenger apparatus for 3 hours, except in sample (3), which was submitted to hydrodistillation combined with the ultrasonic bath for less extraction time.

After extraction, the essential oil was analyzed by Gas Chromatography coupled with Mass Spectrometry (GC-MS). Young leaves exhibited higher content of essential oil than the ones of the other samples under analysis – 0.53%. The sample submitted to the ultrasonic bath and hydrodistillation had the largest number of compounds, which totaled 38. Major compounds found by this study were eugenol, α -ylangene, *trans*- β -caryophyllene and isobazzanene. Eugenol had not been reported by any previous study of essential oil from *P. myrtoides*. This study has contributed to better select compounds of interest, since they undergo chemical variation and, consequently, may influence efficacy of the biological activity that the oil may have.

KEYWORDS: *Psidium myrtoides*; essential oil; chemical variation; eugenol.

INTRODUÇÃO

O conhecimento sobre a variação química dos compostos presentes nos óleos essenciais direciona a utilização da planta. Fatores fisiológicos e ambientais, como composição do solo, clima, órgão vegetal, idade, sazonalidade e entre outros, podem afetar a qualidade e quantidade dos óleos essenciais produzidos pelas plantas (De SOUZA et al., 2017).

Além das particularidades descritas acima, outros fatores determinam as propriedades biológicas como a diversidade de constituintes presentes no óleo essencial. Esta bioatividade pode estar relacionada a compostos majoritários específicos ou estar relacionada ao sinergismo de vários compostos presentes na amostra (RAUT E KARUPPAYIL, 2014).

Ao analisar o número baixo de produtos fabricados com óleos essenciais mesmo estes sendo muito eficientes, Pavela e Benelli (2016) citam que um dos problemas enfrentados é a falta de qualidade e principalmente a quantidade, ou seja, o rendimento de óleo a cada processo de extração. Diante disto, investimentos têm sido realizados recentemente através do emprego de novas tecnologias, visando à eficiência, qualidade, redução no tempo de extração e um maior rendimento deste tipo de produto natural.

Portanto, considerando que os estudos com a espécie *Psidium myrtoides* O. Berg apresentou em estudos anteriores propriedades biológicas promissoras, este trabalho teve como objetivo avaliar o teor e a variação química das folhas jovens, adultas coletadas em diferentes localidades e uma técnica de extração combinada com a hidrodestilação. Com esta combinação de fatores, buscou-se obter um melhor rendimento, qualidade e maior número de compostos de interesse biológico.

MATERIAIS E MÉTODOS

Material vegetal e extração do óleo essencial

As folhas de *Psidium myrtoides* O. Berg foram coletadas nos meses conforme a

Tabela 1, entre o horário das 07 e 08 horas. A espécie foi identificada pelos botânicos Luzia Francisca e Marcos Sobral. A excisata sob o registro HJ998 foi depositado no herbário Jataiense Professor Germano Guarim Neto e outro exemplar (10041) foi depositado no herbário do Instituto Federal Goiano – campus Rio Verde.

Amostras	Mês da coleta	Local da coleta	Coordenadas geográficas
1	Março/18	Instituto Federal goiano - campus Rio Verde	Latitude 16° 06'
2			Longitude oeste 51° 17'
3	Maio/18	Universidade de Rio Verde (Unirv)	Latitude (S) 17° 48'
4			Longitude 50° 55'

(1) Folhas jovens; (2) Folhas adultas; (3) Folhas submetidas a banho ultrassônico; (4) Folhas coletadas na Unirv.

TABELA 1 – Informações sobre o local e mês de coleta das amostras de *Psidium myrtoides* O. Berg.

As amostras 1 (folhas jovens) e 2 (folhas adultas) foram coletadas conforme proposto por LI et al. (2013), as folhas mais próximas do ápice representa características mais juvenis e as demais são caracterizadas como adultas.

O óleo essencial (OE) das amostras 1,2 e 4 foi obtido através de hidrodestilação pelo período de 3 horas em aparelho de Clevenger. A amostra 3 foi submetida ao banho ultrassônico por 40 minutos, após este período a amostra também foi submetida a hidrodestilação com duração de 1 hora de extração. Foram utilizadas 100 g em triplicata para cada amostra.

Após a hidrodestilação, o OE foi extraído da fase aquosa com diclorometano, 30 mL com três repetições, em seguida foi adicionado sulfato de sódio anidro PA (Na_2SO_4). O solvente foi removido por evaporação a temperatura ambiente. Os óleos essenciais das amostras foram armazenados a -4 °C até o momento da análise química dos compostos.

Teor do óleo essencial

O rendimento do óleo essencial das amostras 1, 2, 3 e 4 foi calculado através da fórmula $T\% = \text{Massa do óleo (g)} / \text{massa das folhas (in natura)} * 100$. Os dados obtidos foram submetidos à análise de variância, utilizando o Teste F, e as médias comparadas a 5% de probabilidade pelo teste de Tukey ($p < 0,05$). Para as análises estatísticas dos dados empregou-se o software estatístico SISVAR versão 5.6.

Composição química do óleo essencial de *Psidium myrtoides* O. Berg

As análises da composição química do óleo essencial das amostras 1, 2, 3 e 4 de *P.*

myrtooides foram realizadas por cromatografia a gás acoplado ao espectrômetro de massas sequencial (CG-EM), equipado com injetor automático CombiPAL (AOC-5000, Shimadzu), uma coluna Restek Rtx-5ms (30 m x 0.25 mm x 0.25 µm) foi utilizada com as seguintes características operacionais: temperatura inicial foi mantida a 60 °C por 3,0 min, seguido de um acréscimo de 3 °C/min até atingir 200 °C e posteriormente foi programada para um aumento de temperatura de 15°C/min até 280°C, permanecendo nessa temperatura por mais 1,0 min. As análises foram realizadas utilizando o gás (He) como carreador.

A identificação dos componentes foi realizada por comparação dos seus índices de retenção (IR) utilizando uma solução padrão de *n*-alcanos (C₈-C₃₁) e por comparação dos espectros de massas do banco de dados da biblioteca do NIST/EPA/NHI e de literatura (ADAMS, 2007).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os dados obtidos revelaram que amostra 1 (folhas jovens) de *Psidium myrtooides* apresentou o maior teor do óleo essencial, 0,53% (Tabela 2) e apresentou diferença significativa em relação as demais amostras estudadas, inclusive comparada as folhas adultas com 0,39% de OE. Segundo LI et al. (2016) a qualidade e o rendimento do óleo essencial são influenciados pelo habitat, idade da planta, folhas jovens, folhas maduras, sendo assim importante a investigação desta variação para utilização racional do material vegetal.

Amostras	Teor de óleo essencial (%)
1	0,53 a
2	0,39 b
3	0,32 b
4	0,30 b

Médias seguidas pela mesma letra na coluna não diferem entre si pelo teste de Tukey ($P > 0,05$). (1) Folhas jovens; (2) Folhas adultas; (3) Folhas submetidas a banho ultrassônico; (4) Folhas coletadas na Unirv.

TABELA 2 – Valores médios do teor de óleo essencial (%) de *Psidium myrtooides*

A composição química do OE de *Psidium myrtooides* variou qualitativamente e quantitativamente (Tabela 3). Em estudos anteriores o α -copaeno, *trans*- β -cariofileno, α -humuleno, óxido de cariofileno, α -bisabolol, α -ylangeno e *cis*-prenil-limoneno foram considerados compostos majoritários. Neste estudo os compostos majoritários que se relacionam com a composição observada anteriormente, foram o *trans*- β -cariofileno e o α -ylangeno, este não foi observado na amostra 4 (folhas da UNIRV).

Compostos	IR _{exp}	IR _{lit}	%AR			
			1	2	3	4
Triciclono	921	921	1,5	0,8	0,7	1,7
Sabineno	963	969	-	-	0,1	0,1
Limoneno	1017	1024	0,1	-	0,1	-
Eugenol	1362	1362	-	-	-	8,7
α-Ylangeno	1363	1373	8,4	10	8,8	-
Sibireno	1396	1400	0,2	-	-	-
α -Funebreno	1401	1402	0,4	0,4	0,2	0,4
α -Cedreno	1402	1410	-	-	0,3	-
β -Ylangeno	1415	1419	-	-	-	0,2
<i>trans</i>-β-Cariofileno	1418	1417	34,9	34,9	32	28,1
<i>trans</i> - α -Bergamoteno	1422	1432	1,1	1,2	0,9	1,2
β -Gurjuneno	1425	1431	0,9	1,2	1	-
Isobazzanene	1440	1436	18,9	16,8	16,1	22,3
<i>epi</i> - β -Santaleno	1447	1445	1,5	1,7	1,4	2
α -Humuleno	1451	1452	-	-	0,1	0,1
α -Acoradieno	1453	1464	-	-	0,2	-
Amorpha-4,11-dieno	1456	1449	-	-	0,1	-
Allo-aromadendreno	1463	1460	1,2	1,3	1,2	1,4
4,5-di- <i>epi</i> -Aristolocheno	1473	1471	1,1	1,4	1,3	2,1
γ -Gurjuneno	1481	1475	1,4	1,5	1,5	1,9
α -Amorpheno	1487	1483	0,4	0,5	0,5	0,6
β -Selineno	1489	1489	-	-	0,3	-
β -Bisaboleno	1496	1505	1,1	0,9	1	0,5
γ -Amorpheno	1500	1495	0,4	0,6	0,5	0,7
Viridifloreno	1506	1496	1	0,8	0,8	1,3
β -Himachaleno	1510	1500	5,5	4,9	4,5	6
β -Bazzaneno	1518	1519	-	-	0,2	-
δ -Amorpheno	1521	1511	2	1,8	1,4	2,2
δ -Cadineno	1524	1522	0,2	-	-	0,2
7- <i>epi</i> - α -Selineno	1525	1520	-	-	0,1	-
<i>trans</i> -Cadina-1,4-dieno	1528	1533	1,8	1,1	2,1	1,8
Dauca-4(11),8-dieno	1539	1530	-	-	0,2	0,2
Selina-3,7(11)-dieno	1543	1545	4,4	2,5	3	-
<i>trans</i> -Nerolidol	1564	1561	-	-	0,1	-

Espatuleno	1570	1577	3,2	6	6,1	3,5
Óxido de cariofileno	1586	1582	0,1	-	2,9	0,1
Globulol	1590	1590	0,6	2,9	0,6	0,6
Junenol	1615	1618	1	2	2,2	1,4
10- <i>epi</i> - γ -Eudesmol	1619	1622	-	0,7	1	0,5
<i>cis</i> -Cadin-4-en-7-ol	1633	1635	0,9	0,7	0,7	1,1
β -Acorenol	1637	1636	-	-	0,1	-
Hinesol	1641	1640	0,7	0,6	0,6	0,7
α -Bisabolol	1683	1685	-	-	-	1,2
Monoterpenos hidrocarbonados			1,6	0,8	0,9	1,8
Monoterpenos oxigenados			-	-	-	-
Sesquiterpenos hidrocarbonados			86,8	83,5	79,7	73,2
Sesquiterpenos oxigenados			6,5	12,9	14,3	9,1
Compostos fenólicos			-	-	-	8,7
Total			94,9	97,2	94,9	92,8

IR_{exp}: Índice de retenção determinado em relação aos *n*-alcanos (C₈-C₂₀) utilizando coluna capilar OPTIMA-5 (30m x 0.25mm; 0.250 μ m); **IR_{lit}**: Índice de retenção da literatura (Adams, 2007); **AR%**: Área relativa.

TABELA 3 – Composição química das folhas de *P. myrtiloides* submetidas as diferentes coletas e método de extração.

Os cromatogramas que evidenciam a composição química do óleo essencial das folhas jovens (1), folhas adultas (2), folhas submetidas ao banho ultrassônico (3), folhas coletadas na UNIV (4) estão demonstrados na Figura 1, 2, 3 e 4, respectivamente.

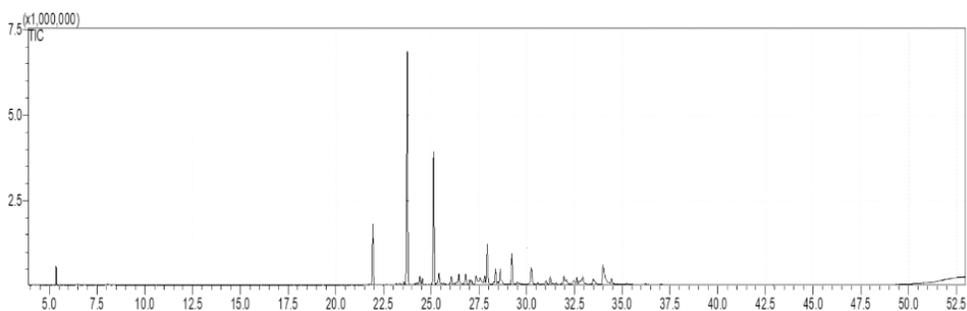


Figura 1 – Cromatograma do óleo essencial extraído das folhas jovens de *Psidium myrtiloides* O. Berg

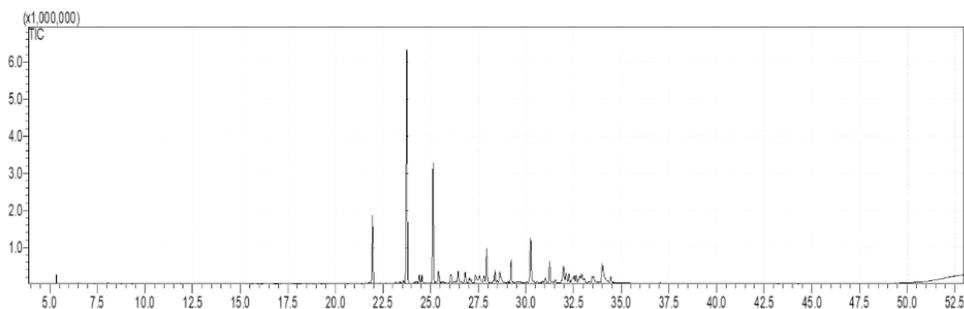


Figura 2 - Cromatograma do óleo essencial extraído das folhas adultas de *Psidium myrtiloides* O. Berg

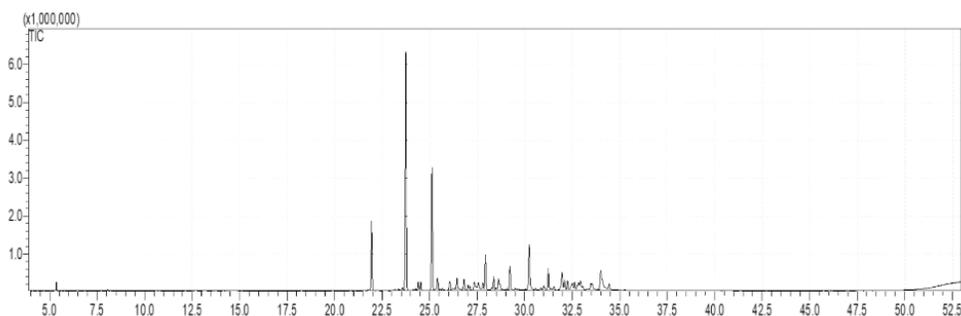


Figura 3 - Cromatograma do óleo essencial extraído das folhas de *Psidium myrtiloides* O. Berg utilizando o banho ultrassônico combinado com a hidroddestilação

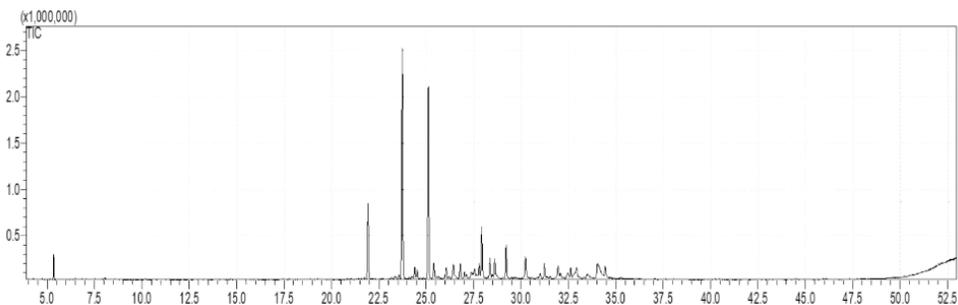


Figura 4 - Cromatograma do óleo essencial extraído das folhas de *Psidium myrtiloides* O. Berg coletadas na UNIRV

As estruturas químicas dos principais componentes identificados nos óleos essenciais das amostras 1, 2, 3 e 4 estão ilustrados na Figura 5.

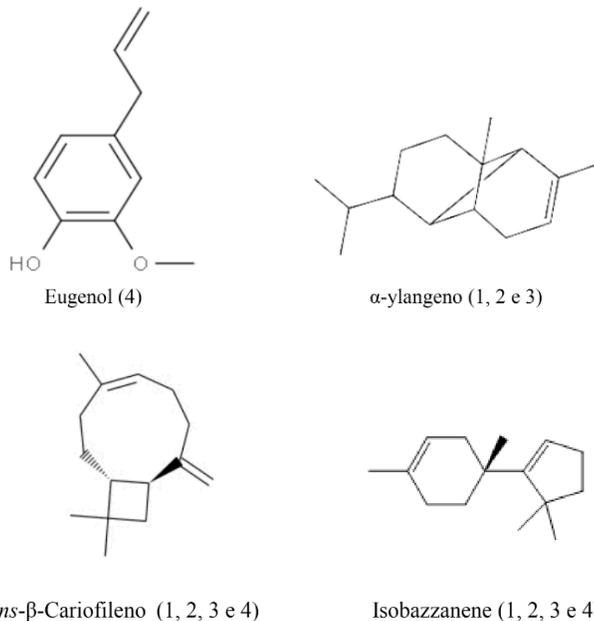


Figura 5 – Estrutura química dos compostos majoritários presentes nas amostras (1) Folhas jovens, (2) Folhas adultas, (3) Folhas submetidas a banho ultrassônico, (4) Folhas UNIRV

O isobazzanene e o eugenol também foram considerados compostos majoritários. O eugenol foi detectado somente na amostra 4 com área relativa de 8,7%. A amostra 3 que utilizou o banho ultrassônico combinado com a hidrodestilação por um período de 1 hora obteve o maior número de compostos identificados neste trabalho, 38 no total. Apesar de não ter obtido o maior teor de OE, esta técnica diminuiu o tempo de hidrodestilação, conseqüentemente o consumo de energia e garantiu que o OE não sofresse reações de oxidação e hidrólise. Estas reações podem ocorrer com o óleo essencial ao ser exposto a longos períodos com altas temperaturas, conforme relatado por EL ASBAHANI et al. (2015).

Atividade antifúngica, antioxidante, antimicrobiana e outras atividades biológicas podem variar em relação a variação da composição química sofrida pela espécie (EBRAHIMI et al., 2008). Os sesquiterpenos hidrocarbonados e sesquiterpenos oxigenados foram os mais representativos em todas as amostras. Os monoterpenos hidrocarbonados apresentaram menor quantidade, já os monoterpenos oxigenados não foram observados.

SOUSA et al. (2015) atribuiu a alta atividade contra bactérias gram-negativas anaeróbicas (*Prevotella nigrescens* e *Porphyromonas gingivalis*) aos sesquiterpenos hidrocarbonados, observou-se também que os compostos pertencentes aos sesquiterpenos oxigenados são promissores como agentes antimicrobianos. KHORSHIDIAN et al. (2018) enfatizam que vários óleos essenciais podem ser utilizados como agentes antimicrobianos

naturais. A maior atividade antimicrobiana é atribuída aos compostos fenólicos, dentre eles o eugenol.

O Eugenol não foi encontrado nas amostras estudadas anteriormente de *Psidium myrtoides* O. Berg, somente na amostra 4. Ele é muito utilizado em produtos farmacêuticos, cosméticos, alimentos e embalagens ativas com propriedades antioxidantes (CHATTERJEE e BHATTACHARJEE, 2013; GOÑI et al., 2016; GUAN et al., 2016; WORANUCH E YOKSAN, 2013).

Muitos estudos *in vitro* e *in vivo* também relataram sobre o potencial anti-inflamatório, antioxidante, anticancerígeno, antinociceptivo e antidiabético do limoneno, composto pertencente aos monoterpenos hidrocarbonados (Tabela 3) (KUMMER et al., 2013; AHMAD E BEG, 2013; ZHANG et al., 2014; KAIMOTO et al., 2016; PANASKAR et al., 2013).

CONCLUSÃO

Os dados obtidos neste trabalho revelaram que o óleo essencial de *Psidium myrtoides* O. Berg também sofre influência quantitativa e qualitativa em seus compostos em relação à idade, habitat e técnica de extração. As folhas jovens apresentaram o maior teor do óleo essencial de *P. myrtoides*, 0,53%. O eugenol, composto majoritário do óleo essencial obtido das folhas coletadas na Universidade de Rio Verde (amostra 4) não havia sido relatado em nenhum outro trabalho relacionado à espécie em estudo. O *trans*- β -cariofileno, isobazzanene e o α -ylangeno foram identificados como compostos majoritários em todas as amostras, exceto o α -ylangeno presente somente nas amostras 1, 2 e 3. A técnica combinada com a hidrodestilação foi promissora em relação a quantidade de compostos extraídos, 38 no total, além disso, o tempo de extração e o consumo de energia foram reduzidos em relação as outras amostras trabalhadas, evitando que o OE sofresse oxidação e hidrólise. Portanto, é necessário avaliar a variação química de *Psidium myrtoides* O. Berg, pois a mesma apresenta diversos compostos relacionados à atividades biológicas. Este estudo contribui para melhor seleção dos compostos de interesse.

REFERÊNCIAS

AHMAD, S.; BEG, Z. H. Hypolipidemic and antioxidant activities of thymoquinone and limonene in atherogenic suspension fed rats. **Food chemistry**, v. 138, n. 2-3, p. 1116-1124, 2013.

CHATTERJEE, D.; BHATTACHARJEE, P. Comparative evaluation of the antioxidant efficacy of encapsulated and un-encapsulated eugenol-rich clove extracts in soybean oil: shelf-life and frying stability of soybean oil. **Journal of Food Engineering**, v. 117, n. 4, p. 545-550, 2013.

DE SOUZA, T. D. S.; et al. Essential oil of *Psidium guajava*: Influence of genotypes and environment. **Scientia horticultrae**, v. 216, n. 38-44, 2017.

EBRAHIMI, S. N.; et al. Essential oil composition and antibacterial activity of *Thymus caramanicus* at different phenological stages. **Food chemistry**, v. 110, n. 4, p. 927-931, 2008.

EL ASBAHANI, A.; et al. Essential oils: from extraction to encapsulation. **International journal of pharmaceuticals**, v. 483, n. 1-2, p. 220-243, 2015.

GOÑI, M. L.; et al. Eugenol-loaded LLDPE films with antioxidant activity by supercritical carbon dioxide impregnation. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 111, p. 28-35, 2016.

GUAN, Y.; et al. Eugenol improves physical and chemical stabilities of nanoemulsions loaded with β -carotene. **Food chemistry**, v. 194, p. 787-796, 2016.

KAIMOTO, T.; et al. Involvement of transient receptor potential A1 channel in algescic and analgesic actions of the organic compound limonene. *European Journal of Pain*, v. 20, n. 7, p. 1155-1165, 2016.

KHORSHIDIAN, N.; et al. Potential application of essential oils as antimicrobial preservatives in cheese. **Innovative Food Science & Emerging Technologies**, v. 45, p. 62-72, 2018.

KUMMER, R.; et al. Evaluation of anti-inflammatory activity of *Citrus latifolia* Tanaka essential oil and limonene in experimental mouse models. **Evidence-Based Complementary and Alternative Medicine**, 2013.

LI, Y. Q.; et al. Variations in essential oil yields and compositions of *Cinnamomum cassia* leaves at different developmental stages. **Industrial crops and products**, v. 47, p. 92-101, 2013.

LI, Y.; et al. Quality evaluation for essential oil of *Cinnamomum verum* leaves at different growth stages based on GC-MS, FTIR and microscopy. **Food analytical methods**, v. 9, n. 1, p. 202-212, 2016.

PANASKAR, S. N.; et al. A egle marmelos C orrea leaf extract prevents secondary complications in streptozotocin-induced diabetic rats and demonstration of limonene as a potent antiglycating agent. **Journal of Pharmacy and Pharmacology**, v. 65, n. 6, p. 884-894, 2013.

PAVELA, R.; BENELLI, G. Essential oils as ecofriendly biopesticides? Challenges and constraints. **Trends in plant Science**, v. 21, n. 12, p. 1000-1007, 2016.

RAUT, J. S.; KARUPPAYIL, S. M. A status review on the medicinal properties of essential oils. **Industrial Crops and Products**, v. 62, p. 250-264, 2014.

SOUSA, R. M. F.; et al. Chemical composition, cytotoxic, and antibacterial activity of the essential oil from *Eugenia calycina* Cambess. leaves against oral bacteria. **Industrial Crops and Products**, v. 65, p. 71-78, 2015.

WORANUCH, S.; YOKSAN, R. Eugenol-loaded chitosan nanoparticles: II. Application in bio-based plastics for active packaging. **Carbohydrate polymers**, v. 96, n. 2, p. 586-592, 2013.

ZHANG, X. Z.; et al. Synergistic inhibitory effect of berberine and d-limonene on human gastric carcinoma cell line MGC803. **Journal of medicinal food**, v. 17, n. 9, p. 955-962, 2014.

EXTRAÇÃO DO ÓLEO ESSENCIAL DA CANELA EM CASCA EM SISTEMAS AQUOSOS E ORGÂNICOS VISANDO A OBTENÇÃO DE CINAMALDEÍDO

Data de submissão: 08/10/2020

Adriana da Veiga Torres

Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Fluminense, Laboratório de Análises Químicas e Agroambientais - LAQUA Itaperuna - Rio de Janeiro
<http://lattes.cnpq.br/3845192120485761>

Juliana Baptista Simões

Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Fluminense, Laboratório de Análises Químicas e Agroambientais - LAQUA Itaperuna - Rio de Janeiro
<http://lattes.cnpq.br/6856049915466856>

RESUMO: A canela é uma das especiarias mais conhecidas do mundo. Seu nome científico *cinnamomum* significa “madeira doce”. Conhecida desde 2.500 anos a.C. pelos chineses, possuía mais valor do que o ouro e era utilizada como aromatizantes e perfumes, devido a presença de compostos voláteis. Os compostos voláteis são produtos do metabolismo secundário da planta, conhecidos como óleos essenciais. Os óleos essenciais são misturas complexas, destacando-se a presença de terpenos e fenilpropanóides. O óleo essencial da canela, pode ser extraído das folhas e/ou cascas, sendo a parte interna da casca a mais popular e comercializada com apelo as propriedades terapêuticas do óleo essencial, principalmente devido a presença do cinamaldeído, que possui atividades antimicrobianas e anti-inflamatórias

comprovadas. A composição química do óleo essencial varia de acordo com o método de extração adotado, neste sentido o objetivo, deste trabalho, é estudar a influência do método de extração na composição do óleo essencial das cascas de canela, visando obter o maior teor do seu composto majoritário, o *E*-cinamaldeído. Os métodos de extração estudados foram: destilação por arraste a vapor, hidrodestilação e extração em Soxhlet com solventes orgânicos. Para os métodos de arraste a vapor e hidrodestilação foi avaliado os intervalos de extração de 1h à 2,5h. Na extração com solventes orgânicos foram avaliados os solventes: hexano, diclorometano e acetato de etila. Os óleos obtidos foram analisados por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas, realizando-se a identificação dos sinais por comparação de espectros de massa e a quantificação por integração. O composto majoritário em todas as amostras de óleo essencial foi o *E*-cinamaldeído, possuindo um teor acima de 70%. O método de arraste a vapor no intervalo de 1,5h de extração foi o método em que se obteve o maior teor de *E*-cinamaldeído (91,34%). Os rendimentos de extração variaram de 0,4% a 2,5%.

PALAVRAS-CHAVE: Canela, óleo essencial, cinamaldeído, produtos naturais, rendimento.

EXTRACTION OF CINNAMON BARK ESSENTIAL OIL IN AQUEOUS AND ORGANIC SYSTEMS AIMING TO OBTAIN CINNAMALDEHYDE ADRIANA DA VEIGA TORRES

ABSTRACT: Cinnamon is one of the best known spices in the world. Its scientific name

cinnamomum means “sweet wood”. Known since 2,500 years BC by the Chinese, it had more value than gold and was used as flavorings and perfumes due to the presence of volatile compounds. Volatile compounds are products of the plant’s secondary metabolism, known as essential oils. Essential oils are complex mixtures, highlighting the presence of terpenes and phenylpropanoids. The essential oil of cinnamon can be extracted from leaves and barks, the inner part of the bark being the most popular and commercialized with appeal the therapeutic properties of essential oil, mainly due to the presence of *E*-cinnamaldehyde, which has antimicrobial and anti-proven inflammatory cells. The chemical composition of the essential oil varies according to the extraction method adopted. In this sense, the objective of this work is to study the influence of the extraction method on the composition of the essential oil of cinnamon barks, in order to obtain the highest content of its compound. majority, cinnamaldehyde. The extraction methods studied were: steam distillation, hydrodistillation and Soxhlet extraction with organic solvents. For steam dragging and hydrodistillation methods, extraction intervals from 1h to 2.5h were evaluated. In the extraction with organic solvents, the solvents were evaluated: hexane, dichloromethane and ethyl acetate. The obtained oils were analyzed by gas chromatography coupled with mass spectrometry, identifying the signals by comparing mass spectra and quantifying by integration. The major compound in all essential oil samples was *E*-cinnamaldehyde, having a content above 70%. The method of steam dragging in the interval of 1.5h of extraction was the method in which the highest *E*-cinnamaldehyde content was obtained (91.34%). Extraction yields ranged from 0.4% to 2.5%.

KEYWORDS: Cinnamon, essential oil, cinnamaldehyde, natural products, yield.

1 | INTRODUÇÃO

A canela é uma das especiarias mais conhecidas do mundo, sua utilização remota de 2.500 anos a.C. pelos chineses. Seu nome científico *cinnamomum* possui origem da Indonésia e significa “madeira doce”. Desde a antiguidade era considerada uma mercadoria preciosa, os egípcios, por exemplo, a empregavam no embalsamento, junto com outros condimentos. No período das grandes navegações os portugueses chegaram ao Ceilão, atual Sri Lanka, onde a canela era produzida em abundância. No século XVII, os espanhóis começaram a comercializar a canela e espalharam seu cultivo pelo mundo (Negraes, 2003).

A canela pertence ao gênero *Cinnamomum* sp. e à família Lauraceae, existindo aproximadamente 250 espécies de ocorrência natural das regiões tropicais e subtropicais da China, Índia e Austrália (Jayaprakasha et al., 2003). As espécies do gênero se destacam por possuírem óleos aromáticos ou óleos essenciais. Os óleos essenciais podem ser encontrados nas folhas e cascas das espécies. Para canela (*Cinnamomum* sp.) a parte mais utilizada é a parte interna do tronco, a casca seca, proveniente do caule principal e de ramificações deste (Brasil, 2010).

A canela-do-ceilão (*Cinnamomum verum* J. Presl syn. *Cinnamomum zeylanicum* Blume), espécie de estudo deste trabalho, possui em sua casca seca, no mínimo, 1,2% de óleo essencial, contendo, no mínimo, 60,0% de *E*-cinamaldeído. O óleo desta espécie possui características organolépticas marcantes como aroma característico e sabor picante

e adocicado (Brasil, 2010).

Os óleos essenciais são produtos do metabolismo secundário das plantas e são caracterizados pelo aroma devido a presença de compostos voláteis em sua composição. São misturas naturais e complexas destacando-se a presença de terpenos e fenilpropanóides, dentre outras substâncias voláteis, que são lipofílicas, de baixo peso molecular e geralmente líquidas (Gonçalves et al., 2003). Na natureza os óleos essenciais desenvolvem um papel importante nas plantas agindo como agentes antibacterianos, antivirais, antifúngicos e inseticidas. Eles ainda podem atuar como semioquímicos, como na atração de insetos para favorecer a dispersão de pólen e sementes (Bakkalli et al., 2008).

Segundo Cassel et al., 2009, dependendo do método de extração utilizado, a composição química do óleo das cascas de canela pode variar significativamente. Um campo importante de aplicação dos óleos essenciais é quando é possível extrair o óleo em quantidade suficiente para serem utilizados em sínteses químicas ou como novos materiais, o que é possível para o óleo das cascas de canela (Serafini et al., 2002).

Os constituintes químicos mais importantes do óleo essencial da casca da canela são o *E*-cinamaldeído (1), ácido cinâmico (2) e *E*-eugenol (3) (Figura 1) (Jayaprakasha, et al., 2003). Sendo o cinamaldeído o componente majoritário presente no óleo e seu teor varia mais comumente entre 60-75%. (Lee & Balick, 2005). Entretanto, alguns autores chegam a relatar o teor de 97,7% na composição do óleo essencial das cascas de canela (Singh, et al., 2007).

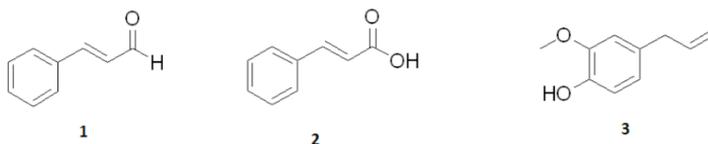


Figura 01 - Estruturas químicas dos principais compostos presentes no óleo essencial das cascas da canela (*C. verum*).

O *E*-cinamaldeído é um composto de interesse químico pois as principais atividades biológicas descritas para óleo essencial da canela em casca é atribuída a ele (Bakkalli et al., 2008). Nesse sentido, o presente artigo tem o objetivo de estudar diferentes metodologias de extração do óleo essencial da canela a partir de sua casca, visando o melhor rendimento de extração e o método que possibilite o maior teor de *E*-cinamaldeído.

2 | METODOLOGIA

2.1 Generalidades

Os parâmetros estudados foram: o tipo de método de extração (em meio aquoso ou

orgânico), intervalo de tempo das extrações e os solventes orgânicos empregados em cada etapa da obtenção do óleo.

Os métodos de extração empregados foram destilação por arraste a vapor, hidrodestilação e extração por solvente orgânicos utilizando o aparato de Soxhlet. Em todos os métodos de extração foram utilizadas 16 g de canela em casca. O óleo obtido em meio aquoso foi submetido a extração líquido-líquido com hexano (3x de 20 mL), as frações orgânicas foram reunidas e concentradas em evaporador rotativo da marca FISATOM 800. O óleo obtido em solvente orgânico foi concentrado diretamente em evaporador rotativo. Todas as amostras foram armazenadas em frasco âmbar sob refrigeração até serem analisadas por cromatografia gasosa (CG). As massas de óleo essencial obtidas foram medidas em balança analítica da marca Bel modelo M214AIH. As extrações foram realizadas no Laboratório de Química do Instituto Federal de Educação Ciência e Tecnologia Fluminense *Campus Itaperuna-RJ*.

As análises de cromatografia gasosa acoplada ao espectrômetro de massas (CG-EM), foram realizadas em um equipamento SHIMADZU modelo GCMS-QP2010 Ultra. Utilizando-se uma coluna de sílica fundida Restek RTx®-5 MS (30 m x 0,25 mm DI x 0,25µm df). O volume de amostra injetado foi de 1 µL e as condições do método empregado foram: Temperatura inicial de 40°C (2 minutos), temperatura final de 300°C (15 minutos) e taxa de aquecimento igual a 20°C min⁻¹; temperatura do injetor igual a 290°C; temperatura do detector igual a 300°C, e o modo de ionização por impacto de elétrons a 70 eV. O hélio de alta pureza foi utilizado como gás de arraste com fluxo de 1,6 mL min⁻¹. O espectrômetro de massas foi empregado com faixa de m/z = 35-700. As análises de CG-EM foram realizadas no Laboratório de Química Supramolecular e Biomimética do departamento de Química da Universidade Federal de Viçosa (UFV). A identificação dos compostos foi realizada por comparação dos tempos de retenção e espectros de massas. A quantificação foi realizada através da integração da área da curva dos sinais, a soma das áreas de todos os sinais gerados é igual a 100% da composição da amostra.

2.2 Extração por arraste a vapor

No processo de arraste a vapor, a água líquida é adicionada a um gerador de vapor e aquecida na presença de calor, até que entre em ebulição. Então a água na forma de vapor percorre uma tubulação apropriada e passa pela amostra e em seguida pelo condensador (Tongnuanchan e Benjakul, 2014). O vapor de água superaquecido, é condição necessária para romper os vasos do tecido vegetal que armazenam os óleos essenciais, e arrastá-lo como uma mistura óleo-água pelo condensador. Assim, as misturas dos vapores de óleo e água condensam e é possível separar o óleo da fase aquosa por densidade ou extração líquido-líquido (Koketsu et al., 1991). Este método foi empregado variando-se o intervalo de tempo em 1h; 1,5h; 2h e 2,5h.

2.3 Hidrodestilação

Na hidrodestilação, o material contendo o óleo essencial fica em contato direto com a água, ao entrar em ebulição arrasta os componentes voláteis, ao se condensar forma uma mistura heterogênea com duas fases líquidas (Silva, 2011). Este método foi empregado variando-se o intervalo de tempo em 1h;1,5h;2h e 2,5h.

2.4 Extração por solventes orgânicos

O processo de extração por solventes orgânicos consiste, em colocar um solvente orgânico em contato com uma matriz vegetal. Após um intervalo de tempo, suficiente para que ocorra a transferência dos constituintes solúveis presentes na planta, efetua-se a separação da fase sólida e líquida. O óleo é obtido pela evaporação do solvente presente na fase líquida (Steffani, 2003).

Neste método foram empregados os solventes: diclorometano, hexano e acetato de etila, 100 mL em contato direto com a casca de canela, em um sistema Soxhlet. Após o primeiro refluxo marcou-se 1 hora e em seguida as amostras foram recolhidas.

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

As extrações foram realizadas a partir de três metodologias diferentes, para os processos de arraste a vapor e hidrodestilação obteve-se quatro amostras de óleo essencial da canela em casca. Já para o processo de extração por solventes orgânicos obteve-se três amostras a partir de solventes distintos. A Tabela 1 apresenta os códigos utilizados para cada amostra com o respectivo método de extração.

Código	Método
OE – 1a	Arraste a vapor 1,0h
OE – 1,5a	Arraste a vapor 1,5h
OE – 2a	Arraste a vapor 2,0h
OE – 2,5a	Arraste a vapor 2,5h
OE – 1h	Hidrodestilação 1,0h
OE – 1,5h	Hidrodestilação 1,5h
OE – 2h	Hidrodestilação 2,0h
OE – 2,5h	Hidrodestilação 2,5h
OE – hex	Soxhlet com hexano
OE – dcm	Soxhlet com diclorometano
OE – acet	Soxhlet com acetato de etila

Tabela 01 – Códigos dos óleos essenciais obtidos neste trabalho

A Tabela 2 a seguir apresenta os valores de rendimento de cada extração do óleo

essencial da canela em casca. O rendimento de extração foi determinado pela equação:

$$R = \frac{\text{massa de óleo obtida}}{\text{massa inicial da canela}} \times 100$$

Código	Rendimento de extração (%) por intervalo de tempo	Rendimento de extração (%) acumulado
OE – 1a	0,79	0,79
OE – 1,5a	2,08	2,87
OE – 2a	0,50	3,37
OE – 2,5a	0,36	3,37
OE – 1h	1,19	1,19
OE – 1,5h	2,51	3,70
OE – 2h	0,04	3,74
OE – 2,5h	0,38	4,12
OE – hex	0,41	-
OE – dcm	1,41	-
OE – acet	2,28	-

Tabela 02 – Rendimentos dos óleos essenciais das cascas da canela

Nota-se que houve um rendimento superior a 2,0% em cada método testado, para as extrações em meio aquoso (OE – 1,5a e OE – 1,5h) o tempos de extração de 1,5h foi o que proporcionou maior rendimento de obtenção do óleo. A hidrodestilação foi o método que forneceu maior rendimento acumulado de 4,12% durante todo o período de extração. Apesar dos métodos de arraste a vapor e hidrodestilação possuírem o mesmo agente extrator, o vapor de água, observamos uma diferença significativa nos rendimentos de extração. Para as extrações em solvente orgânico o acetato de etila forneceu a maior quantidade de óleo essencial (2,28%). A escolha do método de extração não depende somente da quantidade de óleo obtida no final do processo, mas depende também da facilidade de evaporação e da hidrofobicidade do composto de interesse (Koketsu et al., 1991). De acordo com a literatura, o rendimento de óleo essencial das cascas da canela varia de 0,2 a 2,0% (Guenther, 1950; Purselglove et al., 1981; Koketsu et al., 1997). É possível ainda observar que um acréscimo no tempo de extração não leva a uma maior obtenção do óleo.

Os constituintes químicos dos óleos obtidos forma estudados por CG-EM. Esta técnica analítica permite separar e a elucidar os mais diversos tipos de de misturas, sem utilização de padrões da amostra para a identificação (Rodrigues et al., 2006). A técnica CG-EM é bastante utilizada para analisar as frações apolares de extratos vegetais, pois

estas frações são basicamente compostas por hidrocarbonetos ramificados, ácidos graxos, ésteres e álcoois, que são comumente identificados por esta técnica (Torane et al., 2011).

Os principais constituintes dos óleos essenciais são os terpenos. A maioria dos terpenos são hidrocarbonetos, entretanto eles podem possuir o oxigênio na estrutura formando alcoóis, éteres, aldeídos, cetonas ou ácidos carboxílicos (Linstromberg, 2001).

A Tabela 03 apresenta a composição química dos óleos obtidos da casca da canela.

Compostos	OE-1a	OE-1,5a	OE-2a	OE-2,5a	OE-1h	OE-1,5h	OE-2h	OE-2,5h	OE-hex	OE-dcm	OE-acet
Etilbenzeno	-	0,50	0,22	-	-	-	-	-	-	-	-
<i>E</i> -cinamaldeído	86,52	91,34	90,82	81,04	29,54	65,45	85,96	71,43	86,73	84,15	74,15
α -terpinol	0,81	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Eucaliptol	2,09	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Acetato de <i>E</i> -cinamila	1,52	0,78	-	0,51	-	-	-	-	-	-	-
Cumarina	-	-	1,87	2,46	-	2,58	7,71	-	4,24	7,87	8,06
<i>E</i> - <i>o</i> -metoxi-cinamaldeído	-	-	0,85	1,94	-	2,07	6,33	-	-	2,82	7,95
Benzaldeído	-	-	-	-	8,24	2,50	-	-	-	-	-
Ácido benzôico	-	-	-	-	1,93	-	-	-	-	-	-
Ácido <i>E</i> -cinâmico	-	-	-	-	60,29	25,14	-	-	-	-	-
α -copaeno	-	-	-	-	-	-	-	-	3,39	2,79	3,76
α -muruleno	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2,68
Impurezas	9,06	7,38	6,24	14,05	-	2,22	-	28,57	5,64	2,37	3,50

Tabela 03 – Identificação e quantificação dos constituintes químicos dos óleos essenciais obtidos em porcentagem (%)

Pode-se observar que, para óleos obtidos por arraste a vapor, o teor de *E*-cinamaldeído foi superior a 80% para todas as amostras e a amostra OE- 1,5a com o tempo de extração de 1,5h foi a que apresentou o maior teor de *E*-cinamaldeído em sua composição (91,34%) e foi também aquela que apresentou maior rendimento de extração no período de 1h a 1,5h (Tabela 02, 2,08%) dentre as amostras obtidas por arraste a vapor.

Outros constituintes minoritários foram identificados nas amostras obtidas por arraste a vapor: etilbenzeno, α -terpineol, eucaliptol, acetato de cinamila, cumarina e *E*-*o*-metoxi-cinamaldeído. Esses resultados coincidem com os dados obtidos por Souza et al., (2016) em sua pesquisa que descreve a composição química do óleo essencial da canela em casca pelo método de arraste a vapor, tendo o *E*-cinamaldeído como composto majoritário do óleo (84,52%) seguido pelos compostos *E*-*o*-metoxi-cinamaldeído (8,79%) e acetato de *E*-cinamila (1,44%).

Para as amostras obtidas por hidrodestilação pode-se observar que o teor de

E-cinamaldeído foi superior a 80% apenas na amostra OE-2h com o tempo de extração de 2h (85,96%). A amostra OE-1h apresentou o menor teor de *E*-cinamaldeído em todos os métodos estudados (29,54%), provavelmente, o *E*-cinamaldeído sofreu uma oxidação se transformando em ácido *E*-cinâmico (60,29%). Outros constituintes minoritários foram identificados: ácido benzóico, cumarina, ácido cinâmico e 2-metoxi-cinamaldeído. Andrade et al., (2012) descreve em sua pesquisa, que a extração do óleo essencial da casca da canela em um intervalo de 2,5h apresentou 14 constituintes distintos em sua composição, sendo *E*-cinamaldeído (77,72%), acetato de *E*-cinamila (5,99%) e o

Para a extração com solventes orgânicos podemos observar que o teor de *E*-cinamaldeído foi superior a 70% empregando os diferentes solventes, sendo que a amostra OE-hex forneceu o maior teor de *E*-cinamaldeído (86,73%). A medida que a polaridade do solvente aumentou o teor de *E*-cinamaldeído diminuiu, indicando a lipofilicidade deste composto. Outros constituintes minoritários foram identificados: α -copaeno, cumarina, α -murulene e *E*-*o*-metoxi-cinamaldeído.

4 | CONCLUSÃO

Neste trabalho, o óleo essencial da canela em casca apresentou o *E*-cinamaldeído como composto majoritário em todas amostras e os constituintes minoritários mais comuns foram cumarina, acetato de *E*-cinamila, *E*-*o*-metoxi-cinamaldeído e α -copaeno. A constituição química do óleo essencial e o rendimento de extração variaram de acordo com o método utilizado. O rendimento das extrações variou-se entre 0,4% a 2,5% nos intervalos de tempo estudados. O método de hidrodestilação forneceu o maior rendimento de extração acumulado em 2,5 h. Entretanto a extração por arraste a vapor durante 1,5h foi a que forneceu maior teor de *E*-cinamaldeído 91,34%, com rendimento de extração de 2,08%. Para os solventes orgânicos com tempo de extração de 1h o solvente mais polar forneceu o maior rendimento de extração, porém o teor de *E*-cinamaldeído teve um decréscimo. Assim, concluiu-se que o método de extração por arraste a vapor com tempo de extração de 1,5h é o mais conveniente para obtenção do *E*-cinamaldeído a partir do óleo essencial da canela em casca.

REFERÊNCIAS

Andrade, Milene Aparecida et al. Óleos essenciais de *Cymbopogon nardus*, *Cinnamomum zeylanicum* e *Zingiber officinale*: composição, atividades antioxidante e antibacteriana. *Rev. Ciênc. Agron.*, Fortaleza, v. 43, n. 2, p. 399-408, 2012.

Bakkali, F.; Averbeck, S.; Averbeck, D.; Idaomar, M. **Biological effects of essential oils - a review.** *Food and chemical toxicology*, 46 (2), 446-475, 2008.

Barkman, T. J. **Character coding of secondary chemical variation for use in phylogenetic analyses.** *Biochemical Systematics and Ecology*, 29, 1-20, 2001.

Brasil. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Farmacopéia Brasileira**. Brasília: Anvisa. 5º Ed., v.2, 718-723, 2010.

Cassel, E.; Vargas, R. M. F., Martinez, N.; Lorenzo, D.; Dellacassa, E. **Steam distillation modeling for essential oil extraction process**. *Industrial Crops and Products*, 29, 171-176, 2009.

Gonçalves, L. A.; Barbosa, L.C.A.; Azevedo, A. A.; Casali, V. W. D.; Nascimento, E. A. **Produção e composição do óleo essencial de alfavaquinha (*Ocimum selloi* Benth) em resposta a dois níveis de radiação solar**. *Revis. Bras. Plantas Medic.*, 6, 8-14, 2003.

Guenther, E. **Oil of Cinnamon**. In: *The Essential Oils*. New York: D. Van Nostrand, 4, 213-240, 1950.

Jayaprakasha, G. K.; Rao, L. J. M.; Sakariah, K. K. **Volatile constituents from *Cinnamomum zeylanicum* fruit stalks and their antioxidant activities**. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, n. 51, p. 4344–4348, 2003.

Koketsu, M. ; Gonçalves, S. L. **Óleos essenciais e sua extração por arraste a vapor**. Rio de Janeiro, EMBRAPA- CTAA, p. 24,1991.

Koketsu, M.; Midori, S. L.; Godoy, R. N. O.; Lopes, D.; Morsbach, N. **Óleos essenciais de cascas e folhas de canela (*Cinnamomum verum* Presl) cultivada no Paraná**. *Ciência Tecnologia de Alimentos*, 17(3), 281-285, 1997.

Linstromberg, Walter W; Baumgarten, Henry E.. **Organic chemistry a brief course**. 5 ed. Toronto: D. C. Heath and company. 1983.

Negraes, P. **Guia A-Z de Plantas: condimentos**. São Paulo: Bei Comunicação, p.103-106, 2003.

Probst, I.S. **Atividade antibacteriana de óleos essenciais e avaliação de potencial sinérgico**. Botucatu, 112 f. Dissertação (Pós Graduação em Biologia Geral e Aplicada, Área de concentração Biomoléculas- Estrutura e função) Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, 2012.

Rodrigues, M. V. N.; Rehder, V. L. G.; Sartoratto, A.; Júnior, S. B.; Santos, A. S. **O emprego de técnicas hífenadas no estudo de plantas medicinais**. *MultiCiência*, 7, 2006.

Serafini, L.A.; Santos, A.C.A. Touguinha, L.A.; Agostini, G.; Dalfovo, V.. **Extrações e aplicações de óleos essenciais de plantas aromáticas e medicinais**. Caxias do Sul: EDUCS, 2002.

Simões, C. et. al., **Farmacognosia da planta ao medicamento**. 5º Ed. Porto Alegre / Florianópolis: editora do ufrgs/ editora ufsc, 2003.

Singh, G. et al., **A comparison of chemical, antioxidant and antimicrobial studies of cinnamon leaf and bark volatile oils, oleoresins and their constituents**. *Food and Chemical Toxicology*, v. 45, n. 09, p. 1650-1661, 2007.

Silva, M. G. F.; **Atividade antioxidante e antimicrobiana in vitro de óleos essenciais e extratos hidroalcoólicos de manjerona (*Origanum majorana* L.) e manjerição (*Ocimum basilicum* L.)**. Trabalho de Conclusão de Curso – Curso Superior de Química – Bacharelado em Química Industrial/Licenciatura em Química, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Pato Branco, 70, 2011.

Souza, A.A. et al . **Composição química e concentração mínima bactericida de dezesseis óleos essenciais sobre *Escherichia coli* enterotoxigênica.** Rev. Bras. Plantas Med., Botucatu , v. 18, n. 1,105-112, 2016 .

Steffani, E. **Modelagem matemática do processo de extração supercrítica de óleo essencial de Ho-Sho (*Cinnamomum camphora* Nees & Eberm var. *linaloolífera* Fujita) Utilizando CO₂.** Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Santa Catarina, 2003.

Purseglove, J.W.; Brown, E.G.; Green, C.L. et al. **Cinnamon and cassia.** In: Spices. London: Longman, 2 (Tropical Agriculture Series), 1, 100-173, 1981.

Tongnuanchan, P. e Benjakul, S. **Essential oils: extraction, bioactivities, and their uses for food preservation.** Journal of Food Science, v. 79, n. 7, p. R1231-R1249, 2014.

Torane, R. C.; Kamble, G. S.; Gadkari, T. V.; Tambe, A. S.; Deshpande, N. R. **GC-MS Study of Nutritious leaves of *Ehretia laevis*.** International Journal of ChemTech Research, 3(3), 1590-159, 2011.

ÁCIDOS GRAXOS VEGETAIS: COMPOSIÇÃO QUÍMICA, ATIVIDADE BIOLÓGICA E POTENCIAL BIOTECNOLÓGICO

Data de aceite: 01/02/2021

Data de submissão: 25/11/2020

Luana Cristina Diniz Santos

Universidade Federal de São João Del-Rei
Divinópolis, Minas Gerais
<http://lattes.cnpq.br/4523584166889029>

Luciana Alves Rodrigues dos Santos Lima

Universidade Federal de São João Del-Rei
Divinópolis, Minas Gerais
<http://lattes.cnpq.br/0945022153163542>

Ana Hortência Fonseca Castro

Universidade Federal de São João Del-Rei
Divinópolis, Minas Gerais
<http://lattes.cnpq.br/8427649163529950>

RESUMO: Os ácidos graxos são onipresentes em todos os organismos vivos. São conhecidos cerca de 450 diferentes ácidos graxos no reino vegetal. Os ácidos com mais estudos por serem amplamente encontrados em lipídios de membrana são: ácido palmítico (ácido graxo saturado), ácido oleico, ácido linoleico e ácido linolênico (ácidos graxos insaturados). Nas plantas, os lipídios contendo ácidos graxos são conhecidos por diversas funções, como em serem componentes estruturais das membranas, servirem como fonte de armazenamento de carbono e energia, e na transdução de sinais. Os ácidos graxos possuem funções específicas, como por exemplo o ácido palmítico, que está envolvido na sinalização da apoptose ou síntese de ceramida; o ácido oleico que possui função

cardioprotetora para o homem e, em plantas possui função na manutenção da estabilidade oxidativa, o que gera bastante interesse do ponto de vista econômico; o ácido linolênico está presente em algumas plantas como gergelim, que possui bastante interesse por seus compostos bioativos e o ácido linoleico que induz apoptose. Nesta revisão são relatados a composição química, atividade biológica e potencial biotecnológico de ácidos graxos saturados e insaturados de interesse econômico. **PALAVRAS-CHAVE:** Lipídeos, potencial biotecnológico, ácidos graxos vegetais, óleos.

PLANT FATTY ACIDS: CHEMICAL COMPOSITION, BIOLOGICAL ACTIVITIES AND BIOTECHNOLOGICAL POTENTIAL

ABSTRACT: Fatty acids are ubiquitous in all living organisms. About 450 different fatty acids are known in the plant kingdom. The acids with more studies because they are widely found in membrane lipids are: palmitic acid (saturated fatty acid), oleic acid, linoleic acid and linolenic acid (unsaturated fatty acids). In plants, lipids containing fatty acids are known for several functions, such as being structural components of membranes, serving as a source of carbon and energy, storage and signal transduction. Fatty acids have specific functions, such as palmitic acid, which is involved in signaling apoptosis or ceramide synthesis; oleic acid which has a cardioprotective function for man and, in plants, has a function in maintaining oxidative stability, which generates considerable interest from an economic point of view; linolenic acid is present in some plants like sesame, which has a lot of

interest in its bioactive compounds and linoleic acid which induces apoptosis. In this review, the chemical composition, biological activity and biotechnological potential of saturated and unsaturated fatty acids of economic interest are reported.

KEYWORDS: Lipids, biotechnological potential, plant fatty acids, oils.

1 | INTRODUÇÃO

O reino Plantae possui mais de 350.000 espécies, que fornecem grande quantidade e diversidade de produtos naturais. Em especial, destacam-se os os ácidos graxos, os quais possuem cerca de 450 estruturas diferentes relatadas em plantas vasculares (OHLROGGE et al., 2018). Produtos vegetais vem sendo usados desde a antiguidade; com isso, avanço em pesquisas relacionadas aos compostos bioativos aumentaram. Ácidos graxos são uma classe de compostos encontrados tanto em animais, como vegetais. São importantes componentes estruturais e funcionais das células e também são utilizados como fonte de energia e seu consumo tem grande influência na saúde humana (DUBEY; SHARMA; KUMAR, 2019).

Os ácidos graxos apresentam uma ampla variedade de estruturas, variando em relação ao comprimento da cadeia (C8 a C22), número de ligações e posição da ligação, sendo classificados em duas grandes classes principais: saturados e insaturados. Ácidos graxos saturados possuem apenas ligações simples e os insaturados contem ligações duplas ou triplas (SHOCKEY et al., 2018). A biossíntese de ácidos graxos ocorre nos plastídeos, sendo catalisada pela acetil-CoA carboxilase (ACC) e sintase.

A defesa das plantas contra estresses abióticos e bióticos, mediação de transdução de sinal, integridade estrutural e o envolvimento em processos metabólicos na célula vegetal são alguns exemplos dos diferentes papéis do ácidos graxos nas plantas (ARRUEBARRENA et al., 2020). Os lipídios vegetais têm grande importância econômica, pois, através deles, a maioria dos óleos são sintetizados, denominados triacilgliceróis derivados de sementes oleaginosas ou frutos. As sementes oleaginosas possuem lipídeos na forma de triacilglicerol, encontrados na forma dos ácidos palmítico, oleico, linoleico e linolênico (AID, 2020).

Neste artigo de revisão serão abordados os ácidos graxos mais comuns em tecidos de vegetais superiores, dando ênfase nos insaturados, conforme demonstrado na tabela 1. Como parâmetro de inclusão e exclusão de referências foi priorizado a relevância do artigo e ao ano de publicação.

Ácidos Graxos Saturados	Nº de carbonos: Nº de ligações
Ácido láurico	12:0
Ácido mirístico	14:0
Ácido palmítico	16:0
Ácido esteárico	18:0

Ácidos Graxos Insaturados	Nº de carbonos: Nº de ligações
Ácido oleico	18:1
Ácido linoleico	18:2
Ácido linolênico	18:3

Tabela 1: Ácidos graxos comuns em plantas superiores com número de carbonos e suas respectivas ligações.

2 | ÁCIDOS GRAXOS SATURADOS E INSATURADOS

2.1 Ácidos graxos saturados

Os ácidos graxos são ácidos carboxílicos com longas cadeias hidrocarbônicas, sendo que os ácidos graxos saturados (figura 1) contêm apenas ligações simples e são geralmente sólidos à temperatura ambiente. Gorduras de origem animal e óleos vegetais como o de palma, óleo de coco e soja também são ricos em ácidos graxos saturados.

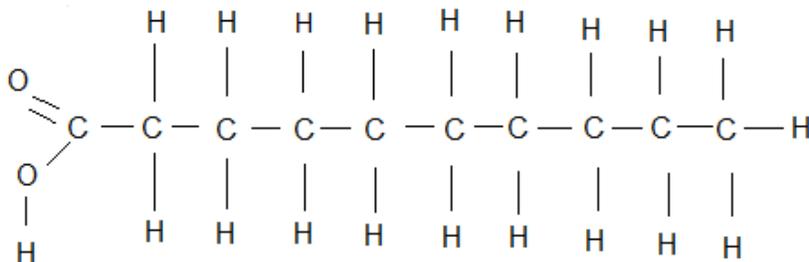


Figura 1: Estrutura química de um ácido graxo saturado.

2.1.1 Ácido Palmítico

Um dos principais ácidos graxos saturados é o ácido palmítico, com 16 carbonos (figura 2), o qual é encontrado em animais, vegetais e microrganismos. O ácido palmítico possui cadeia longa, e é amplamente distribuído em plantas. No óleo de palma por exemplo, a quantidade de ácidos graxos saturados é cerca de 50%, sendo que o ácido palmítico sozinho corresponde a 44%. Ácido palmítico também é encontrado em outros óleos, como de girassol, óleo de coco e soja (MOHANTY et al., 2020).

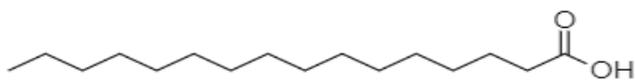


Figura 2: Estrutura química do ácido palmítico.

O excesso de ácido palmítico em humanos e animais, leva a doenças e lipotoxicidade. Estudos demonstram que ácido palmítico em excesso induz apoptose celular. Algumas vias principais são envolvidas na sinalização da apoptose, como a síntese de ceramida e geração de óxido nítrico, diminuindo fosfatidilinositol-3-quinase, assim modificando a estrutura e função mitocondrial (YU et al., 2019).

Da palma se faz o óleo de dendê que é produzido por meio do armazenamento no mesocarpo e no caroço, sendo que em cada um ocorre um ácido graxo diferente em sua composição. Do mesocarpo se extrai o óleo de palma, que contém o ácido palmítico na proporção de 50%. O óleo de kernel extraído do caroço produz ácido láurico (XIA et al., 2019). A procura por dendezeiros tem aumentado nos últimos anos, devido ao interesse no óleo de palma, que contém uma taxa alta de ácido palmítico, que é usado em alimentos, petróleo, bem como para biocombustíveis. O óleo vegetal com ácido palmítico é bastante utilizado em panificações e alimentos processados e tem sido frequentemente utilizado para substituir a manteiga de cacau (LIU et al., 2017).

2.2 Ácidos graxos insaturados

Ácidos graxos insaturados são ácidos carboxílicos que não possuem anéis aromáticos em sua estrutura química e são classificados por possuírem uma ou mais ligações duplas (figura 3). Os ácidos graxos insaturados são encontrados principalmente em plantas, onde os três ácidos mais importantes que contêm 18 carbonos em sua estrutura são: ácido oleico (18:1), ácido linoleico (18:2) e ácido linolênico ou α -linolênico (18:3), sendo o número após os dois pontos correspondente ao número de ligações duplas (LIM et al., 2017).

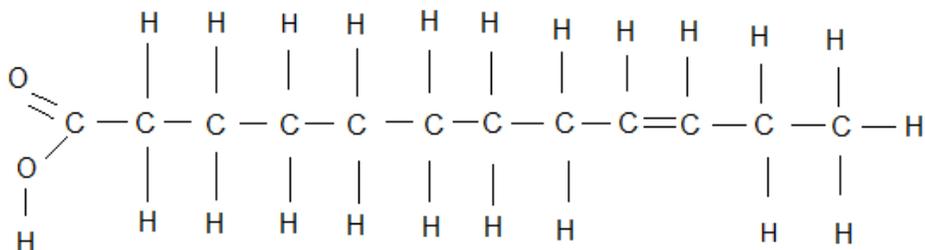


Figura 3: Estrutura química de um ácido graxo insaturado.

Para as plantas, os ácidos graxos insaturados são importantes como fonte de energia e reserva na forma de triacilgliceróis, constituindo lipídios mais complexos que são primordiais componentes das membranas (HERNÁNDEZ et al., 2019). Ácidos graxos insaturados que possuem duas ou mais ligações duplas tem a denominação de poli-insaturados. Os ácidos graxos com ligações duplas separados pelo grupo metileno e que estão em conformação cis são denominados ácidos linoleico (18:2, 9 cis, 12 cis) e ácido linolênico (18:3, 9 cis, 12 cis, 15 cis) encontrados, principalmente, em sementes (DUBEY; SHARMA; KUMAR, 2019). Ácidos insaturados 18:1, 18:2, 18:3 são muito importantes para o aumento da resistência e na defesa contra o ataque de patógenos, especialmente fungos (LIM et al., 2017).

A biossíntese dos ácidos graxos insaturados ocorre por meio de duas enzimas chaves: a) acetil-Coa carboxilase e sintase, pela transferência de acila, adição de carbonos e término da reação e b) KASII (β -cetoacil-ACP sintase). Esse primeiro processo resulta na síntese de ácidos graxos saturados, com 16C, que após o alongamento se converte em um ácido de 18C, via KASII. Após o ácido graxo saturado (18:0) sofrer desnaturação ocorre a formação de um ácido graxo insaturado 18:1 sendo uma etapa catalisada pela proteína transportadora estearoil-acila codificada por SSI2 desnaturase (LIM et al., 2017).

2.2.1 Ácido Oleico

O ácido oleico possui uma dupla ligação entre os carbonos 9 e 10 do grupo metil e é classificado como ácido graxo monoinsaturado, sendo sintetizado em mamíferos, incluindo humanos e em plantas (figura 4).

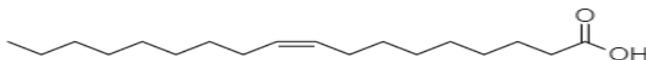


Figura 4: Estrutura química do ácido oleico.

O óleo de amendoim é um óleo comestível que possui altas taxas de ácido oleico e linoleico, sendo o ácido oleico bastante popular pelo sabor único, pelo valor nutricional e benéficos para a saúde humana. O ácido oleico é fonte de alguns compostos importantes como esterois, vitamina E, colina (HUANG et al., 2020). Outra planta que contém ácido oleico e tem alto valor econômico é a colza, de onde se extrai o óleo de colza ou óleo de canola, como é mais conhecido no Brasil. O ácido oleico confere efeitos cardioprotetores, o que diminui as chances de desenvolver doenças no coração. O seu valor comercial é bastante elevado, devido ao fato de o ácido oleico não sofrer facilmente oxidação (ZHANG

et al., 2018).

O ácido oleico possui diversas aplicações, quando usado com alimentos, devido a sua estabilidade, quando comparado ao ácido linoleico, sendo bastante procurado pelas indústrias, pois aumenta a vida útil dos produtos. Em relação a saúde humana, o ácido oleico promove uma quantidade saudável de HDL (lipoproteína de alta densidade) e também para LDL (lipoproteína de baixa densidade), reduzindo os triglicérides e níveis de glicose (NAWADE et al., 2018).

De acordo com banco de dados de ácidos graxos de plantas “PlantFadb” (disponível em <https://plantfadb.org/>), o ácido oleico (18:1) possui um maior número de publicações relacionadas à ordem Apiales. A porcentagem de ácidos graxos encontrados é de aproximadamente 94%, o que corresponde a cerca de 396 artigos. Malvales é a segunda ordem com maior número de publicações relacionadas a presença de ácido oleico, com cerca de 351 artigos e 93% de ácidos graxos. A ordem com menor quantidade de trabalhos, de acordo com PlantFadb é Equisetales, de pteridófitas com apenas um gênero ainda vivo, *Equisetum* (cavalinhas), da família Equisetaceae, com 2% e 1 artigo publicado (OHLROGGE et al., 2018).

2.2.2 Ácido Linoleico

O ácido linoleico (18:2) é um ácido insaturado e elemento essencial (figura 5). Esse ácido é conhecido por induzir a apoptose de ácidos graxos saturados, como ácido palmítico pelo aumento do estresse no retículo endoplasmático. Também se faz importante na manutenção da fluidez da membrana celular e é precursor de moléculas sinalizadoras (LEE; KIM, 2017). O ácido linoleico é sintetizado por bactérias, protozoários, animais e plantas. A soja (*Glycine max* L.) possui um teor de gordura alto e é devido a presença dos ácidos graxos poliinsaturados, como o ácido linoleico que responde por 53% do total de ácidos graxos presentes. Os ácidos graxos presentes na soja tem como função na saúde humana a inibição da síntese de triglicérides e lipoproteínas de densidade muito baixa no fígado (PRABAKARAN et al., 2018).

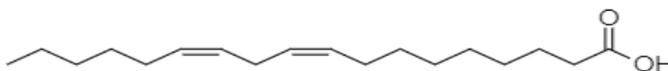


Figura 5: Estrutura química do ácido linoleico.

A ordem vegetal com maior quantidade de pesquisas em plantas que contenham ácido linoleico, de acordo com PlantFadb é a ordem Rosales, com cerca de 700 publicações,

com porcentagem em ácidos graxos de cerca de 93%. Essa ordem corresponde a plantas com flor, com mais de sete mil espécies e com diversas espécies com interesse econômico. A ordem com menor rendimento em estudos com um artigo e 1,7% de ácidos graxos, é a Picramniales (OHLROGGE et al., 2018).

2.2.3 Ácido Linolênico

O ácido linolênico ou α -linolênico (18:3) é um ácido graxo poli-insaturado de origem vegetal (figura 6), que está presente em alguns óleos de plantas como linhaça e gergelim, sendo muito estudado devido suas propriedades funcionais e altas concentrações. O óleo de linhaça, além do potencial para extração de ácido linolênico, também possui compostos bioativos que exercem algumas funções antioxidantes. O ácido linolênico possui funções associadas a proteção cardiovascular, anticancerígena e neuroprotetoras. As sementes de linhaça e gergelim são ricos em ácidos linolênicos e por isso amplamente estudadas, principalmente em estudos clínicos. Essas sementes são ricas em ácidos graxos poliinsaturados sendo grande parte ácidos linolênico e ácido linoleico (JORDÃO CANDIDO et al., 2019). A linhaça possui um teor de óleo aproximadamente 45%, o que atrai bastante interesse econômico, para produção de óleos industriais comestíveis e não comestíveis. O óleo de linhaça possui diversas funções na indústria como verniz, tinta de impressão, sabão, etc. Óleos vegetais são fontes de ácidos graxos insaturados, e o óleo de linhaça possui ácido linolênico que tem apresentando importante ação na proteção contra trombose e reações de alergia (MATTHÄUS; ÖZCAN, 2017).

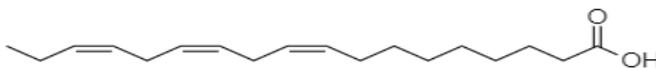


Figura 6: Estrutura química do ácido linolênico.

A maior quantidade de estudos disponíveis no banco de dados PlantFAdb correspondentes ao ácido linolênico corresponde a ordem Lamiales, com aproximadamente 89% de ácidos graxos em plantas e 490 publicações. A ordem com menor quantidade de resultados relacionados a ácido linolênico é a ordem Zygothylales, com 0,6% de pesquisas relacionadas a ácidos graxos e quatro publicações (OHLROGGE et al., 2018).

3 | CONCLUSÃO

Os ácidos graxos são sintetizados por diversas plantas com inúmeras relações filogenéticas. Os ácidos graxos insaturados (18:1, 18:2, 18:3) são mais encontrados em

tecidos de vegetais superiores. Tendo em vista a importância dos ácidos graxos não só no reino vegetal, como no animal, pesquisas se mostram cada vez mais necessárias. O reino vegetal conta com mais de 350 mil espécies e apenas 450 ácidos graxos catalogados, por isso se torna importante novas pesquisas a fim de se elucidar suas atividades biológicas.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Universidade Federal de São João del-Rei (UFSJ), ao Programa de Pós-Graduação em Biotecnologia/UFSJ, ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG) pelo suporte financeiro ao Laboratório de Farmacobotânica e Plantas Medicinais/UFSJ e pela bolsa em nível de mestrado concedida pela CAPES. “O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001”.

REFERÊNCIAS

- AID, Fatiha. Plant Lipid Metabolism. **Advances in Lipid Metabolism**, 2020. DOI: 10.5772/intechopen.81355.
- ARRUEBARRENA, Andrés; PALMA, Di; DI, Luciano M.; SALVATORE, Sonia R.; MARTÍN, Juan; AMBROSIO, D.; GARCÍA-MATA, Carlos; SCHOPFER, Francisco J.; LAXALT, Ana M. Nitro-oleic acid triggers ROS production via NADPH oxidase activation in plants : A pharmacological approach. **Journal of Plant Physiology**, v. 246–247, n. August 2019, p. 153128, 2020. DOI: 10.1016/j.jplph.2020.153128.
- DUBEY, Kaushik K. Dhar; SHARMA, Girish; KUMAR, Aruna. Conjugated Linolenic Acids: Implication in Cancer. **Journal of Agricultural and Food Chemistry** v. 67, p. 6091–6101, 2019. DOI: 10.1021/acs.jafc.9b01379.
- HERNÁNDEZ, M. Luisa; SICARDO, M. Dolores; ALFONSO, Miguel; MARTÍNEZ-RIVAS, José M.; ROUSSEAU, Maria Cecília. Transcriptional Regulation of Stearoyl-Acyl Carrier Protein Desaturase Genes in Response to Abiotic Stresses Leads to Changes in the Unsaturated Fatty Acids Composition of Olive Mesocarp. **Frontiers in Plant Science** v. 10, n. March, p. 1– 12, 2019. DOI: 10.3389/fpls.2019.00251.
- HUANG, Jinian; SUN, Qiang; SONG, Guohui; QI, Shuning; CHEN, Jing; ZHANG, Peiyu; GENG, Tingting; LIN, Qiong; DUAN, Yuquan. LWT - Food Science and Technology Antioxidant and anti-isomerization effects of sesamol and resveratrol on high oleic acid peanut oil. **LWT - Food Science and Technology**, v. 123, n. October 2019, p. 109077, 2020. DOI: 10.1016/j.lwt.2020.109077.
- JORDÃO CANDIDO, Camila et al. Protective Effect of α -Linolenic Acid on Non-Alcoholic Hepatic Steatosis and Interleukin-6 and -10 in Wistar Rats. **Nutrients**, v. 12, n. 1, p. 9, 2019. DOI: 10.3390/nu12010009.
- LEE, Eun-soo; KIM, Se-hwa. Fabrication of size-controlled linoleic acid particles and evaluation of their in-vitro lipotoxicity. **Food and Chemical Toxicology**, v. 100, p. 50–61, 2017. DOI: 10.1016/j.fct.2016.12.005.

LIM, Gah-hyun; SINGHAL, Richa; KACHROO, Aardra; KACHROO, Pradeep. Fatty Acid – and Lipid-Mediated Signaling in Plant Defense. **Annual Review of Phytopathology** v.36 p-55 2017. DOI: 10.1146/annurev-phyto-080516-035406.

LIU, Qing; WU, Man; ZHANG, Baolong; SHRESTHA, Pushkar; PETRIE, James; GREEN, Allan G.; SINGH, Surinder P. Genetic enhancement of palmitic acid accumulation in cotton seed oil through RNAi down-regulation of ghKAS2 encoding β -ketoacyl-ACP synthase II (KASII). **Plant Biotechnology Journal** p. 132–143, 2017. DOI: 10.1111/pbi.12598.

MATTHÄUS, Bertrand; ÖZCAN, Mehmet Musa. Fatty acid composition, tocopherol and sterol contents in linseed (*Linum usitatissimum* L.) varieties. **Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering**, v. 36, n. 3, p. 147–152, 2017 DOI: 1021-9986/2017/3/147-152.

MOHANTY, Biswaranjan et al. Oleogels Based on Palmitic Acid and Safflower Oil: Novel Formulations for Ocular Drug Delivery of Voriconazole. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v. 122, n. 4, p. 1–15, 2020. DOI: 10.1002/ejlt.201900288.

NAWADE, Bhagwat; MISHRA, Gyan P.; RADHAKRISHNAN, T.; DODIA, Snehaben M.; AHMAD, Suhail; KUMAR, Abhay; KUMAR, Atul; KUNDU, Rahul. Trends in Food Science & Technology High oleic peanut breeding : Achievements , perspectives , and prospects. **Trends in Food Science & Technology**, v. 78, n. June 2017, p. 107–119, 2018. DOI: 10.1016/j.tifs.2018.05.022.

OHLROGGE, John et al. PlantFAdb: a resource for exploring hundreds of plant fatty acid structures synthesized by thousands of plants and their phylogenetic relationships. **Plant Journal**, v. 96, n. 6, p. 1299–1308, 2018. DOI: 10.1111/tj.14102.

SHOCKEY, Jay; KUHN, David; CHEN, Tao; CAO, Heping; FREEMAN, Barbara; MASON,

Catherine. Cyclopropane fatty acid biosynthesis in plants: phylogenetic and biochemical analysis of Litchi Kennedy pathway and acyl editing cycle genes. **Plant Cell Reports**, v. 37, n. 11, p. 1571–1583, 2018. DOI: 10.1007/s00299-018-2329-y.

XIA, Wei et al. Identification and Validation of Candidate Genes Involved in Fatty Acid Content in Oil Palm by Genome- Wide Association Analysis Extraction and Measurement of Fatty Acid. **Frontiers in Plant Science**, v. 10, n. October, p. 1–10, 2019. DOI: 10.3389/fpls.2019.01263.

YU, Guowu et al. Loss of p53 sensitizes cells to palmitic acid-induced apoptosis by reactive oxygen species accumulation. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 20, n. 24, 2019. DOI: 10.3390/ijms20246268.

ZHANG, Haiqiang; ZHANG, Zhenqian; XIONG, Teng; XIONG, Xinghua; WU, Xianmeng. Plant Physiology and Biochemistry The CCCH-type transcription factor BnZFP1 is a positive regulator to control oleic acid levels through the expression of diacylglycerol O-acyltransferase 1 gene in *Brassica napus*. **Plant Physiology and Biochemistry**, v. 132, n. September, p. 633– 640, 2018. DOI: 10.1016/j.plaphy.2018.10.011.

SÍNTESE ELETROQUÍMICA DE ELETRODOS DE CARBONO VÍTREO MODIFICADO COM FILMES DE HEXACIANO FERRATO DE METAIS E ATIVIDADE PARA DETECÇÃO DE COMPOSTOS SULFURADOS

Data de submissão: 13/11/2020

Maria de Lourdes Soprani Vasconcellos

Universidade Federal do Espírito Santo
Departamento de Química
Vitória – Espírito Santo

Edervaldo Buffon

Universidade Estadual Paulista “Júlio de
Mesquita Filho”
Instituto de Química de Araraquara
Departamento de Química Analítica
Araraquara – São Paulo

Demetrius Profeti

Universidade Federal do Espírito Santo
Departamento de Química e Física
Alegre – Espírito Santo

Luciene de Paula Roberto Profeti

Universidade Federal do Espírito Santo
Departamento de Química e Física
Alegre – Espírito Santo

RESUMO: Neste trabalho, eletrodos modificados com hexacianoferrato metálico ($M = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$) foram sintetizados e caracterizados por voltametria cíclica. O CoHCF, NiHCF e CuHCF exibiram respostas eletroativas às moléculas que contém enxofre, usadas como drogas, aditivos alimentares e encontradas como contaminantes em águas residuais. Os estudos foram direcionados para fornecer informações para o desenvolvimento futuro de um método analítico específico para a determinação de

sulfanilamida, ciclamato de sódio e tiouréia. A influência de cátions (K^+, Na^+ e Li^+) e ânions ($\text{Cl}^-, \text{NO}_3^-$ e SO_4^{2-}) presentes no eletrólito de suporte foi investigada, bem como os processos que ocorrem na superfície do filme. Verificou-se que os filmes apresentam boa estabilidade e as reações redox superficiais apresentaram grande reversibilidade na presença do K^+ , que possui maior capacidade de inserção na estrutura complexa. A determinação dos compostos com teor de enxofre (sulfanilamida, ciclamato de sódio e tiouréia) usando os filmes CoHCF, NiHCF e CuHCF foi realizada. A técnica de amperometria foi utilizada para determinar sulfanilamida e tiouréia na faixa linear de $8,0 \times 10^{-5}$ a 16×10^{-5} mol L^{-1} , 5×10^{-4} a 30×10^{-4} mol L^{-1} , e voltametria cíclica foi usado para o ciclamato de sódio no intervalo linear de 8 a 16×10^{-5} e 5 a 30×10^{-4} . Foi possível encontrar um limite de detecção de $5,80 \times 10^{-5}$ mol L^{-1} ; $5,15 \times 10^{-3}$ mol L^{-1} e $2,82 \times 10^{-3}$ para sulfanilamida, ciclamato e tiouréia, respectivamente. Foi demonstrada a viabilidade de quantificar as moléculas com teor de enxofre de forma simples e de baixo custo.

PALAVRAS-CHAVE: Hexacianoferrato de metais; eletrodo quimicamente modificado, sulfanilamida; ciclamato de sódio, tiouréia.

ELECTROCHEMICAL SYNTHESIS OF METALS-HEXACYANOFERRATE MODIFIED GLASSY CARBON ELECTRODES AND ACTIVITIES FOR DETECTION OF SULFUR-CONTAINING COMPOUNDS

ABSTRACT: In this work, modified electrodes with metallic hexacyanoferrate ($M = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$)

were synthesized and characterized by cyclic voltammetry. The CoHCF, NiHCF, and CuHCF displayed electroactive responses to sulfur-containing molecules, used as drugs, food additives, and found as contaminants in wastewater. The studies were addressed to provide information for future development of a specific analytical method for the determination of sulfanilamide, sodium cyclamate, and thiourea. The influence of cations (K^+ , Na^+ , and Li^+) and anions (Cl^- , NO_3^- , and SO_4^{2-}) present in the supporting electrolyte was investigated, as well as the processes that occur on the film surface. It was verified that the films present good stability and the superficial redox reactions presented great reversibility in the presence of the K^+ , which has a higher capacity for insertion in the complex structure. The determination of sulfur-content compounds (sulfanilamide, sodium cyclamate, and thiourea) using the CoHCF, NiHCF, and CuHCF films was performed. The amperometry technique was used to determine sulfanilamide and thiourea in the linear range of $8,0 \times 10^{-5}$ to $16 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, 5×10^{-4} to $30 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, and cyclic voltammetry was used for the sodium cyclamate in the linear range of 8 to 16×10^{-5} , and 5 to 30×10^{-4} . It was possible to find a detection limit of $5.80 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$; $5.15 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ and 2.82×10^{-3} for sulfanilamide, cyclamate, and thiourea, respectively. It was demonstrated the feasibility of quantifying the sulfur-containing compounds in a simple and low-cost way.

KEYWORDS: Hexacyanoferrate of metals; chemically modified electrode, sulfanilamide; sodium cyclamate, thiourea.

1 | INTRODUÇÃO

Eletrodos formados por diferentes materiais, como ouro, platina, carbono vítreo, entre outros, consistem em uma ferramenta fundamental para o desenvolvimento de métodos eletroanalíticos por permitir o uso de propriedades elétricas, quando se aplicam perturbações controladas ao sistema (HARRIS, 2005; SKOOG *et al.*, 2006). A funcionalidade desses eletrodos pode ser reduzida por fatores indesejáveis, tais como: velocidade lenta da reação eletroquímica, sobrepotencial e precipitação ou adsorção de espécies indesejáveis, os quais diminuem a eletroatividade do eletrodo. Esses fenômenos podem ser controlados manipulando a superfície do eletrodo, ou seja, modificando sua natureza química (MURRAY, 1984). Sendo assim, modificar um eletrodo consiste em atribuir e controlar novas propriedades físico-químicas ao eletrodo de trabalho por meio do acoplamento de espécies químicas ativas a sua superfície.

O termo Eletrodos Quimicamente Modificados (EQM's) foi primeiramente adotado por Moses, Wier, e Murray (1975), desde então a modificação da superfície de um eletrodo passou a ser feita por vários métodos, tais como: adsorção, ligação covalente e eletrodeposição. A aplicabilidade dos EQM's é baseada no fenômeno de eletrocatalise, a qual tem por finalidade reduzir a energia de ativação de reações eletroquímica, e consequentemente aumentar a velocidade das reações. Dentre as espécies inorgânicas que podem modificar a superfície de eletrodos convencionais, há um destaque para os hexacianoferratos de metais (MHCF), os quais são análogos do Azul da Prússia (hexacianoferrato de ferro).

A formação de filmes finos de Azul da Prússia foi descrita pela primeira vez por Neff (1978) que comprovou grande potencialidade, estabilidade química, facilidade de preparação do EQM, bem como baixo custo (MATSUURA *et al.*, 2009). Por estes motivos, os EQM's com os análogos do Azul da Prússia têm contribuído amplamente para desenvolvimento de análises em diversas áreas, como meio ambiente, saúde, biotecnologia, e indústria alimentícia (PRABAKAR *et al.*, 2008; HAN *et al.*, 2013; TIMOFEEV *et al.*, 2018). Em paralelo, pesquisadores (ABBASPOUR; GHAFARINEJAD, 2008; SHARMA *et al.*, 2013; MATTOS; GORTON, 2001) vêm alertando para o consumo de compostos que possuem grupos sulfetos em sua composição, sendo eles: medicamentos, conservantes alimentícios, e pesticidas uma vez que estes são bioacumulativos e tóxicos para o ser humano.

Desta maneira, é de fundamental importância desenvolver sensores capazes de identificar e quantificar moléculas como: (i) sulfanilamida; (ii) ciclamato de sódio e (iii) tiocarbamida. A sulfanilamida é encontrada em medicamentos que atuam no combate de doenças bacterianas (ARAÚJO *et al.*, 2015), enquanto que o ciclamato de sódio é muito usado como aditivo alimentar (HONORATO *et al.*, 2013). A tiocarbamida, também conhecida como tiouréia, é um produto de degradação de fungicidas ditiocarbamatos, e pode estar presente como contaminante dos recursos hídricos (TIAN *et al.*, 2013). Nesse contexto, o presente trabalho teve por objetivo modificar eletrodos de carbono vítreo com hexacianoferrato de metais, visando à utilização como sensores eletroquímicos para a determinação das moléculas supracitadas.

2 | PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Reagente e soluções

Todas as soluções empregadas nesse estudo foram preparadas a partir de reagentes de grau analítico e água deionizada obtida a partir de um sistema de purificação MEGAPURITY MEGA RO/UP. Ao longo do trabalho utilizou-se $K_3Fe(CN)_6$, $CoCl_2$, $Ni(NO_3)_2$, $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$, KCl , KNO_3 , K_2SO_4 , $NaNO_3$, $NaCl$, e $LiCl$.

2.2 Instrumentação eletroquímica e eletrodo

Para os estudos eletroquímicos foi utilizado um Potenciostato/Galvanostato AUTOLAB - PGSTAT 128N controlado pelo software GPES 4.9. Todos os ensaios eletroquímicos foram realizados numa célula composta por três eletrodos, sendo eles: contra eletrodo constituído por um fio de platina, eletrodo de referência de $Ag/AgCl$ saturado e um eletrodo de trabalho de carbono vítreo (CV) com 3 mm de diâmetro e aproximadamente $7,1 \text{ mm}^2$ de área.

Antes de realizar os experimentos, o eletrodo de CV foi submetido a sucessivos polimentos mecânicos com suspensão de alumina com granulometria de $0,05 \mu\text{m}$. Após cada polimento, o eletrodo foi lavado com água deionizada para retirar o excesso de alumina adsorvida em sua superfície.

2.3 Medidas eletroquímicas

Para a modificação da superfície do eletrodo de CV com MHCF (M= Co, Ni e Cu) o mesmo foi imerso a solução eletrolítica adequada, e submetido a varreduras cíclicas de potenciais para a eletrossíntese dos filmes de MHCF. As soluções utilizadas para a formação dos filmes foram: (i) CoHCF: $9,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ CoCl_2 juntamente com $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ $3,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ diluídos em KCl $1,0 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$; (ii) NiHCF: $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ e $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ diluídos em KNO_3 $1,0 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$; (iii) CuHCF: $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ e $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ diluídos em KNO_3 $1,0 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$. Para a realização da eletrossíntese dos filmes por voltametria cíclica, foram empregados os seguintes intervalo de potenciais, velocidade de varredura e números de ciclo, respectivamente: (i) CoHCF: 0,0 - 0,8 V vs. Ag/AgCl, $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$ e 20 ciclos; (ii) NiHCF: -0,1 - 0,8 V vs. Ag/AgCl, $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$ e 40 ciclos; (iii) CuHCF: 0,4 V - 1,0 V $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$ e 40 ciclos voltamétricos.

Após a preparação dos EQMs, os mesmos foram avaliados quanto a sua estabilidade, a influência da concentração do eletrólito suporte em seu comportamento eletroquímico, bem como seu comportamento eletroquímico na presença de diferentes cátions e ânions. Por fim, foi avaliada por voltametria cíclica a interação entre os MHCF (M= Co, Ni e Cu) e as moléculas orgânicas de interesse, sendo elas: sulfanilamida, ciclamato de sódio e tiouréia. A dependência da corrente em função da concentração dos analitos foi investigada por voltametria cíclica (ciclamato de sódio) e por cronoamperometria (sulfanilamida e tiouréia).

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Preparação dos eletrodos modificados

Inicialmente, o eletrodo de CV foi submetido a eletrossíntese dos compostos de coordenação MHCF (M= Co, Ni e Cu) via voltametria cíclica conforme mostrado na Figura 1, onde são observados os sucessivos ciclos de varredura de potenciais para a formação do filme e comportamento da reversibilidade das reações redox provenientes dos compostos de CoHCF, NiHCF, e CuHCF, respectivamente.

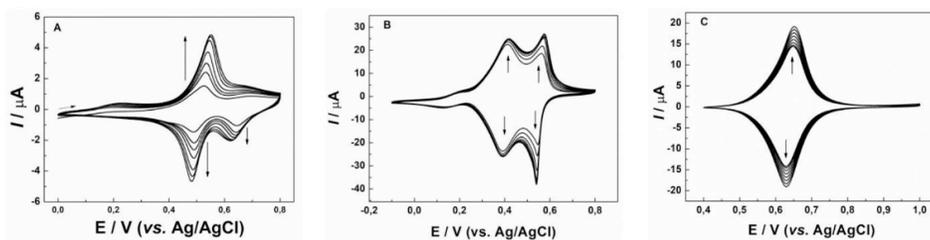
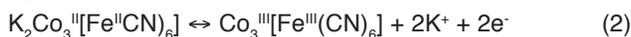
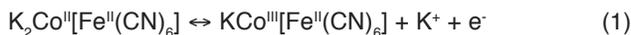
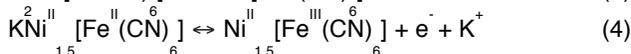


Figura 1. Voltamogramas obtidos durante a eletrossíntese dos filmes de (A) CoHCF, (B) NiHCF e (C) CuHCF sobre a superfície do eletrodo CV, $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$.

Para o filme de CoHCF (Figura 1 A), o processo redox ocorre em aproximadamente 0,55 V e 0,62 V. Esses valores de potenciais de pico correspondem aos pares $\text{Co}^{\text{II}} \leftrightarrow \text{Co}^{\text{III}}$ e $\text{Fe}^{\text{II}} \leftrightarrow \text{Fe}^{\text{III}}$ e corroboram com valores descritos por Arduini *et al.* (2009). As equações (1) e (2) representam as reações redox envolvidas na formação do filme de CoHCF.

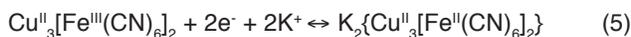


Os processos de oxidação e redução do filme de NiHCF (Figura 1 B) ocorrem em aproximadamente 0,40 V e 0,56 V e as respectivas reações químicas são descritas pelas equações (3) e (4), respectivamente:



Na equação química (3), observa-se a ocorrência da oxidação de $\text{Fe}^{\text{II}} \leftrightarrow \text{Fe}^{\text{III}}$ e a liberação de íon K^+ , enquanto que na equação (4) ocorre a redução de $\text{Fe}^{\text{III}} \leftrightarrow \text{Fe}^{\text{II}}$ com a incorporação de K^+ proveniente da solução (KARNJANAKOM *et al.*, 2014). Desta forma, a presença de íons potássio no filme de NiHCF implica na coexistência de duas formas estáveis de NiHCF e duas reações redox sobrepostas (CHEN, *et al.* 2009). Outro aspecto observado nos voltamogramas cíclicos de formação do filme de NiHCF é a diferença nas intensidades das correntes do, o que pode ser atribuído a maior força de interação entre o K^+ e o ferricianeto de níquel na espécie $\text{K}_2\text{Ni}^{\text{II}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]$ (ABBASPOUR; KHAJEHZADEH; GHAFARINEJAD, 2009).

No comportamento eletroquímico do filme de CuHCF, (Figura 1 C), foi observado a presença de um par de picos em 0,63 V, o qual apresentou características semelhantes àqueles descritos na literatura por Castro, Oliveira e Stradiotto (2010) e Gholivand *et al.* (2013), onde os processos redox do filme são mostrados na equação química (5).



Essa equação mostra que durante a reação de oxirredução há a incorporação dos íons K^+ à estrutura do filme, fator que contribui para a estabilidade e eletroneutralidade do complexo formado.

3.2 Caracterização eletroquímica dos eletrodos modificados

Após a formação dos filmes CoHCF, NiHCF e CuHCF, foi verificada a influência da presença de diferentes cátions e ânions no comportamento eletroquímico dos filmes variando a natureza do eletrólito suporte, conforme indicado na Figura 2.

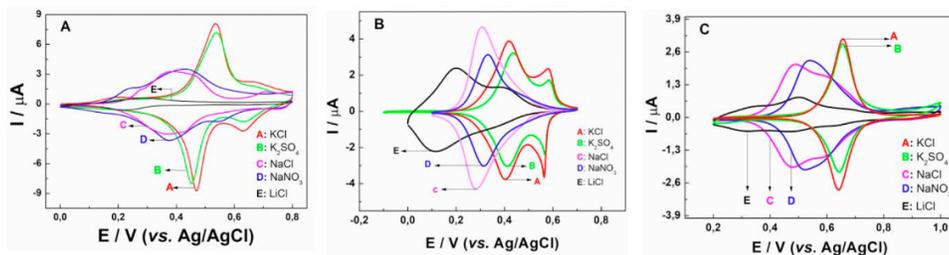


Figura 2. Voltamogramas obtidos para os EQM (A) CoHCF, (B) NiHCF e (C) CuHCF na presença de 0,10 mol L⁻¹ de **A**=KCl, **B**=K₂SO₄, **C**=NaCl, **D**=NaNO₃ e **E**=LiCl, $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$.

Na Figura 2 é possível observar o efeito de três cátions de metais alcalinos (K⁺, Na⁺ e Li⁺) e três ânions (Cl⁻, NO₃⁻ e SO₄²⁻) no comportamento eletroquímico dos complexos. A mudança do comportamento eletroquímico em função da natureza dos eletrólitos evidencia que os cátions desempenham um papel significativo durante o processo de oxidação e redução da superfície na tentativa de penetrar na estrutura dos hexacianoferratos metálicos. Esta diferença observada pode ser explicada pela inserção/de-inserção do cátion de metal alcalino nos canais presentes na estrutura cristalina do complexo, durante os processos de transferência de carga. Apesar do raio iônico do K⁺, Na⁺, Li⁺ serem 276, 204 e 148 pm, respectivamente, os cátions com maior raio iônico penetram mais facilmente na estrutura do complexo devido a menor esfera de hidratação (TACCONI; RAJESHWAR; LEZNA, 2003; CASTILHO; STRADIOTTO, 2008; SCHOLZ; DOSTAL, 1995). Desta forma, o K⁺ participa efetivamente dos processos superficiais de oxidação e redução do filme tornando-os reversíveis e mais definidos. Na presença dos eletrólitos KCl e K₂SO₄, o comportamento eletroquímico dos filmes apresentaram uma redução na intensidade das correntes de pico, o que foi atribuída a possível interação entre os filmes formados e o átomo de enxofre presente no íon sulfato. A mesma diminuição de intensidade de corrente de pico foi verificada nos voltamogramas cíclicos dos filmes na presença de NaCl e NaNO₃, mostrando possível interação entre os ânions e o filme.

Após verificado que os filmes de CoHCF, NiHCF e CuHCF apresentaram um melhor comportamento eletroquímico na presença do eletrólito suporte com íons K⁺, a presença de KNO₃ em diferentes concentrações foi investigada, conforme mostrado na Figura 3.

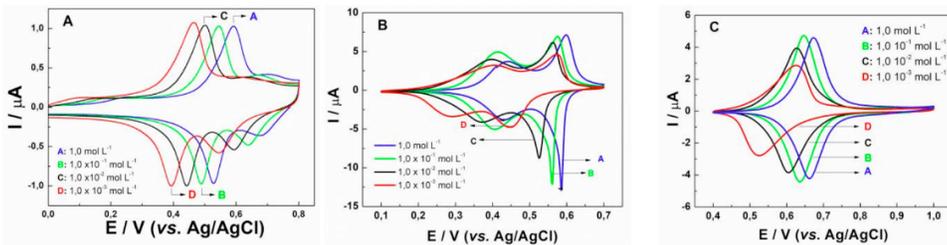


Figura 3. Voltamogramas obtidos para os EQM (A) CoHCF, (B) NiHCF e (C) CuHCF na presença de diferentes concentrações de KNO₃, $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$.

Na Figura 3, os valores de potenciais de pico dos dois processos redox dos filmes apresentaram um deslocamento em direção a potenciais mais positivos conforme aumentou-se a concentração do eletrólito. Os valores de corrente de pico dos filmes de NiHCF e CuHCF sofreram uma diminuição em suas intensidades conforme diminuiu-se as concentrações do eletrólito. A ocorrência deste comportamento eletroquímico indica que menor quantidade de íons participam das reações redox superficiais provavelmente devido às limitações associadas a propagação de cargas no interior da estrutura do complexo, predominante em soluções com menores concentrações de K⁺ (GHOLIVAND; KHODADADIAN; OMIDI, 2013).

Com a finalidade de verificar os processos que ocorrem na superfície dos filmes MHCF (M= Co, Ni e Cu), os mesmos foram submetidos a diferentes velocidades de varredura, conforme mostra a Figura 4. Os resultados obtidos apresentados mostram uma relação entre as correntes de pico anódicas e catódicas tanto com a velocidade de varredura e como com a raiz quadrada da velocidade de varredura.

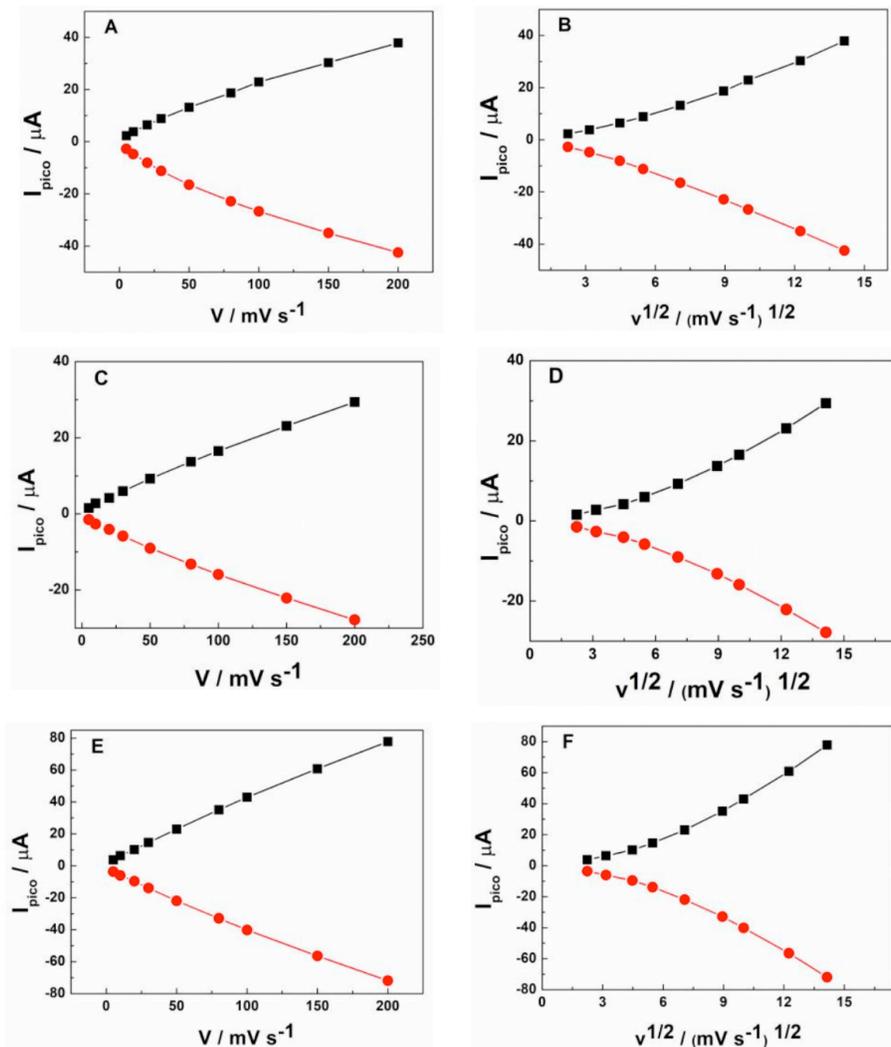


Figura 4. Variação das correntes de pico anódica e catódica dos filmes CoHCF, NiHCF, e CuHCF *versus* velocidade de varredura (A-C-E) e *versus* a raiz quadrada da velocidades de varredura (B-D-F). As velocidades de varredura foram: 5 $mV s^{-1}$; 10 $mV s^{-1}$; 20 $mV s^{-1}$; 30 $mV s^{-1}$; 50 $mV s^{-1}$; 80 $mV s^{-1}$; 100 $mV s^{-1}$; 150 $mV s^{-1}$ e 200 $mV s^{-1}$.

Na voltametria cíclica espera-se que o transporte de massa seja por difusão, nesta a corrente de pico é descrita pela equação de Randles-Sevcik (6).

$$i_p = 2,69 \times 10^{-5} n^{3/2} A D^{1/2} C V^{1/2} \quad (6)$$

Onde i_p corresponde a corrente de pico, A é a área do eletrodo de CV, n é o número de elétrons, D é o coeficiente de difusão da espécie, C a concentração e v a velocidade

de varredura de potencial (GANESH; MAHESWARI, BERCHMANS, 2011; GHOLIVAND; KHODADADIAN; OMIDI, 2013).

Na equação 6 observa-se que a corrente de pico é diretamente proporcional à concentração e $v^{1/2}$. A partir dos dados obtidos, indicado na Figura 4B, nota-se que as correntes de pico anódica e catódica aumentaram em função da raiz quadrada da velocidade de varredura de forma linear, indicando que o processo de transferência eletrônica é controlado pelas espécies adsorvidas sobre a superfície do eletrodo de CV. Enquanto que na Figura 4D, e 4F observa-se que a relação entre a raiz quadrada da velocidade de varredura com a corrente não apresentou um comportamento linear indicando que não há um controle difusional no transporte de carga na superfície dos filmes de NiHCF e CuHCF (GHOLIVAND; KHODADADIAN; OMIDI, 2013).

Posteriormente, foi investigada a estabilidade dos filmes MHCF (M= Co, Ni e Cu), conforme indicado na Figura 5. Nesta etapa, o objetivo foi de identificar a perda da área ativa, que é causada pela lixiviação do filme.

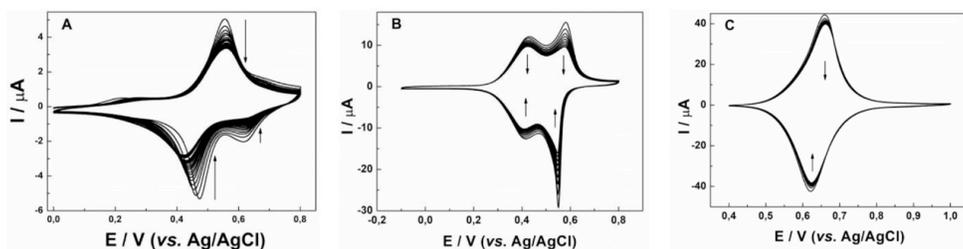


Figura 5. Estabilidade dos filmes (A) CoHCF em solução KCl 0,1 mol L⁻¹ durante 250 ciclos sucessivos com velocidade de varredura de 50 mV s⁻¹. (B) NiHCF em solução KNO₃ 0,1 mol L⁻¹ durante 400 ciclos sucessivos com velocidade de varredura de 100 mV s⁻¹. (C) CuHCF em solução KNO₃ 0,1 mol L⁻¹ durante 400 ciclos sucessivos com velocidade de varredura de 100 mV s⁻¹.

Na Figura 5 as intensidades de corrente de pico dos filmes foram analisadas, sendo observado um decréscimo de corrente para os filmes de CoHCF, NiHCF e CuHCF em 33,39%, 19,66% e 10,33%, respectivamente. Este fato está relacionado com a dissolução gradual do complexo na solução de eletrólito.

3.3 Eletrooxidação das moléculas sulfuradas sobre os filmes de CoHCF, NiHCF e CuHCF

Após a caracterização eletroquímica dos hexacioanoferrato metálicos, foi verificada a interação dos complexos com as moléculas orgânicas de interesse, sendo elas: sulfanilamida, ciclamato de sódio e tiouréia, conforme mostrada da Figura 6.

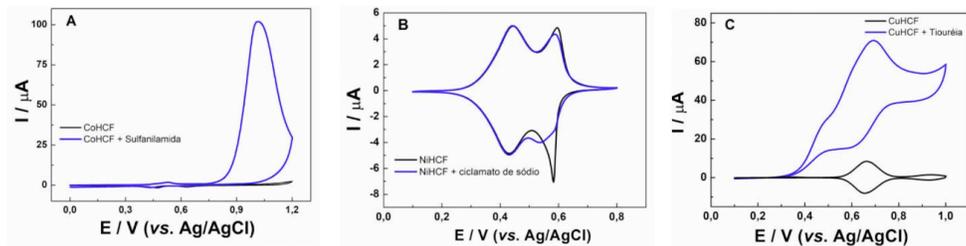


Figura 6. Perfil voltamétrico obtidos para os EQMs (A) CoHCF na ausência e presença de sulfanilamida $10 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. (B) NiHCF na ausência e presença de ciclamato de sódio $10 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ (C) CuHCF ausência e presença de uma solução de tiouréia $10 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ numa velocidade de varredura de 20 mV s^{-1}

Na Figura 6A correspondente ao filme CoHCF, observa-se a presença de um pico irreversível bem definido em aproximadamente 1V, devido a eletrooxidação da molécula de sulfanilamida. Em 6B, para o filme de NiHCF, foi observado a diminuição da corrente de pico catódica no potencial de aproximadamente 0,56 V, indicando assim que há uma interação entre o filme de NiHCF com o aditivo alimentar. Enquanto que em 6C o filme de CuHCF sofreu um aumento nas intensidades de corrente de pico anódica e catódica devido a interação com a molécula de tiouréia. As influências observadas no comportamento eletroquímico dos filmes indicam que uma resposta analítica pode ser obtida destas interações. Portanto, verificou-se a relação entre correntes e as concentrações das moléculas de sulfanilamida, ciclamato de sódio e tiouréia, conforme indicado na Figura 7.

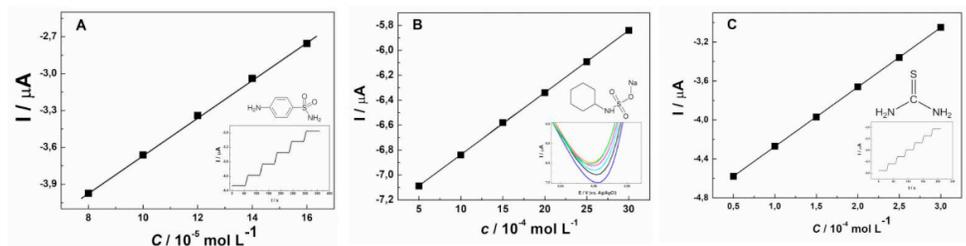


Figura 7. Curva analítica obtida para o eletrodo modificado com (A) CoHCF na presença de sulfanilamida em um intervalo de concentração de 8 e $16 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ com o potencial fixo em 1 V. (B) NiHCF na presença de ciclamato de sódio em um intervalo de concentração 5 e $30 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ no potencial de 0,56 V. (C) CuHCF utilizando as concentrações de 5 e $30 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de tiouréia em potencial fixo 0,69V.

As curvas analíticas apresentadas na Figura 7 mostram um aumento linear da corrente em função da concentração das moléculas orgânicas. As principais características de desempenho analítico para a metodologia proposta são apresentadas na Tabela 1.

Características de desempenho	Sulfanilamida	Ciclamato de sódio	Tiouréia
LD (mol L ⁻¹)	5,80 x 10 ⁻⁵	1,15 x 10 ⁻³	2,82 x 10 ⁻³
LQ (mol L ⁻¹)	1,93 x 10 ⁻⁴	3,83 x 10 ⁻³	9,40 x 10 ⁻³
Faixa Linear (mol L ⁻¹)	8 – 16 x 10 ⁻⁵	5 – 30 x 10 ⁻⁴	5 – 30 x 10 ⁻⁴
R ²	0,999	0,999	0,999

LD = limite de detecção, LQ = limite de quantificação, R² = Coeficiente de determinação

Tabela 1. Principais características de desempenho analítico obtidas para a determinação de sulfanilamida, ciclamato de sódio e tiouréia.

Analisando a Tabela 1, a faixa de trabalho proposta apresentou boa linearidade (R² = 0.999) para as moléculas orgânicas de interesse. Sendo assim, podemos inferir que os MHCF (M= Co, Ni e Cu) associados às técnicas eletroquímicas utilizadas nesse estudo são potencialmente viáveis para a determinação de sulfetos presente em medicamentos, aditivos alimentares, e em águas residuais.

4 | CONCLUSÕES

Neste trabalho os filmes de CoHCF, NiHCF, e CuHCF foram sintetizados pela técnica de voltametria cíclica e os mesmos foram investigados quanto ao comportamento em diferentes eletrólitos, estabilidade e sua interação com moléculas sulfuradas presentes em medicamentos, aditivo alimentar e águas residuais. Os filmes formados sofreram influência do cátion K⁺, enquanto que somente o íon SO₄²⁻ modificou o perfil voltamétrico do filme devido a sua interação com o complexo. A interação dos EQMs com as moléculas de sulfanilamida, ciclamato de sódio e tiouréia apresentou resposta linear, o que demonstra a potencial viabilidade destes dispositivos para a detecção das moléculas de interesse em amostras reais.

REFERÊNCIAS

ABBASPOUR, A.; GHAFFARINEJAD, A. Electrocatalytic oxidation of l-cysteine with a stable copper–cobalt hexacyanoferrate electrochemically modified carbon paste electrode. **Electrochim. Acta**, v. 53, p. 6643–6650, 2008.

ABBASPOUR, A.; KHAJEHZADEH, A.; GHAFFARINEJAD, A. Electrocatalytic oxidation and determination of hydrazine on nickel hexacyanoferrate nanoparticles-modified carbon ceramic electrode, **J. Electroanal. Chem.**, v. 631, p. 52–57, 2009.

ARAÚJO, C. R. M.; LEITE FILHO, C. A.; SANTOS, V. L. A.; MAIA, G. L. A.; GONSALVES, A. A. Desenvolvimento de fármacos por hibridação molecular: uma aula prática de química medicinal usando comprimidos de paracetamol e sulfadiazina e a ferramenta virtual *scifinder*[®]. **Quím. Nova**, v. 38, p. 868–873, 2015.

ARDUINI, F.; CASSINI, A.; AMINE, A.; RICCI, F.; MOSCONE, D.; PALLESCI, G. Electrocatalytic oxidation of thiocholine at chemically modified cobalt hexacyanoferrate screen-printed electrodes. **J. Electroanal. Chem.**, v. 626, p. 66–74, 2009.

CASTILHO, M. S.; STRADIOTTO, N. R. Determination of potassium ions in biodiesel using a nickel(II) hexacyanoferrate-modified electrode. **Talanta**, v.74, p.1630–1634, 2008.

CASTRO, S. S. L.; OLIVEIRA, M. F.; STRADIOTTO, N. R. Study of the Electrochemical Behavior of Histamine Using a Nafion®-Copper(II) Hexacyanoferrate Film-Modified Electrode. **Int. J. Electrochem. Sci.**, V.5, p.1447 – 1456, 2010.

CHEN, W.; TANG, J.; CHENG, H-J.; XIA, X-H. A simple method for fabrication of sole composition nickel hexacyanoferrate modified electrode and its application. **Talanta**, v. 80, p. 539–543, 2009

GANESH, V.; MAHESWARI, D. L.; BERCHMANS, S. Electrochemical behaviour of metal hexacyanoferrate converted to metal hydroxide films immobilized on indium tin oxide electrodes—Catalytic ability towards alcohol oxidation in alkaline médium. **Electrochim. Acta.**, v.56, p.1197–1207, 2011.

GHOLIVAND, M. G.; KHODADADIAN, M.; OMIDI, M. Amperometric sensor based on a graphene/copper hexacyanoferrate nano-composite for highly sensitive electrocatalytic determination of captopril. **Materials Science and Engineering C.**, v.33, p.774–781, 2013.

HAN, L.; WANG, Q.; TRICARD, S.; LIU, J.; FANG, J.; ZHAO, J.; SHENB, W. Amperometric detection of hydrogen peroxide utilizing synergistic action of cobalt hexacyanoferrate and carbon nanotubes chemically modified with platinum nanoparticles. **RSC Adv.**, v.3, 281-287, 2013.

HARRIS, D. C., *Análise Química Quantitativa*, 6ª Edição, LTC-Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., Rio de Janeiro-RJ, 2005.

HONORATO, T. C.; BATISTA, E.; NASCIMENTO, K. O.; PIRES, T. Aditivos alimentares: aplicações e toxicologia. **Rev. Verde**, v. 8, p. 01 - 11, 2013.

KARNJANAKOM, S.; MA, Y.; GUAN, G.; PHANTHONG, P.; HAO, X.; DU, X.; SAMART, C.; ABUDULA, A. Fabrication of nickel hexacyanoferrate film on carbon fibers by unipolar pulse electrodeposition method for electrochemically switched ion exchange application. **Electrochim. Acta.**, v.139, p.36–41, 2014.

MATSUURA, H.; WATANABE, S.; AKATSUKA, H.; OKAMOTO, Y.; ADYA, A. K. XAFS analyses of molten metal fluorides. **J. Fluor. Chem.**, v. 130, p.53-60, 2009.

MATTOS, I. L., GORTON, L. Filmes de metal-hexacianoferrato: uma ferramenta em química analítica. **Quím. Nova**, v. 24, p. 200–205, 2001

MOSES, P. R.; WIER, L. M.; MURRAY, R. W. Chemically modified tin Oxide Electrode. **Anal. Chem.**, v. 47, p. 1882-1886, 1975.

MURRAY, R. W. em Bard, A. J. (Ed.), *Electroanalytical Chemistry*. New York: M. Dekker, v. 13, p.191, 1984.

NEFF, V. D. Electrochemical oxidation and reduction of thin films of prussian blue. **J. Electrochem. Soc.**, v.125, p. 886–887, 1978.

PRABAKAR, S. J. R.; NARAYANAN, S. S. Amperometric determination of hydrazine using a surface modified nickel hexacyanoferrate graphite electrode fabricated following a new approach. **J. Electroanal. Chem.**, v. 617, p. 111–120, 2008.

SCHOLZ, F.; DOSTAL, A. The Formal Potentials of Solid Metal Hexacyanometalates. **Angew Clirm Inr. Ed. Enpl.** V.34, n.23-24, p.2685-2687, 1995.

SHARMA, V. V.; GUADAGNINI, L.; GIORGETTI, M.; TONELLI, D. Electrocatalytic determination of thiols using hybrid copper cobalt hexacyanoferrate modified glassy carbon electrode. **Sens. Actuators B Chem.**, v. 228, p. 16–24, 2016.

SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R.. Fundamentos de Química Analítica, Tradução da 8ª Edição norte-americana, Editora Thomson, São Paulo-SP, 2006.

TACCONI, N. R.; RAJESHWAR, K.; LEZNA, R. O. Metal Hexacyanoferrates:Electrosynthesis, in situ characterization, and applications **Chem. Mater.** v.15, p.3046-3062, 2003.

TIAN, L.; GAO, Y.; LI, L.; WU, W.; SUN, D.; LU, J.; LI, T. Determination of thiourea using a carbon paste electrode decorated with copper oxide nanoparticles. **Microchim Acta**, v.180, p. 607–612, 2013.

TIMOFEEV, V. V.; LEVIN, M. B.; STARIKOVA, A. A.; TROFIMOV, M. A.; KORNEEV, S. M.; MIKHELSON, K. N. Solid-Contact Ion-Selective Electrodes with Copper Hexacyanoferrate in the Transducer Layer. **Russ J. Electrochem.**, v. 54, p. 400–408, 2018.

CAPÍTULO 6

LÍQUIDO IÔNICO PRÓTICO PARA A CONSTRUÇÃO DE SENSOR ELETROQUÍMICO APLICADO NA DETECÇÃO DE PESTICIDA

Data de submissão: 16/01/2020

José Fernando de Macedo

Universidade Federal de Sergipe
Programa de Pós-Graduação em Química
São Cristóvão – Sergipe
<http://lattes.cnpq.br/3720990598641830>

Anderson Alex Conceição Alves

Universidade Federal de Sergipe
Programa de Pós-Graduação em Química
São Cristóvão – Sergipe
<http://lattes.cnpq.br/3685247328156156>

Mércia Vieira da Silva Sant'Anna

Universidade Federal de Sergipe
Programa de Pós-Graduação em Química
São Cristóvão – Sergipe
<http://lattes.cnpq.br/7763110962253466>

Michael Douglas Santos Monteiro

Universidade Federal de Sergipe
Programa de Pós-Graduação em Química
São Cristóvão - Sergipe
<http://lattes.cnpq.br/8097104264702877>

José Carlos dos Santos Junior

Universidade Federal de Sergipe
Programa de Pós-Graduação em Química
São Cristóvão – Sergipe
<http://lattes.cnpq.br/3580411959645679>

Jonatas de Oliveira Souza Silva

Universidade Federal de Sergipe
Departamento de Química
São Cristóvão – Sergipe
<http://lattes.cnpq.br/1361657720395265>

José Felipe dos Santos

Universidade Federal de Sergipe
Departamento de Química
<http://lattes.cnpq.br/5234169420338145>

Pedro Rafael da Cruz Almeida

Universidade Federal de Sergipe
Departamento de Química
São Cristóvão – Sergipe
<http://lattes.cnpq.br/2947906108380906>

Frederico Guilherme de Carvalho Cunha

Universidade Federal de Sergipe
Departamento de Física
São Cristóvão – Sergipe
<http://lattes.cnpq.br/4243799246537777>

Eliana Midori Sussuchi

Universidade Federal de Sergipe
Departamento de Química
São Cristóvão – Sergipe
<http://lattes.cnpq.br/8137586721918798>

RESUMO: Neste trabalho, é apresentado o desenvolvimento de um eletrodo modificado para a determinação do fungicida carbendazim (CBZ), amplamente utilizado em diversas culturas agrícolas no Brasil. O eletrodo modificado com o líquido iônico prótico acetato de 2-hidroxiethylamônio (EPC/2-HEAA) apresentou maior sensibilidade, quando comparado ao eletrodo não modificado. A Voltametria de Pulso Diferencial (VPD) foi utilizada em condições eletroquímicas otimizadas, indicando que o sensor proposto apresenta uma Resposta Linear Dinâmica (DLR) na faixa de 9,98 a 476,20 nmol L⁻¹, com limites de detecção e quantificação de

1,69 nmol L⁻¹ e 5,63 nmol L⁻¹, respectivamente. O estudo de repetibilidade mostrou um desvio padrão relativo (RSD) = 5,96% e o estudo de reprodutibilidade apresentou RSD = 5,63%. O sensor desenvolvido foi aplicado com sucesso para a determinação de CBZ em uma amostra de suco de uva integral enriquecido, sem necessidade de laboriosos procedimentos de pré-tratamento da amostra. O nível de recuperação obtido foi de 100,6%, demonstrando que não houve efeito matriz significativo da amostra. O método proposto indicou uma excelente performance eletroquímica do sensor modificado com líquido iônico para a determinação de carbendazim.

PALAVRAS-CHAVE: Líquido iônico prótico; Eletrodo modificado; Carbamatos; Suco de uva.

PROTIC IONIC LIQUID FOR THE CONSTRUCTION OF ELECTROCHEMICAL SENSOR APPLIED IN PESTICIDE DETECTION

ABSTRACT: In this work presents the development of a modified electrode for the determination of the fungicide carbendazim (CBZ), widely used in several agricultural crops in Brazil. The electrode modified with the protic ionic liquid 2-hydroxyethylammonium acetate (EPC/2-HEAA) showed greater sensitivity when compared to the unmodified electrode. The Differential Pulse Voltammetry (VPD) was used under optimized electrochemical conditions, indicating that the proposed sensor has a Dynamic Linear Response (DLR) in the range 9.98 to 476.20 nmol L⁻¹, with detection and quantification limits of 1.69 nmol L⁻¹ and 5.63 nmol L⁻¹, respectively. The repeatability study (standard deviation) showed RSD = 5.96% and the reproducibility study showed RSD = 5.63%. The developed sensor was successfully applied for the determination of CBZ in a sample of enriched whole grape juice, without the need for laborious pretreatment procedures of the sample. The level of recovery obtained was 100.6%, demonstrating that there was no significant matrix effect on the sample. The proposed method indicated an excellent electrochemical performance of the sensor modified with ionic liquid for the determination of carbendazim.

KEYWORDS: Protic ionic liquid; Modified electrode; Carbamates; Grape juice.

1 | INTRODUÇÃO

Líquidos iônicos (LI) são compostos puramente iônicos que apresentam um ponto de fusão abaixo de 100 °C (HAYES *et al.*, 2015; GREAVES & DRUMMOND, 2015) that is, where liquids are used as solvents.^{2,3} The solvent is the (excess. A subclasse de líquidos iônicos próticos (LIP) é formada pela transferência de prótons entre ácidos e bases de Brønsted (GREAVES & DRUMMOND, 2015). O que diferencia os LIP de outras classes de LI é a presença do próton no cátion do LIP, o qual mantém o LIP em equilíbrio com os precursores - ácido e base de Brønsted (GREAVES & DRUMMOND, 2015; HAYES *et al.*, 2015) that is, where liquids are used as solvents.^{2,3} The solvent is the (excess. As rotas de síntese para a produção de líquidos iônicos próticos são simples e de baixo custo. Além disso, suas propriedades físico-químicas, como baixa toxicidade e biodegradabilidade fizeram com que os líquidos iônicos próticos venham sendo mais investigados nos últimos anos (HAYES *et al.*, 2015).

O acetato de 2-hidroxi-etilamônio (2-HEAA) já foi proposto para várias aplicações na literatura. Alguns estudos avaliaram o 2-HEAA como solvente para a extração de ficobiliproteínas e alcaloides (RODRIGUES *et al.*, 2018, 2019; OLIVEIRA *et al.*, 2018) e solvente para a solubilização dos biopolímeros (DIAS *et al.*, 2020), além de auxiliar no fracionamento da biomassa no pré-tratamento do bagaço de cana-de-açúcar (ROCHA *et al.*, 2017). O 2-HEAA também foi proposto como um meio para separar a mistura azeotrópica isopropanol-água (BOLI, *et al.*, 2018), como solvente para soluções precursoras na síntese de ânodos de titânio aplicados aos sistemas de tratamento de águas residuais (SANTOS *et al.*, 2018), na síntese de nanopartículas magnéticas Fe_3O_4 e na preparação de derivados de piridina, atuando como material de suporte para o catalisador Fe_3O_4 -2-HEAA (SOBHANI *et al.*, 2018). Em uma gama mais ampla de aplicações, também foi usado como catalisador na síntese de compostos com atividades potencialmente biológicas e farmacológicas (SHI *et al.*, 2018).

Devido à sua alta condutividade, estabilidade eletroquímica e térmica, os líquidos iônicos são uma alternativa potencial e viável para serem usados como modificadores de eletrodos, como evidenciado por alguns estudos que investigaram líquidos iônicos hidrofóbicos e apróticos (MACFARLANE *et al.*, 2014; ĐORĐEVIĆ *et al.*, 2017). A literatura descreve a aplicação de outros líquidos iônicos como modificadores de eletrodos para a detecção de espécies contaminantes utilizando técnicas eletroquímicas (SHIDDIKY *et al.*, 2011; OPALLO & LESNIEWSKI, 2011; ABO-HAMAD, *et al.*, 2016). De acordo com buscas realizadas em plataformas de pesquisa, a aplicação do 2-HEAA em eletrodos ainda não foi realizada.

O pesticida metil-2-benzimidazole-carbamato (Carbendazim - CBZ) é classificado como poluente devido à sua persistência em diversas culturas de alimentos, solo e águas residuais (MAXIMIANO *et al.*, 2016; SILVA *et al.*, 2014). Em 2017, o Brasil foi considerado um dos maiores consumidores mundiais de CBZ, com uma importação média de 4,5 milhões de toneladas (GLOBAL CROPPROTECTION, 2018). Este pesticida tem uma ação fungicida e é atualmente utilizado em diversas culturas de alimentos, incluindo frutas cítricas (MINISTÉRIO DA SAÚDE, 2019). É classificado como moderadamente tóxico pela ANVISA (Agência Nacional de Vigilância Sanitária), sendo absolutamente necessário o monitoramento dos resíduos de CBZ (MINISTÉRIO DA SAÚDE, 2019).

Os métodos atuais de monitoramento empregam técnicas como a cromatografia líquida acoplada a espectrometria de massas, que tem custos elevados de solventes orgânicos e tempo de preparo de amostra (LEE *et al.*, 2018; WANG *et al.* 2019). Em contrapartida, as técnicas eletroquímicas têm vantagens como baixo custo, respostas rápidas, alta sensibilidade, simplicidade de interpretação de dados e a possibilidade de realizar análises sem pré-tratamento das amostras complexas (MAXIMIANO *et al.*, 2018; BAKIRHAN *et al.*, 2018). Diferentes materiais como zeólitas (MAXIMIANO *et al.*, 2018), nanofolhas de grafeno (WEI *et al.*, 2018), nanotubos de carbono (LIAO *et al.*, 2019), óxido

de grafeno reduzido (SANTANA *et al.*, 2019; TIAN *et al.*, 2019), entre outros, já foram utilizados para modificação de eletrodos e aplicados na detecção de CBZ. Este trabalho descreve a síntese e aplicação do líquido iônico acetato de 2-hidroxietilamônio como um modificador de eletrodo para o desenvolvimento de um sensor eletroquímico para a determinação de carbendazim em amostras de suco de uva.

2 | EXPERIMENTAL

2.1 Materiais

Pó de grafite (C), óleo mineral (nujol) e carbendazim ($C_9H_9N_3O_2$) foram obtidos da Sigma Aldrich®. Monoetanolamina ($NH_2CH_2CH_2OH$ 99,8%), ácido acético glacial (CH_3COOH 99,8%) e ácido bórico (H_3BO_3 99,5%) foram obtidos da Neon®. Ácido fosfórico (H_3PO_4 98,0%) e hidróxido de sódio ($NaOH$ 98,0%) foram obtidos da Dinâmica®. O suco de uva foi obtido comercialmente no mercado local e possui a seguinte composição: água, polpa de uva, açúcar, ácido cítrico, aroma natural e ácido ascórbico. Todas as soluções foram preparadas usando os reagentes sem purificação adicional e a água ultrapura foi obtida de um sistema Milli-Q®.

2.2 Síntese de acetato de 2-hidroxietilamônio (2-HEAA)

A síntese do líquido iônico seguiu a metodologia descrita por Alvarez *et al.* (ALVAREZ *et al.*, 2011). A monoetanolamina (0,14 mol) foi adicionada a um balão de fundo redondo de 50,00 mL equipado com condensador de refluxo, termômetro e funil de bromo contendo ácido acético concentrado (0,15 mol) que foi adicionado lentamente à solução por cerca de 40 minutos sob constante agitação magnética. O balão foi montado em um banho de gelo, onde a temperatura era continuamente e cuidadosamente controlada para ser mantida dentro da faixa de 20-25 °C por 24 horas. Após esse período, obteve-se um líquido viscoso amarelo escuro. Para reduzir a quantidade de água e o excesso de reagentes precursores, o produto foi levado ao rotavapor a 90 °C e, em seguida, armazenado em frasco âmbar sob refrigeração a 4 °C. Processos adicionais de purificação não foram considerados necessários, com base na literatura para aplicação de LI em eletrodos (OLIVEIRA *et al.*, 2015; OPALLO & LESNIEWSKI, 2011). O líquido iônico obtido foi caracterizado por espectroscopia vibracional na região infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), utilizando um espectrofotômetro VARIAN 640-IR no modo de reflexão total atenuada (ATR) com resolução de 4 cm^{-1} . Os espectros Raman foram obtidos utilizando um espectrômetro dispersivo Bruker Optik GmbH Senterra usando o laser de 785 nm e intensidade do feixe de 100 mW, com um tempo de integração de 30 segundos.

2.3 Solução padrão de carbendazim

Uma solução estoque do CBZ (1,0 $mmol L^{-1}$) foi preparada dissolvendo o padrão

sólido em 50,00 mL de acetonitrila/tampão Britton-Robinson (pH 2,0) na proporção de 1:9 (v/v). Outras soluções de CBZ foram preparadas por diluição.

2.4 Eletrodos

O eletrodo de pasta de carbono não modificado (EPC) foi preparado pela mistura de pó de grafite e óleo mineral com uma razão de 7:3 (m:m) e foi utilizado para comparação. O eletrodo modificado (EPC/2-HEAA) foi preparado pela mistura de pó de grafite, óleo mineral e líquido iônico na proporção de 7:2:1 (m/m/m) razão em massa. Os componentes da pasta foram homogeneizados manualmente por 20 minutos. Posteriormente, a pasta foi introduzida em um tubo de polipropileno ($\Phi = 4,8$ mm), e para contato elétrico foi utilizado um fio de cobre ($\Phi = 3,0$ mm). Após cada análise, o eletrodo foi polido manualmente usando uma superfície plana do papel filtro.

2.5 Análises eletroquímicas

Os experimentos eletroquímicos foram realizados utilizando um Potentiostat/Galvanostat PGSTAT 100N da Metrohm Autolab controlado pelo software NOVA 2.1.3. Foi utilizada uma célula eletroquímica de três eletrodos com capacidade de 10,00 mL. Os eletrodos EPC e EPC/2-HEAA foram utilizados como eletrodos de trabalho, um fio de platina foi usado como um eletrodo auxiliar, e o eletrodo Ag/AgCl/KCl ($3,0 \text{ mol L}^{-1}$) como referência. A técnica de Voltametria de Pulso Diferencial (VPD) foi utilizada para investigar os parâmetros instrumentais para a construção de um método analítico para a determinação de CBZ. A metodologia de escolha seguiu a estratégia *ex-situ* (SANT'ANNA *et al.*, 2020), que consistia em uma etapa inicial de pré-concentração do analito apenas em circuito aberto. Outra célula, contendo somente o eletrólito suporte foi utilizada para a etapa de leituras voltamétrica. Uma solução de $10,00 \mu\text{mol L}^{-1}$ de CBZ em tampão BR ($0,15 \text{ mol L}^{-1}$) foi utilizada durante a otimização da faixa de pH (2,0 a 8,0), a variação do tempo de pré-concentração (0 a 900 s) e para o ajuste dos parâmetros da técnica: velocidade de varredura, tempo de pulso e amplitude de pulso. Os valores otimizados para os parâmetros estudados foram usados para a construção da curva analítica com intervalo de concentração de CBZ de 9,98 a $476,20 \text{ nmol L}^{-1}$. As medições foram realizadas em triplicata ($n = 3$) e foram determinados os desvios padrão. Os voltamogramas de pico anódico foram submetidos à correção da linha de base utilizando o *software* NOVA 2.1.3 e foram consideradas as intensidades máximas de pico anódico. Os limites de detecção (LOD) e quantificação (LOQ) foram calculados considerando o desvio padrão (Sd) de 10 medições de solução do eletrólito de suporte. Esses parâmetros foram obtidos mediante a montagem de uma curva relacionando a intensidade de corrente média de pico anódico em função das concentrações de carbendazim adicionadas: I_{PA} vs. C_{CBZ} . As relações matemáticas utilizadas foram: $\text{LOD} = 3 (S_d/b)$ e $\text{LOQ} = 10 (S_d/b)$ onde b é a inclinação dos gráficos de I_{PA} vs C_{CBZ} .

A precisão do método foi avaliada pela repetibilidade e reprodutibilidade do eletrodo na presença de $0,05 \mu\text{mol L}^{-1}$ do CBZ em tampão BR pH 6,0. O estudo de repetibilidade foi avaliado com um único EPC/2-HEAA, seis medidas foram feitas com renovação da superfície de eletrodo em cada medição. Enquanto para a reprodutibilidade, seis eletrodos foram usados com uma única leitura de cada um. No estudo da seletividade de eletrodo, algumas espécies nitrogenadas (carbaril, methyl parathion, fenamiphos, paraquat e ametrin) e os sais de cloreto de cálcio e magnésio foram avaliados como possíveis interferentes no sinal voltamétrico de CBZ. O estudo avaliou as proporções de 0,1:1,0 (interferentes:CBZ) e 1,0:1,0 (interferentes:CBZ).

2.6 Determinação de carbendazim (CBZ) no suco de uva

Uma alíquota de $25,00 \mu\text{L}$ de suco de uva fortificado com uma concentração final conhecida de CBZ igual a $0,098 \mu\text{mol L}^{-1}$ ($0,019 \text{ mg L}^{-1}$) foi adicionada à célula de pré-concentração contendo $10,00 \text{ mL}$ de tampão BR pH 6,0. Não houve a necessidade da aplicação de procedimentos de pré-tratamento de amostra laboriosos. A determinação de CBZ foi realizada utilizando-se sucessivas adições da solução padrão, resultando em concentrações finais de $0,29, 0,49, 0,69, 1,38, 1,86, 2,34, 2,81$ e $3,18 \mu\text{mol L}^{-1}$ da CBZ.

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Caracterização do acetato de 2-hidroxietilamônio (2-HEAA)

A Figura 1a apresenta os espectros de FTIR obtidos para a monoetanolamina, o ácido acético e o líquido iônico 2-HEAA. Os espectros característicos dos precursores da síntese são bem conhecidos e já foram descritos na literatura (BARBOSA, 2013; SCHMITZHAUS *et al.*, 2020; CAMARGO *et al.*, 2016). A banda a 1543 cm^{-1} é atribuída a uma deformação angular em plano (δ) da ligação de amina primária (N-H). As bandas em 1018 e 1072 cm^{-1} são características do estiramento da ligação C-N da monoetanolamina. No espectro do ácido acético, as bandas em 1713 cm^{-1} e 1265 cm^{-1} são características dos estiramentos de C=O e C-O da carbonila, respectivamente. A banda larga de 2750 a 3685 cm^{-1} corresponde ao alongamento do O-H, característico dos ácidos carboxílicos. A região ampliada entre 1220 cm^{-1} e 1720 cm^{-1} do espectro do 2-HEAA corresponde à combinação dos estiramentos C-H do íon acetato com a deformação (δ) de N-H da amina (CAMARGO *et al.*, 2016). A banda a 1635 cm^{-1} do líquido iônico 2-HEAA é referente ao NH_3^+ que teve um aumento de intensidade quando comparada com a banda de deformação (δ) da monoetanolamina. As bandas em 1412 cm^{-1} e 1558 cm^{-1} são atribuídas aos estiramentos simétricos (ν_s) e assimétricos (ν_{as}), respectivamente, do O-C-O do íon acetato. Enquanto que as bandas em 1018 cm^{-1} e 1072 cm^{-1} corresponde ao estiramento C-N (BARBOSA, 2013; SCHMITZHAUS *et al.*, 2020). A banda larga na faixa de 2400 cm^{-1} a 3680 cm^{-1} corresponde ao estiramento

de O-H, que sobrepõem as bandas de estiramento de N-H da monoetanolamina e do cátion do LIP (ALVAREZ *et al.*, 2011; BARBOSA, 2013; SCHMITZHAUS *et al.*, 2020; CAMARGO *et al.*, 2016).

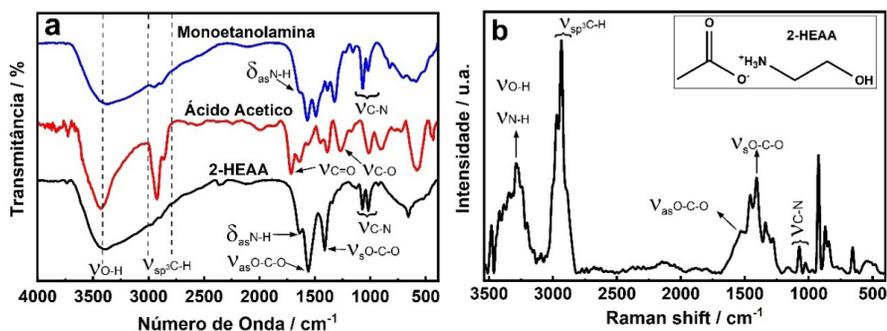


Figura 1 - (a) Espectros FTIR da monoetanolamina, do ácido acético e do líquido iônico acetato de 2-hidroxiethylamônio (2-HEAA); (b) Espectro Raman do 2-HEAA. Objeto inserido: Estrutura iônica do 2-HEAA.

A Figura 1b mostra o espectro de Raman do 2-HEAA, a banda larga na região de 3131 cm⁻¹ a 3462 cm⁻¹ é característico do estiramento de N-H do íon amônio combinado com o estiramento de O-H (CAMARGO *et al.*, 2016). As bandas em 1536 cm⁻¹ e 1408 cm⁻¹ são dos estiramentos simétricos (ν_s) e assimétricos (ν_{as}) do íon acetato, respectivamente. Os estiramentos C-N do cátion de 2-hidroxiethylamônio são observados em 1025 cm⁻¹ e 1072 cm⁻¹. Portanto, os dados FTIR e Raman corroboram para a formação do líquido iônico prótico (2-HEAA).

3.2 Otimização de parâmetros para detecção de carbendazim

A influência do pH no comportamento eletroquímico do CBZ foi avaliada utilizando 10,00 $\mu\text{mol L}^{-1}$ do analito em solução tampão BR na faixa pH de 2,0 a 8,0 (Figura 2a). A determinação do CBZ utilizando o eletrodo apresentou maior sensibilidade no pH 6,0 e, portanto, foi selecionado para experimentos subsequentes.

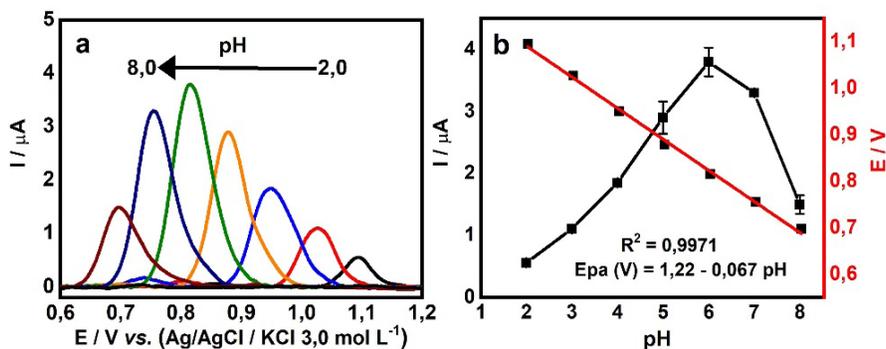
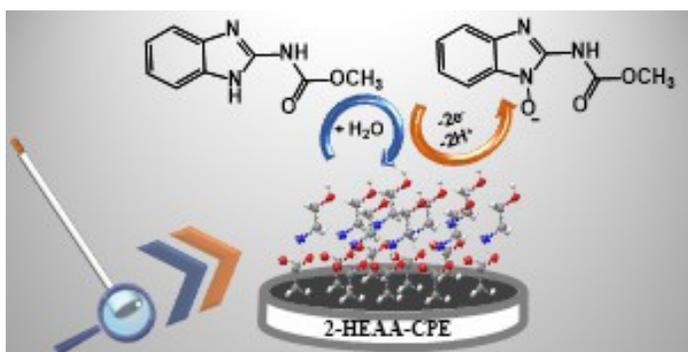


Figura 2 - (a) Variação de corrente de pico anódico do EPC/2-HEAA para estudo de pH na presença de $10 \mu\text{mol L}^{-1}$ CBZ em tampão BR na faixa de pH 2,0 – 8,0, tempo de pré-concentração de 10 min, tempo de pulso de 50,4 ms, amplitude de pulso de 20 mV e velocidade de varredura = 10 mV s^{-1} ; (b) Correlação de I e E_{AP} em função do pH.

À medida que o pH aumentou (Figura 2b), observou-se o deslocamento linear do potencial de pico anódico do CBZ para valores menos positivos, resultando em uma inclinação da equação da reta igual a $66,7 \text{ mV pH}^{-1}$ ($R^2 = 0,9966$). Este valor é próximo de $59,0 \text{ mV}$, sugerindo um número igual de prótons e elétrons durante o processo de oxidação eletroquímica do CBZ (Esquema 1).



Esquema 1 - Sugestão do mecanismo de oxidação de CBZ na superfície do eletrodo modificado EPC/2-HEAA(Gao *et al.*, 2019).

O efeito do tempo de pré-concentração na intensidade de corrente de pico anódico do CBZ foi investigado variando de 0 a 900 segundos, utilizando a técnica VPD (Figura 3). Observou-se um aumento na corrente de pico anódico de CBZ quando o tempo de pré-concentração aumentou de 0 para 450 s, resultando em uma maior interação de CBZ com a superfície do EPC/2-HEAA. Houve a saturação de CBZ na superfície do eletrodo EPC/2-HEAA com possíveis mecanismos de variação de equilíbrio, observado pela diminuição

na corrente de pico anódico após 450 s. Vale ressaltar que tal comportamento também foi relatado por outros estudos (ĐORĐEVIĆ *et al.*, 2017; Wei *et al.*, 2018; Tian *et al.*, 2019). O tempo de 450 s foi selecionado devido à melhor resposta de intensidade de corrente de pico anódico.

Os parâmetros da técnica VPD (velocidade de varredura, tempo de pulso e amplitude de pulso) foram explorados sistematicamente para determinar a configuração ideal para a detecção de CBZ (Figura 3). É possível observar que os parâmetros da técnica do VPD influenciaram significativamente no aumento do sinal analítico do CBZ.

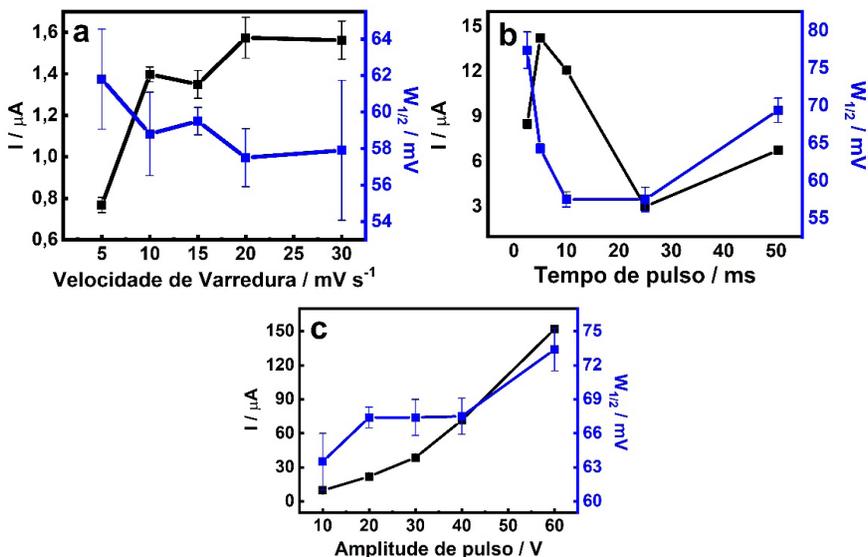


Figura 3 - Dependência do pico anódico (I) e da largura de meia altura ($W_{1/2}$) com velocidade de varredura (a); tempo de pulso (b); amplitude de pulso (c).

A Figura 3a mostra que a intensidade de corrente de pico anódico aumenta até 20 mV s^{-1} , enquanto o valor da largura à meia altura ($W_{1/2}$) diminui, contribuindo para uma melhor definição de pico. Assim, foi escolhida a velocidade de varredura de 20 mV s^{-1} . A Figura 3b mostra que a maior intensidade de corrente foi obtida em 5 ms, com pequenas variações de $W_{1/2}$, mantendo uma boa resolução de pico. No estudo da influência da amplitude do pulso (Figura 3c), observou-se um aumento gradual na intensidade da corrente de pico anódico e a intensidade máxima do sinal foi atingida em 60 mV.

Foi realizado um comparativo entre os parâmetros iniciais e as condições otimizadas de análise para verificar o desempenho eletroquímico dos eletrodos sem modificação (EPC) e modificado com LIP na detecção de $10 \mu\text{mol L}^{-1}$ CBZ, utilizando a técnica de voltametria de pulso de diferencial (Figura 4).

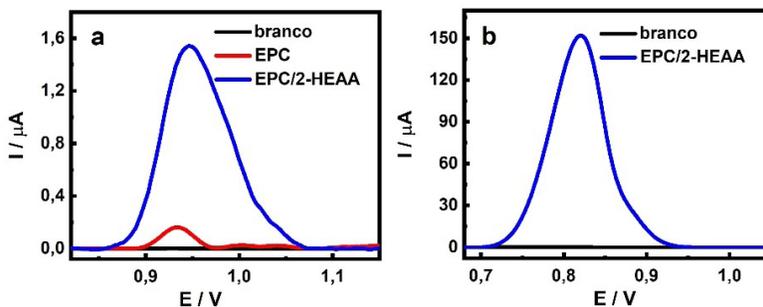


Figura 4 – (a) Voltamogramas de pulso diferencial obtidos para os eletrodos EPC e EPC/2-HEAA em $10,0 \mu\text{mol L}^{-1}$ CBZ, tampão BR (pH 4,0), 10 minutos de tempo de pré-concentração, $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$, 50 ms de tempo de pulso e 20 mV de amplitude de pulso; (b) Os voltamogramas obtidos para EPC/2-HEAA em condições otimizadas.

O desempenho do EPC/2-HEAA foi superior ao do EPC, exibindo um pico anódico de 10 vezes maior com potencial de +0,95 V, em condições não otimizadas (Figura 4a). Utilizando as condições otimizadas, o eletrodo EPC/2-HEAA demonstrou uma intensidade de corrente de pico anódico muito superior aos da Figura 4a, com um potencial menos positivo de +0,82 V (Figura 4b). Isso se deve à maior condutividade que o eletrodo modificado com LIP apresenta quando comparado ao eletrodo sem modificação. De acordo com Opallo e Lesniewski (OPALLO & LESNIEWSKI, 2011), o aumento da área eletroativa do eletrodo modificado com líquido iônico deve-se à migração de uma fração do eletrólito que é transferido através da interface LI/eletrólito, de modo que o processo de transferência de elétrons ocorra também na interface de carbono/LI. Em contraste, no eletrodo não modificado, a transferência de elétrons ocorre apenas na interface grafite/eletrólito.

3.3 Desempenho analítico do eletrodo modificado (EPC/2-HEAA)

A avaliação de desempenho do método analítico proposto para a determinação de CBZ foi realizada através da construção de uma curva analítica. As intensidades de corrente de pico anódico aumentaram com as adições da solução de CBZ e resultaram no sinal analítico variando linearmente entre as concentrações de 9,98 a 476,20 nmol L^{-1} (Figura 5). As análises voltamétricas foram realizadas em triplicatas ($n = 3$) para cada ponto na curva, gerando uma equação de $I(\mu\text{A}) = 3,32 \cdot 10^{-7} + 84,51 [\text{CBZ}] (\mu\text{mol L}^{-1})$, $R^2 = 0,9964$. Os valores calculados de LOD e LOQ foram de 1,69 nmol L^{-1} e 5,63 nmol L^{-1} , respectivamente, demonstrando que o eletrodo EPC/2-HEAA tem alta detectabilidade para o CBZ, considerando o menor valor de LOD calculado.

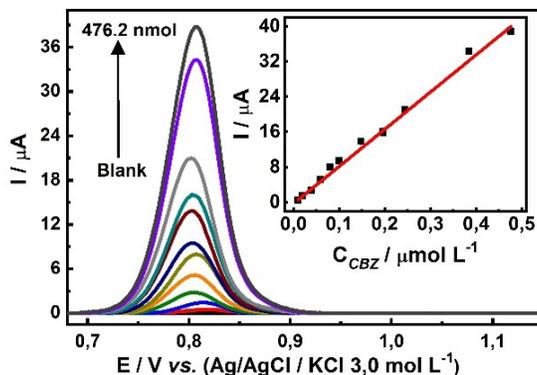


Figura 5 – Voltamogramas de pulso diferencial para diferentes concentrações de CBZ (9,98; 19,96; 39,84; 59,64; 79,36; 99,90; 148,7; 196,10; 243,90; 384,6 e 476,20 nmol L⁻¹). Condições de pré-concentração: tampão BR (pH 6,0) por 450 s. Condições de leitura voltamétrica: tampão BR (pH 6,0), $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$, tempo de pulso de 5,0 ms e amplitude de pulso de 60 mV. Gráfico inserido: Correlação linear entre as concentrações de CBZ e intensidade de pico (I).

O método analítico foi comparado com outros estudos descritos na literatura (Tabela 1), onde se pode evidenciar a alta detectabilidade do sensor EPC/2-HEAA desenvolvido, atribuída principalmente à maior área eletroativa da superfície do eletrodo devido às propriedades do líquido iônico.

Eletrodo	Técnica	Faixa linear	Limite de detecção	Referência
		$\mu\text{mol L}^{-1}$		
[HMIMTFS]/MEPC	VSAPD	0,052 – 1.29	0,00889	(ĐORĐEVIĆ <i>et al.</i> , 2017)
ZMEPC2/1000H8	SWV	0,100 – 2.35	0,0035	(MAXIMIANO <i>et al.</i> , 2018)
GS/GCE	Cc	0,005 – 1.57	0,00078	(WEI <i>et al.</i> , 2018)
CMC-MWCNTs/GCE	VPD	0,030 – 10.00	0,015	(LIAO <i>et al.</i> , 2019)
QD-rGO/EPC	VPD	0,0998 – 11.80	0,0916	(SANTANA <i>et al.</i> , 2019)
NP-Cu/RGO/GCE	VPD	0,500 – 30.00	0,09	(TIAN <i>et al.</i> , 2019)
EPC-rGO/B	VPD	0,030 – 0.90	0,0023	(SANT'ANNA <i>et al.</i> , 2020)
EPC/2-HEAA	VPD	0,010 – 0.48	0,00169	*

Eletrodo de Pasta de carbono modificado (EPC/MEPC), eletrodo de carbono vidrado (GCE), voltametria stripping adsorptive de pulso diferencia (VSAPD), voltametria de onda quadrada (SWV), cronocoulometria (CC) e voltametria de pulso diferencial (VPD); [HMIMTFS]: 1-hexyl-3-metilimidazolium bis (trifluorometil sulfonil)imide, Z/100H8: zeolita recristalizada a 100 °C por 8 horas; GS: nanotubos de grafeno, CMC: carboximetil celulose; MWCNTs: nanotubos de carbono multi-paredes; QD: quantum dots; NP-Cu: Cobre nanoporoso e rGO: Óxido de grafeno reduzido. * Neste trabalho.

Tabela 1 - Comparação dos vários eletrodos modificados para determinação carbendazim descrita na literatura.

A repetibilidade e a reprodutibilidade do EPC/2-HEAA foram avaliadas pela detecção de $0,05 \mu\text{mol L}^{-1}$ de CBZ. O desempenho eletroquímico da repetibilidade resultou em um desvio padrão relativo (RSD) de 5,96%. Para avaliar a reprodutibilidade, foram realizadas medições em seis superfícies diferentes do EPC/2-HEAA, resultando em um RSD de 5,63%, demonstrando alta reprodutibilidade do eletrodo proposto.

3.4 Análise de substâncias concomitantes e aplicação da estratégia analítica no suco de uva

Para investigar a seletividade do EPC/2-HEAA, foram avaliados compostos nitrogenados e espécies inorgânicas que possam atuar como possíveis interferentes no sinal analítico (Figura 6). Utilizou-se concentração fixa de $0,05 \mu\text{mol L}^{-1}$ CBZ e dois níveis de concentração dos interferentes, nas razões de 0,1:1,0 e 1,0:1,0 (interferentes:CBZ). A variação da intensidade de corrente de pico anódico foi inferior a 6,0% na presença dos íons Mg^{2+} , Ca^{2+} e das substâncias nitrogenadas carbaril, fenamifos e paraquat, avaliados nas duas razões investigadas. Enquanto que na presença de methyl paration e ametrin, a variação na corrente foi de 6,63% (razão 0,1:1,0) e 7,21% (razão 1,0:1,0), respectivamente. Assim, o EPC/2-HEAA mostrou excelente seletividade na presença de espécies inorgânicas e nitrogenadas que podem coexistir no suco de uva.

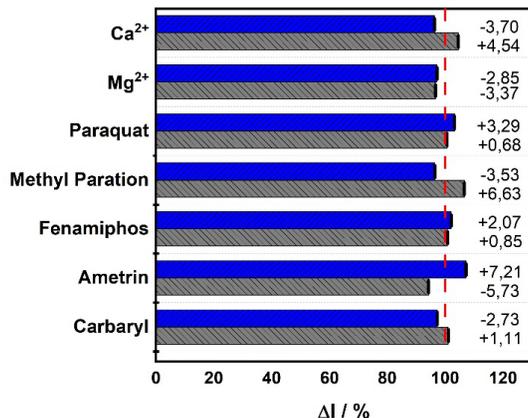


Figura 6 - CBZ ($1,0 \mu\text{molL}^{-1}$) na presença de substâncias orgânicas e inorgânicas, (cinza) proporção 0,1:1 e (azul) proporção 1,0:1,0 (interferentes:CBZ).

O sensor proposto foi aplicado para a determinação do carbendazim em suco de uva (Figura 7a-b). A amostra foi adquirida em um supermercado local e não foi realizado nenhum pré-tratamento laborioso.

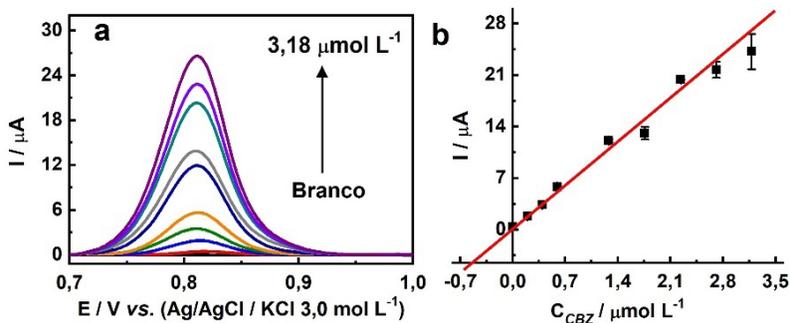


Figura 7 - (a) Voltamogramas de pulso diferencial para quantificação da CBZ em amostra de suco de uva em concentrações de 0,098, 0,298, 0,496, 0,693, 1,38, 1,86, 2,34, 2,81, 3,18 $\mu\text{mol L}^{-1}$; (b) Curva de adição padrão CBZ. Condições de pré-concentração: tampão BR (pH 6,0) contendo CBZ, tempo de pré-concentração 450 s. Condições de leitura voltamétrica: tampão BR (pH 6,0), $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$, tempo de pulso de 5,0 ms e amplitude de pulso de 60 mV.

Os resultados obtidos para a recuperação da CBZ no suco de uva fortificada foram de 100,6% e 106,7%. Esses valores demonstram que o sensor desenvolvido teve um excelente desempenho e pode ser utilizado para a determinações bem sucedidas de carbendazim em outras matrizes complexas.

4 I CONCLUSÃO

O eletrodo modificado com o líquido iônico prótico 2-HEAA mostrou excelente desempenho para a determinação do carbendazim em amostra de suco de uva. Em condições otimizadas, o EPC/2-HEAA apresentou boa linearidade com baixos limites de detecção e quantificação, apresentando boa precisão e seletividade apreciável. O sensor proposto mostrou bons níveis de recuperações de CBZ em uma matriz de suco de uva sem procedimento laborioso no pré-tratamento da amostra. Assim, é possível afirmar que o sensor desenvolvido é uma alternativa viável e pode substituir outros sensores eletroquímicos por ser de fácil obtenção e apresentar uma boa relação custo-benefício, uma vez que a preparação do LIP tem uma simples rota de síntese e o dispositivo eletrônico é feito com materiais simples e de baixo custo em comparação com outros sensores.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq e CAPES, ao Laboratório de Corrosão e Nanotecnologia (LCNT), ao Centro de Competências de Petróleo e Gás de Sergipe (NUPEG/PETROBRAS/UFS), ao Centro laboratório de Química Multiusuário (CLQM) e o Programa de Pós-Graduação em Química (PPGQ) da Universidade Federal de Sergipe.

REFERÊNCIAS

- ABO-HAMAD, A.; ALSAADY, M. A.; HAYYAN, M.; JUNEIDI, I.; HASHIM, M. A. **Ionic Liquid-Carbon Nanomaterial Hybrids for Electrochemical Sensor Applications: A Review**. *Electrochimica Acta*, v. 193, p. 321–343, 2016.
- ALVAREZ, V. H.; MATTEDI, S.; MARTIN-PASTOR, M.; AZNAR, M.; IGLESIAS, M. **Thermophysical properties of binary mixtures of {ionic liquid 2-hydroxy ethylammonium acetate + (water, methanol, or ethanol)}**. *Journal of Chemical Thermodynamics*, v. 43, n. 7, p. 997–1010, 2011.
- BAKIRHAN, N. K.; USLU, B.; OZKAN, S. A. **The Detection of Pesticide in Foods Using Electrochemical Sensors**. [s.l.] Elsevier Inc., 2018.
- BARBOSA, L. C. DE A. **Espetroscopia no Infravermelho na caracterização de compostos orgânicos**. 1º ed. Universidade Federal de Viçosa: Editora UFV, cap. 5, p. 120-122, 2013.
- BOLI, E.; DIMOU, E.; VOUTSAS, E. **Separation of the isopropanol-water azeotropic mixture using ionic liquids**. *Fluid Phase Equilibria*, v. 456, p. 77–83, 2018.
- CAMARGO, D.; ANDRADE, R. S.; FERREIRA, G. A.; MAZZER, H.; CARDOZO-FILHO, L.; IGLESIAS, M. **Investigation of the rheological properties of protic ionic liquids**. *Journal of Physical Organic Chemistry*, v. 29, n. 11, p. 604–612, 2016.
- DIAS, R. M.; SOSA, F. H. B.; COSTA, M. C. DA. **Dissolution of lignocellulosic biopolymers in ethanolamine-based protic ionic liquids**. *Polymer Bulletin*, n. 0123456789, 2019.
- DORĐEVIĆ, J. S.; MAKSIMOVIĆ, V. M.; GADŽURIĆ, S. B.; TRTIĆ-PETROVIĆ, T. M. **Determination of Carbendazim by an Ionic Liquid-Modified Carbon Paste Electrode**. *Analytical Letters*, v. 50, n. 7, p. 1075–1090, 2017.
- GAO, X.; GAO, Y.; BIAN, C.; MA, H.; LIU, H. **Electroactive nanoporous gold driven electrochemical sensor for the simultaneous detection of carbendazim and methyl parathion**. *Electrochimica Acta*, v. 310, p. 78–85, 2019.
- GLOBAL CROPPROTECTION. **Brasil importou 4,5 mil toneladas de Carbendazim em 2017**. Disponível em: <<https://globalcropprotection.com/2018/04/12/brasil-importa-4-5-mil-toneladas-de-carbendazim-em-2017/>>. Acessado em outubro 2020.
- GREAVES, T. L.; DRUMMOND, C. J. **Protic Ionic Liquids: Evolving Structure-Property Relationships and Expanding Applications**. *Chemical Reviews*, v. 115, n. 20, p. 11379–11448, 2015.
- HAYES, R.; WARR, G. G.; ATKIN, R. **Structure and Nanostructure in Ionic Liquids**. *Chemical Reviews*, v. 115, n. 13, p. 6357–6426, 2015.
- LEE, H. S.; RAHMAN, M. M.; CHUNG, H. S.; KABIR, H.; YOON, K. S.; CHO, S. K.; ABD EL-ATY, A. M.; SHIM, J. H. **An effective methodology for simultaneous quantification of thiophanate-methyl, and its metabolite carbendazim in pear, using LC-MS/MS**. *Journal of Chromatography B: Analytical Technologies in the Biomedical and Life Sciences*, v. 1095, n. July, p. 1–7, 2018.

- LIAO, X.; HUANG, Z.; HUANG, K.; QIU, M.; CHEN, F.; ZHANG, Y.; WEN, Y.; CHEN, J. **Highly sensitive detection of carbendazim and its electrochemical oxidation mechanism at a nanohybrid sensor.** *Journal of the Electrochemical Society*, v. 166, n. 6, p. B322–B327, 2019.
- MACFARLANE, D. R.; TACHIKAWA, N.; FORSYTH, M.; PRINGLE, J. M.; HOWLETT, P. C.; ELLIOTT, G. D.; DAVIS, J. H.; WATANABE, M.; SIMON, P.; ANGELL, C. A. **Energy applications of ionic liquids.** *Energy and Environmental Science*, v. 7, n. 1, p. 232–250, 2014.
- MAXIMIANO, E. M.; CARDOSO, C. A. L.; ARRUDA, G. J. **Deteção Eletroquímica de Carbendazim em Sucos de Frutas Cítricas Utilizando Eletrodo de Pasta de Carbono.** *Orbital - The Electronic Journal of Chemistry*, v. 8, n. 4, p. 232–239, 2016.
- MAXIMIANO, E. M.; LIMA, F. DE; CARDOSO, C. A. L.; ARRUDA, G. J. **Modification of carbon paste electrodes with recrystallized zeolite for simultaneous quantification of thiram and carbendazim in food samples and an agricultural formulation.** *Electrochimica Acta*, v. 259, p. 66–76, 2018.
- MINISTÉRIO DA SAÚDE. **Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA).** Disponível em: <<http://portal.anvisa.gov.br/>>. Acessado em outubro 2020.
- OLIVEIRA, L. H.; SOUZA, A. C. D.; PIZZUTI, L.; FERREIRA, V. S.; PRADELA FILHO, L. A.; TAKEUCHI, R. M.; SANTOS, A. L. DOS; TRINDADE, M. A. G. **Determinação Voltamétrica do Antioxidante Galato de Propila em Biodiesel Empregando Eletrodos de Pasta de Carbono Modificados com Líquido Iônico.** *Orbital - The Electronic Journal of Chemistry*, v. 6, n. 4, p. 255–266, 2015.
- OLIVEIRA, N. S. DE; CARLOS, A. L. S. DA; MATTEDI, S.; SOARES, C. M. F.; SOUZA, R. L.; FRICKS, A. T.; LIMA, Á. S. **Ionic liquid-based ultrasonic-assisted extraction of alkaloids from cacao (Theobroma cacao).** *Chemical Engineering Transactions*, v. 64, p. 49–54, 2018.
- OPALLO, M.; LESNIEWSKI, A. **A review on electrodes modified with ionic liquids.** *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 656, n. 1–2, p. 2–16, 2011.
- ROCHA, E. G. A.; PIN, T. C.; RABELO, S. C.; COSTA, A. C. **Evaluation of the use of protic ionic liquids on biomass fractionation.** *Fuel*, v. 206, p. 145–154, 2017.
- RODRIGUES, R. D. P.; CASTRO, F. C. DE; SANTIAGO-AGUIAR, R. S. DE; ROCHA, M. V. P. **Ultrasound-assisted extraction of phycobiliproteins from Spirulina (Arthrospira) platensis using protic ionic liquids as solvent.** *Algal Research*, v. 31, n. February, p. 454–462, 2018.
- RODRIGUES, R. D. P.; LIMA, P. F. DE; SANTIAGO-AGUIAR, R. S. DE; ROCHA, M. V. P. **Evaluation of protic ionic liquids as potential solvents for the heating extraction of phycobiliproteins from Spirulina (Arthrospira) platensis.** *Algal Research*, v. 38, n. December 2018, p. 101391, 2019.
- SANT'ANNA, M. V. S.; CARVALHO, S. W. M. M.; GEVAERD, A.; SILVA, J. O. S.; SANTOS, E.; CARREGOSA, I. S. C.; WISNIEWSKI, A.; MARCOLINO-JUNIOR, L. H.; BERGAMINI, M. F.; SUSSUCHI, E. M. **Electrochemical sensor based on biochar and reduced graphene oxide nanocomposite for carbendazim determination.** *Talanta*, v. 220, n. July, p. 1–8, 2020.
- SANTANA, P.; LIMA, J.; SANTANA, T.; SANTOS, L.; MATOS, C.; COSTA, L. DA; GIMENEZ, I.; SUSSUCHI, E. **Semiconductor Nanocrystals-Reduced Graphene Composites for the Electrochemical Detection of Carbendazim.** *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 30, n. 6, p. 1302–1308, 2019.

SANTOS, M. O.; SANTOS, G. DE O. S.; MATTEDI, S.; GRIZA, S.; EGUILUZ, K. I. B.; SALAZAR-BANDA, G. R. **Influence of the calcination temperature and ionic liquid used during synthesis procedure on the physical and electrochemical properties of $Ti/(RuO_{2/0.8}-(Sb_2O_4)_{0.2}$ anodes.** Journal of Electroanalytical Chemistry, v. 829, n. May, p. 116–128, 2018.

SCHMITZHAUS, T. E.; ORTEGA VEGA, M. R.; SCHROEDER, R.; MULLER, I. L.; MATTEDI, S.; MALFATTI, C. DE F. **An amino-based protic ionic liquid as a corrosion inhibitor of mild steel in aqueous chloride solutions.** Materials and Corrosion, 2020.

SHI, X.; DING, M.; LI, C.; WANG, W.; GUO, H. **A Green Synthesis of Highly Functionalized 3-amino-2-phenylsulfonyl-1-alkyl/aryl-1H-pyrazolo[1,2-b]phthalazine-5,10-diones and Their Reduction and Photophysical Studies.** Journal of Heterocyclic Chemistry, v. 55, n. 2, p. 440–446, 2018.

SHIDDIKY, M. J. A.; TORRIERO, A. A. J. **Application of ionic liquids in electrochemical sensing systems.** Biosensors and Bioelectronics, v. 26, n. 5, p. 1775–1787, 2011.

SILVA, R. C.; BARROS, K. A.; PAVÃO, A. C. **Carcinogenicity of Carbendazim and Its Metabolites.** Química Nova, v. 37, n. 8, p. 1329–1334, 2014.

SOBHANI, S.; NASSERI, F.; ZARIFI, F. **Unique role of 2-hydroxyethylammonium acetate as an ionic liquid in the synthesis of Fe_3O_4 magnetic nanoparticles and preparation of pyridine derivatives in the presence of a new magnetically recyclable heterogeneous catalyst.** Journal of the Iranian Chemical Society, v. 15, n. 12, p. 2721–2732, 2018.

TIAN, C.; ZHANG, S.; WANG, H.; CHEN, C.; HAN, Z.; CHEN, M.; ZHU, Y.; CUI, R.; ZHANG, G. **Three-dimensional nanoporous copper and reduced graphene oxide composites as enhanced sensing platform for electrochemical detection of carbendazim.** Journal of Electroanalytical Chemistry, v. 847, n. April, p. 113243, 2019.

WANG, X.; JIA, R.; SONG, Y.; WANG, M.; ZHAO, Q.; SUN, S. **Determination of pesticides and their degradation products in water samples by solid-phase extraction coupled with liquid chromatography-mass spectrometry.** Microchemical Journal, v. 149, n. June, p. 104013, 2019.

WEI, P.; GAN, T.; WU, K. **N-methyl-2-pyrrolidone exfoliated graphene as highly sensitive analytical platform for carbendazim.** Sensors and Actuators, B: Chemical, v. 274, p. 551–559, 2018.

CAPÍTULO 7

DETECÇÃO DE CIPROFLOXACINA APLICANDO UM SENSOR ELETROQUÍMICO À BASE DE DERIVADO DO GRAFENO E LÍQUIDO IÔNICO

Data de submissão: 16/11/2020

Anderson Alex Conceição Alves

Universidade Federal de Sergipe
Programa de Pós-Graduação em Química
São Cristóvão - Sergipe
<http://lattes.cnpq.br/3685247328156156>

Michael Douglas Santos Monteiro

Universidade Federal de Sergipe
Programa de Pós-Graduação em Química
São Cristóvão - Sergipe
<http://lattes.cnpq.br/8097104264702877>

Pedro Rafael da Cruz Almeida

Universidade Federal de Sergipe
Departamento de Química
São Cristóvão – Sergipe
<http://lattes.cnpq.br/2947906108380906>

Jonatas de Oliveira Souza Silva

Universidade Federal de Sergipe
Departamento de Química
São Cristóvão – Sergipe
<http://lattes.cnpq.br/1361657720395265>

José Carlos dos Santos Junior

Universidade Federal de Sergipe – Programa
de Pós-Graduação em Química
São Cristóvão – Sergipe
<http://lattes.cnpq.br/3580411959645679>

Jose Fernando de Macedo

Universidade Federal de Sergipe
Programa de Pós-Graduação em Química
São Cristóvão – Sergipe
<http://lattes.cnpq.br/3720990598641830>

Mércia Vieira da Silva Sant'Anna

Universidade Federal de Sergipe
Programa de Pós-Graduação em Química
São Cristóvão – Sergipe
<http://lattes.cnpq.br/7763110962253466>

Lucas dos Santos Lima

Universidade Federal de Sergipe
Programa de Pós-Graduação em Química
São Cristóvão – Sergipe
<http://lattes.cnpq.br/1131629410192288>

José Felipe dos Santos

Universidade Federal de Sergipe
Departamento de Química
São Cristóvão – Sergipe
<http://lattes.cnpq.br/5234169420338145>

Eliana Midori Sussuchi

Universidade Federal de Sergipe
Programa de Pós-Graduação em Química
São Cristóvão – Sergipe
<http://lattes.cnpq.br/8137586721918798>

RESUMO: Neste trabalho, foi desenvolvido um estudo para a detecção da ciprofloxacina (CPX) utilizando um eletrodo modificado com óxido de grafeno reduzido (OGr) e o líquido iônico (LI) acetato de 1-butil-3-metilimidazólio (BMIMAc). O eletrodo empregado mostrou-se eletroativo frente à detecção de CPX. Foram avaliados os teores de modificação, variando proporções de OGr e do LI para o desenvolvimento do eletrodo compósito. A utilização de 10,0% de OGr e 2,5% de BMIMAc resultou em maiores intensidades de corrente de pico anódico na detecção de CPX. Estudos de otimizações dos parâmetros do meio

e da técnica também foram realizados. A partir disso, uma curva analítica foi obtida utilizando uma solução padrão de CPX, resultando em duas faixas lineares dinâmicas de concentração. A faixa de interesse correspondeu à detecção da CPX no intervalo de concentração de 6,99 a 695,0 nmol L⁻¹ (R² = 0,9984), com limites de detecção e quantificação iguais a 4,21 nmol L⁻¹ e 12,8 nmol L⁻¹, respectivamente. As avaliações de reprodutibilidade e repetibilidade para o eletrodo EM/OGr-LI resultaram em valores de desvios padrão relativos iguais a 5,96% e 1,12%, respectivamente. Esses resultados atestam a sensibilidade do método analítico desenvolvido para a determinação de CPX em amostra real.

PALAVRAS-CHAVE: Contaminante Emergente. Eletrodo Modificado. Óxido de Grafeno Reduzido. Imidazólio.

DETECTION OF CIPROFLOXACIN APPLYING AN ELECTROCHEMICAL SENSOR BASED ON DERIVATIVE GRAPHENE AND IONIC LIQUID

ABSTRACT: In this work, a study was developed for the detection of ciprofloxacin (CPX), applying modified carbon paste electrode (MCPE) with reduced graphene oxide (rGO) and ionic liquid (IL) 1-butyl-3-methylimidazolium acetate (BMIMAc). The electrode used was shown to be electroactive when detecting CPX. Modification percentages were evaluated, varying the proportions of rGO and LIs for the development of the composite electrode. The use of 10.0% rGO and 2.5% BMIMAc resulted in higher intensities of anodic peak current in the detection of CPX. Optimization studies of the parameters of the medium and the technique were performed. From this, an analytical curve was obtained using a standard CPX solution, resulting in two dynamic linear ranges of concentration. The range of interest corresponded to the detection of CPX in the concentration range of 6.99 to 695.0 nmol L⁻¹ (R² = 0.9984), with limits of detection and quantification calculated from 4.21 nmol L⁻¹ and 12.8 nmol L⁻¹, respectively. In addition, the reproducibility and repeatability assessments for the ME/rGO-IL electrode resulted in values of relative standard deviation equal to 5.96% and 1.12%, respectively, guaranteeing the applicability of the analytical method developed.

KEYWORDS: Emerging Contaminant. Modified Electrode. Reduced Graphene Oxide. Imidazolium.

1 | INTRODUÇÃO

Os contaminantes emergentes constituem uma classe de substâncias geradas pela atividade antrópica ou natural, para as quais ainda não existe legislação que determine o seu monitoramento, ou relatórios sanitários de relatem a detecção desses compostos em matrizes ambientais (PETRIE *et al.*, 2014). Os contaminantes emergentes não são removidos pelos sistemas convencionais de tratamentos de água (NASCIMENTO *et al.*, 2015). Dessa forma, a detecção desses compostos em baixas concentrações, na ordem de ng L⁻¹ e µg L⁻¹, necessita de técnicas altamente sensíveis e seletivas.

Inseridos nesse contexto, os fármacos à base de Ciprofloxacina (CPX) são utilizados como antibióticos de largo espectro, sendo bastante difundidos para remediação de diversas doenças bacterianas. A CPX pertencente ao grupo das fluoroquinolonas e essas

ao das quinolonas, possuindo atividade contra os cocos Gram-positivos e Gram-negativos, apresentando potencialidade farmacológica igual ou superior à penicilina, às cefalosporinas e aos aminoglicosídeos (CLAYTON & STOCK, 2006). Com isso, a intensa utilização da CPX para o tratamento de infecções humanas e animais (ROCA JALIL *et al.*, 2015) faz com que os resíduos desse fármaco sejam encontrados em ambientes aquáticos, em efluentes de criação de animais e farmacêuticos (PENG *et al.*, 2016), além dos efluentes hospitalares e até mesmo residenciais (DEWITTE *et al.*, 2008).

Além da contaminação ambiental pelo uso generalizado da CPX, a resistência bacteriana desenvolvida pelos organismos, devido à exposição a longo prazo a esse antibiótico, torna-se preocupante. Efeitos colaterais devido ao uso não controlado da CPX foram registrados, tais como: alergias (OWENS & AMBROSE, 2005), resistência a antibióticos (EZELARAB *et al.*, 2018), hepatotoxicidade e a presença de sangue em urina (PHAM *et al.*, 2018). Assim sendo, a busca pelo desenvolvimento de métodos analíticos que apresentem elevada sensibilidade à presença de CPX em compartimentos ambientais e organismo humano, torna-se necessário. Frente a isso, o desenvolvimento de sensores modificados tem-se mostrado promissor para a determinação eletroquímica desse composto (FENG *et al.*, 2010). Segundo Pereira *et al.* (2002), a modificação agrega seletividade, sensibilidade, tempo de vida útil, tempo de resposta e estabilidade ao eletrodo.

Um modificador que tem ganhado atenção nos últimos anos são os líquidos iônicos (LIs), que são substâncias químicas iônicas que possuem ponto de fusão abaixo de 100 °C e apresentam baixa viscosidade (WASSERSCHIED & KEIM, 2000). Eles podem ser usados como catalisadores, eletrólito, solventes, entre outras aplicações. Por via de regra, os líquidos iônicos são formados por um cátion orgânico e por um ânion orgânico ou inorgânico. Com base nisso, as propriedades físico-químicas desses líquidos podem ser “arquitetadas” de acordo com a espécie catiônica ou aniônica (FREEMANTLE, 1998). Propriedades como densidade, solubilidade e viscosidade dependem da constituição e tamanho das espécies iônicas que formam o LI. A densidade depende do tamanho do anel do cátion, do comprimento da cadeia alquil do cátion, da simetria dos íons e da interação das forças entre cátions e ânions (EARLE *et al.*, 2006; MACFARLANE *et al.*, 2001; NISHIDA *et al.*, 2003; NODA *et al.*, 2001; YANES *et al.*, 2001). Já a solubilidade dos LI em água é dependente do ânion, sendo os LI à base de imidazólio com os ânions haleto, etanoato, nitrato ou trifluoroacetato solúveis em água (SEDDON *et al.*, 2000).

O óxido de grafeno reduzido (OGr), bem como os LIs, também pode ser empregado na modificação de sensores eletroquímicos. O OGr é um nanomaterial que apresenta propriedades físico-químicas capazes de ampliar a detectabilidade de diversas substâncias (HE *et al.*, 2018; WANG *et al.*, 2020). Sua alta condutividade, ampla área superficial e a presença de estruturas de carbono com hibridização sp^2 faz do OGr um excelente material para ser aplicado como modificador de eletrodos (XU *et al.*, 2013). O OGr pode ser obtido a partir do grafite, baseado no método de Hummers modificado (SANT’ANNA *et al.*, 2020).

Dentre as etapas envolvidas nesse processo sintético, ocorre a oxidação do grafite, levando à formação do óxido de grafeno (OG) e, por redução posterior, produz o óxido de grafeno reduzido (OGr) (ZARBIN & OLIVEIRA, 2013).

A combinação das propriedades de LIs com as do OGr pode formar um material compósito capaz de interagir de forma sinérgica com moléculas de CPX. Assim sendo, este trabalho propõe o desenvolvimento e a aplicação de eletrodos baseados em OGr e o líquido iônico acetato de 1-butil-3-metilimidazólio (BMIMAc) para a determinação de CPX.

2 | MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Síntese do OGr e obtenção do BMIMAc

Em um frasco de vidro de 500,0 mL, foram adicionados 5,00 g de grafite com 15,00 g de KMnO_4 . Essa mistura foi colocada em banho de gelo. Foram gotejados 100,0 mL de H_2SO_4 concentrado, sob agitação constante, por 1 h. Em seguida, a solução foi retirada do banho de gelo e foram adicionados, aos poucos, 400,0 mL de água deionizada. A mistura foi colocada em um banho de glicerina a 90 °C, durante 1 h. Ao final, foi observado um produto de coloração marrom. O material foi centrifugado e lavado com água deionizada aquecida, obtendo-se o óxido de grafeno (OG). Na etapa de redução para obtenção do OGr, foi pesado 1,00 g do produto obtido na etapa anterior e adicionado a 10,00 g de ácido ascórbico em 50,0 mL de água deionizada. A mistura foi mantida sob agitação constante à temperatura ambiente por 48 h. O produto obtido foi armazenado sob refrigeração (HUMMERS. & OFFEMAN, 1958; MATOS *et al.*, 2017). Amostras de GO e o OGr foram caracterizadas por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), utilizando um microscópio JEOL JEM 1200EX-II.

O líquido iônico acetato de 1-butil-3-metilimidazólio foi doado pelo Prof. Dr. Luiz Pereira da Costa (Instituto de Ciências Exatas e Tecnologia, Universidade Federal do Amazonas). A amostra foi caracterizada por Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) realizadas em um equipamento de modelo Varian 640-IR e por Espectroscopia Raman, usando um Bruker Optik GmbH com laser de diodo de 785 nm e intensidade do feixe de 100 mW.

2.2 Preparação dos Eletrodos de Pasta de Carbono (EPC) e Eletrodos Modificados (EM)

Para a preparação do EPC, foi utilizada uma proporção de 7:3 (m/m) de grafite em pó e óleo mineral. A mistura foi homogeneizada manualmente por 20 minutos com auxílio de almofariz e pistilo de ágata, a fim de obter uma pasta de aspecto homogêneo. O modo de preparo dos eletrodos modificados foi o mesmo, com variações das massas de grafite e óleo mineral. O eletrodo de pasta de carbono modificado com BMIMAc (EM/LI) foi preparado através da mistura de 7:2,5:27,5 (m/m/m) de grafite, BMIMAc e óleo

mineral, respectivamente. O eletrodo modificado com OGr foi obtido pela mistura de 6:10:3 (m/m/m) de grafite, OGr e óleo mineral, respectivamente. O eletrodo modificado com o material compósito foi preparado pela mistura de grafite, do LI BMIMAc, OGr e óleo mineral e nas proporções de 6:2,5:10:27,5 (m/m/m/m), respectivamente. Após a etapa de homogeneização, as pastas foram introduzidas em uma seringa de polipropileno ($\phi_{\text{int}} = 4,8$ mm) e um fio de cobre ($\phi_{\text{int}} = 3,0$ mm) foi utilizado para estabelecer o contato elétrico entre a pasta e o equipamento de análise.

2.3 Análise eletroquímica

A voltametria de pulso diferencial (VPD) foi empregada para a análise do comportamento do EPC e dos EMs frente a uma solução de $1,00 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ CPX. As medidas foram realizadas em um Potenciostato/Galvanostato modelo PGSTAT 100N da Metrohm Autolab, controladas com o *software* NOVA 2.1.3. Os parâmetros do meio eletrolítico foram investigados, variando a solução do eletrólito suporte entre tampão fosfato e tampão BR e faixa de pH de 3,00 a 7,00. O intervalo de pré-concentração também foi avaliado no intervalo de 30 s a 30 min, usando duas faixas de concentração de CPX, $1,00 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ e $1,00 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹. Já na otimização da técnica, foram avaliados a velocidade de varredura (v) na faixa de 5 – 30 mV s⁻¹, a amplitude do pulso no intervalo de 20 – 70 mV e o tempo de pulso variando de 5 – 70 ms.

2.4 Curva de Calibração

Para averiguar a linearidade do método proposto, foi construída uma curva analítica utilizando o eletrodo EM/OGr-LI para a determinação de CPX na faixa de concentração de $6,99 \times 10^{-9}$ – $9,99 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹, sob as condições de análise otimizadas. A avaliação da precisão do método foi realizada utilizando análises de reprodutibilidade e da repetibilidade. Para a reprodutibilidade, foram preparados seis eletrodos EM/OGr-LI com as mesmas proporções dos modificantes; para a repetibilidade foram realizadas cinco medidas com um mesmo eletrodo EM/OGr-LI.

3 | RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 Microscopia Eletrônica de Transmissão do OG e OGr

As imagens de microscopia eletrônica de transmissão do óxido de grafeno e do óxido de grafeno reduzido são mostradas na Figura 1. Em (a) é possível observar regiões mais escuras devido à maior dispersão do feixe de elétrons em regiões mais espessas, onde há a sobreposição das camadas do OG (KRUMEICH, 2018). Ainda é possível observar tamanhos e formatos irregulares com folhas lisas em consequência da esfoliação diante da presença de grupos oxigenados no OG (AZIZ *et al.*, 2014). De acordo com Ramos-Galicia *et al.* (2013), essa morfologia fornece estabilidade ao OG e evita o colapso da estrutura e

o retorno à estrutura gráfica.

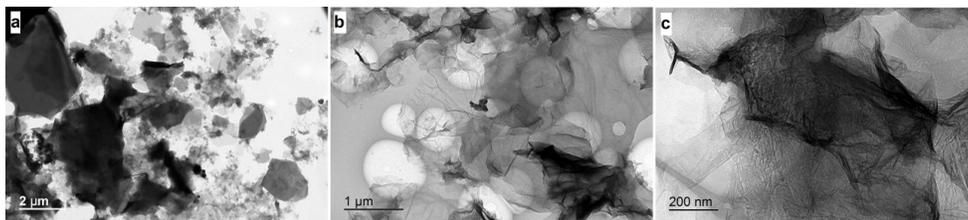


Figura 1. Microscopia eletrônica de transmissão do (a) OG e (b-c) OGr.

Em (b) e (c), é possível observar as características morfológicas de folhas com alto grau de transparência devido à sua semelhança com o grafeno, que é constituído por uma monocamada plana de hexágonos de carbonos com hibridização sp^2 . Além disso, a superfície rugosa possibilita o dobramento das folhas (LORYUENYONG *et al.*, 2013; ORTOLANI *et al.*, 2012), proporcionando um aspecto de folhas amassadas.

3.2 Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho e Raman

As análises de FTIR no modo de reflexão total atenuada (ATR) e Raman para o líquido iônico BMIMAc, foram obtidos na faixa de 567,0 a 3116,3 cm^{-1} (Figura 2).

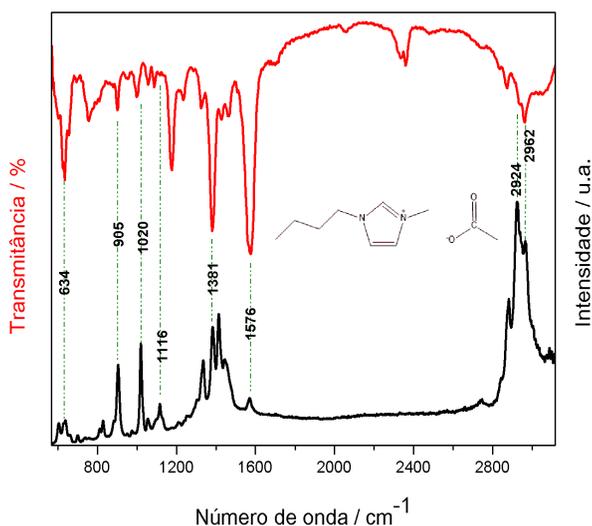


Figura 2. Espectros de infravermelho e Raman do BMIMAc.

A partir dos espectros da Figura 2, é possível observar se que o LI apresentou bandas características dos íons acetato e N,N-alquilimidazólio. As bandas 634 cm^{-1} e 905 cm^{-1}

correspondem aos modos de dobramento O-C-O e ao estiramento C-C do ânion acetato. Já as atribuições que mais caracterizam o cátion N,Nalquilimidazólio foram evidenciadas em 1020 cm^{-1} e 1576 cm^{-1} , que se referem aos modos de estiramento C-N e de dobramentos C-N-C e C-H do anel imidazólio, além do estiramento C-H de CH_2 em 2924 cm^{-1} (CABAÇO *et al.*, 2012; PASCHOAL *et al.*, 2017; SHIFLETT *et al.*, 2008).

3.3 Desempenho Eletroquímico dos Eletrodos EPC e EMs

Na otimização do meio, foram avaliados eletrólitos, pH e tempo de pré-concentração, utilizando o eletrodo EM/OG_r-LI (Figura 3), o qual exibiu maior sensibilidade na detecção da CPX em tampão Britton-Robinson pH 7,00 (Figura 3a). Conjuntamente, o eletrodo apresentou maior corrente de pico anódico (I_{pa}) da CPX, em relação ao EPC. É possível observar que os modificantes OG_r e BMIMAc possuem uma interação sinérgica, resultando intensificação da I_{pa} , além de ter facilitado a reação em um potencial de oxidação menos positivo ($E_{pa} = +0,86\text{ V}$), isto é, menos energia foi necessária para promover a oxidação.

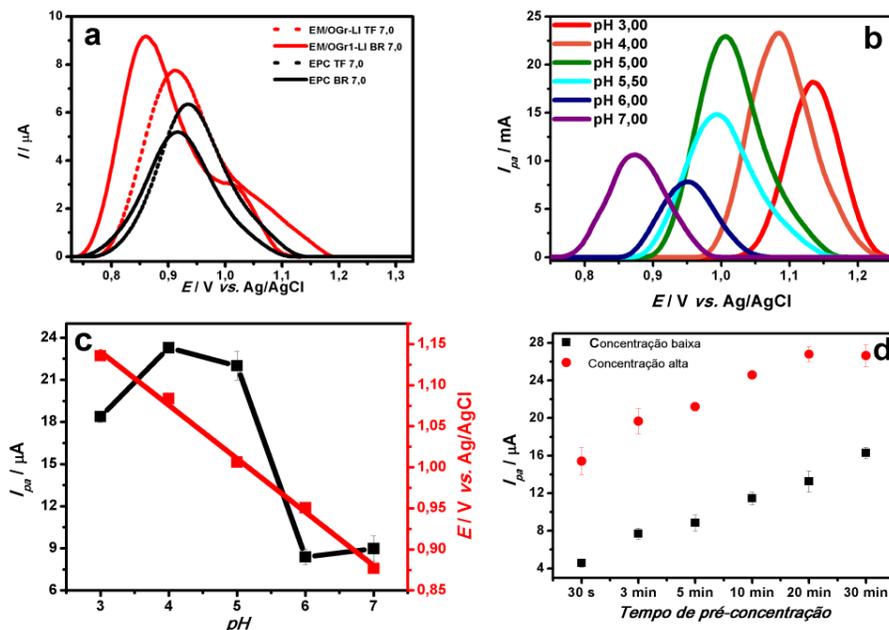


Figura 3. (a) Voltamogramas de Pulso Diferencial obtidos para o eletrodo EM/OG_r-LI na presença de $1,00 \times 10^{-4}\text{ mol L}^{-1}$ de CPX, em soluções tampão (pH 7,00) fosfato e BR, (b) variando a faixa de pH 3,00 a 7,00, $v = 20\text{ mV s}^{-1}$, amplitude de pulso de 50 mV e tempo de pulso de 50 ms. (c) Correlação de I_{pa} e E_{pa} em função do pH e (d) I_{pa} pelo tempo de pré-concentração 30s - 30 min na presença de CPX $1,00 \times 10^{-4}$ e $1,00 \times 10^{-5}\text{ mol L}^{-1}$.

O efeito do pH da solução tampão BR no I_{pa} na oxidação de CPX $1,00 \times 10^{-4}\text{ mol L}^{-1}$ (Figura 3b) mostrou que as intensidades de I_{pa} foram maiores em pH abaixo de 6,00. Nessa

região, de acordo com o gráfico de distribuição de espécies de CPX (ROCA JALIL *et al.*, 2015), a molécula apresenta maior distribuição na sua forma protonada, contribuindo para o processo de oxidação, mais precisamente em pH 4,00 e pH 5,00. Ao passo que o pH foi aumentado, o E_{pa} de CPX deslocou linearmente para valores menos positivos (Figura 3c), resultando na equação da reta igual a $E_{pa} = -0,0651 \text{ pH} + 1,3363$ ($R^2 = 0,9966$). O coeficiente angular resultante foi igual a 0,0651 V/pH, que é um valor próximo ao valor teórico 0,0598 V/pH, indicando uma transferência igual de prótons e elétrons no processo de oxidação da CPX, correspondendo a dois prótons e dois elétrons.

Em relação ao tempo de pré-concentração do analito na superfície do eletrodo, é possível verificar que o I_{pa} se intensificou com o aumento do tempo de pré-concentração, evidenciando que a interação do analito com a superfície do eletrodo é favorecida com o tempo de contato de até 20 min em concentrações maiores de CPX. Já em concentração menor, a taxa de saturação tende a ocorrer acima dos 30 min (Figura 3d).

Na otimização dos parâmetros da técnica foram avaliadas a velocidade de varredura, a amplitude do pulso e o tempo de pulso (Figura 4a-c).

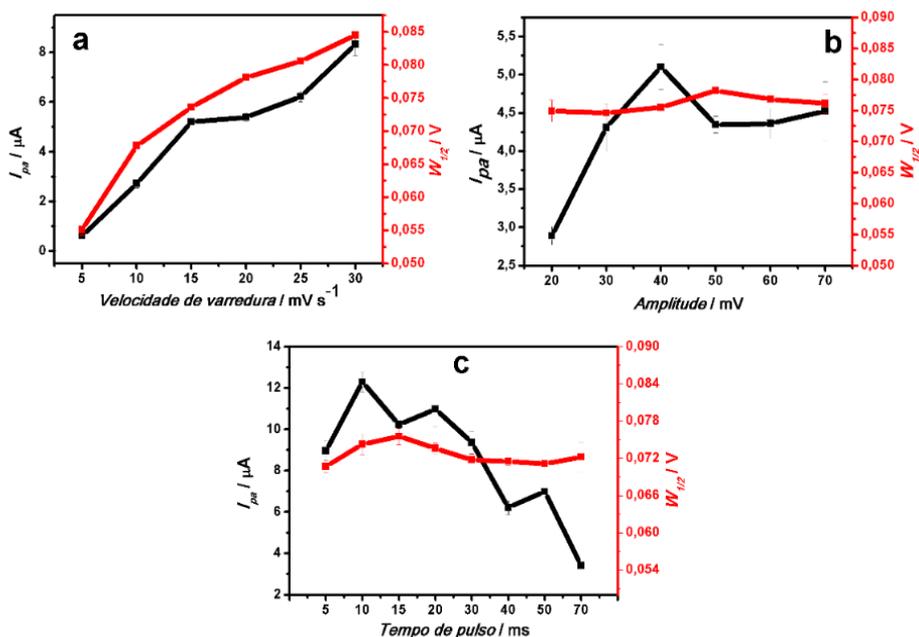


Figura 4. Gráficos das variações de I_{pa} e do $W_{1/2}$ em função da velocidade de varredura obtidos para o eletrodo EM/OGr-LI na presença de $1,00 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de CPX em tampão BR (pH 5,00), tempo de pré-concentração 5 min, variando (a) a velocidade de varredura 5 - 30 mV s^{-1} , (b) a amplitude de pulso 20 - 70 mV e (c) o tempo de pulso 5 - 70 ms.

À medida que a velocidade de varredura aumentou, o valor de I_{pa} também se

intensificou. Entre as velocidades 15 e 20 mV s^{-1} não houve diferença significativa em relação às intensidades de I_{pa} (Figura 4a). Foi verificada também a largura à meia altura ($W_{1/2}$) dos picos, que contribuiu para uma melhor interpretação da seletividade do eletrodo. Como pode ser visto ainda na Figura 4a, ao passo que a velocidade de varredura aumentou, o $W_{1/2}$ aumentou, tornando os voltamogramas mais alargados. Diante disso, a velocidade escolhida foi a de 15 mV s^{-1} , pois apresenta um valor apreciável da I_{pa} e menor $W_{1/2}$. Em relação à amplitude de pulso, a intensidade de I_{pa} foi intensificada até 40 mV. Porém, mesmo que em amplitudes acima de 40 mV o I_{pa} tenha apresentado uma redução, o $W_{1/2}$ em 60 mV foi escolhido em virtude do deslocamento de potencial de oxidação para uma região menos positiva (Figura 4b). De acordo com os voltamogramas da Figura 4c, é possível observar que o aumento de tempo de pulso ocasionou a diminuição da intensidade de I_{pa} . Porém, utilizando o tempo de pulso de 20 ms, o I_{pa} e o $W_{1/2}$ apresentaram valores mais interessantes para a obtenção de um pico de melhor resolução, assegurando a seletividade do sinal referente à CPX.

3.4 Desenvolvimento da Curva Analítica

O método proposto foi aplicado para a determinação da ciprofloxacina, sob as condições de parâmetros otimizados. Na curva analítica apresentada na Figura 5a é possível averiguar que o aumento da concentração da solução padrão da CPX intensificou o valor de I_{pa} . Além disso, foram geradas duas regiões lineares, nas quais são possíveis realizar análises de detecção da CPX com o EM/OGrl-LI.

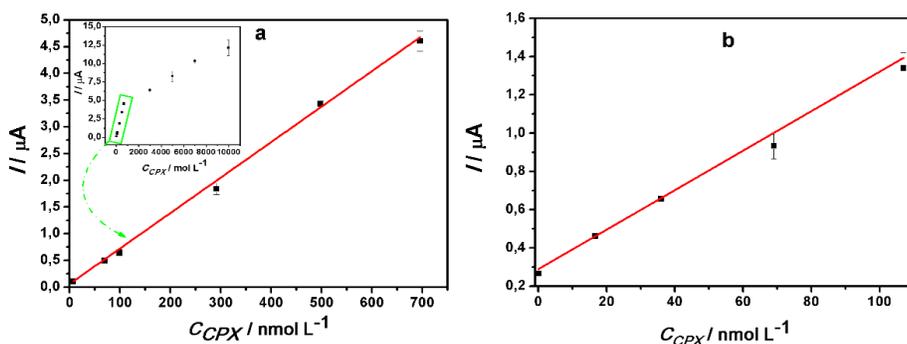


Figura 5. (a) Curva analítica a partir dos I_{pa} na oxidação da CPX em solução padrão na faixa de concentração 6,99 - 695,0 nmol L^{-1} . (b) Curva de adição de padrão da amostra real.

A equação da reta obtida na Figura 5a foi igual a $I_{pa} = 0,0623 + 6,635 [C_{CPX}]$, onde C_{CPX} corresponde à concentração da CPX, sendo a primeira faixa linear de 6,99 a 695,0 nmol L^{-1} ($R^2 = 0,9984$). O limite de detecção (LD) calculado foi de 4,21 $\times \text{nmol L}^{-1}$ e o limite de quantificação (LQ) calculado de 12,8 nmol L^{-1} , usando as seguintes relações: LD =

$3,3(S_d/b)$ e $LQ = 10(S_d/b)$, onde S_d é o desvio padrão do branco e b é a inclinação da curva analítica.

Na Figura 5b é possível verificar que com o aumento da concentração da CPX, a corrente de pico anódico também se intensifica. A curva analítica apresentou coeficiente de determinação (R^2) igual a 0,9953. A reprodutibilidade apresentou um desvio padrão relativo (DPR) de 5,96% e a repetibilidade resultou em DPR igual a 1,12%. Portanto o método desenvolvido para o EM/OGr-LI confirmou uma boa precisão na detecção da CPX.

Desse modo, o eletrodo EM/OGr-LI se mostrou sensível à detecção da CPX em concentrações baixas, facilitada pelo estudo dos melhores parâmetros do meio eletrolítico e da técnica. Em comparação com outros sensores reportados pela literatura (ABDEL-HALEEM, RIZK & BADR, 2017; CARVALHO *et al.*, 2019; SHAMSIPUR *et al.*, 2014; YI & LI, 2007), o eletrodo desenvolvido neste trabalho mostrou-se promissor para aplicação de CPX em amostra real.

4 | CONCLUSÕES

As caracterizações dos materiais sintetizados indicaram a obtenção do óxido de grafeno reduzido (OGr) e do líquido iônico acetato de 1-metil-3-butilimidazólio (BMIMAc). O eletrodo EM/OGr-LI apresentou melhor reposta analítica para a detecção da CPX. As otimizações dos parâmetros do meio e da técnica possibilitaram a obtenção de baixos limites de detecção e quantificação, indicando a potencialidade do método desenvolvido para posteriores aplicações em amostras reais.

AGRADECIMENTOS

Agradecemos ao CNPq e à CAPES pelo apoio financeiro, à Associação Sergipana de Ciência (ASCI) pelo suporte ao bolsista Anderson A. C Alves, ao Núcleo Regional de Competência em Petróleo, Gás e Biocombustíveis de Sergipe (NUPEG/PETROBRAS/UFS) que aloca o Laboratório de Corrosão e Nanotecnologia (LCNT), ao Laboratório de Corrosão e Nanotecnologia (LCNT) e ao Centro laboratório de Química Multiusuário (CLQM) da Universidade Federal de Sergipe pelo suporte laboratorial.

REFERÊNCIAS

ABDEL-HALEEM, F. M.; RIZK, M. S.; BADR, I. H. A. Potentiometric Determination of Ciprofloxacin in Physiological Fluids Using Carbon Paste and Nano-Composite Carbon Paste Electrodes. *Electroanalysis*, v. 29, n. 4, p. 1172–1179, 2017.

AZIZ, M.; HALIM, F. S. A.; JAAFAR, J. Preparation and characterization of graphene membrane electrode assembly. *Jurnal Teknologi (Sciences and Engineering)*, v. 69, n. 9, p. 11–14, 2014.

CABAÇO, M. I.; BESNARD, M.; DANTEN, Y.; COUTINHO, J. A. P. Carbon dioxide in 1-butyl-3-methylimidazolium acetate. I. Unusual solubility investigated by Raman spectroscopy and DFT calculations. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 116, n. 6, p. 1605–1620, 2012.

CARVALHO, S.; SANTANA, T.; MATOS, C.; COSTA, L.; SUSSUCHI, E.; GIMENEZ, I. Synthesis of Hydrotalcite-Supported CdTe Semiconductor Nanocrystals for Electrochemical Detection of Ciprofloxacin. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 30, n. 6, p. 1266–1275, 2019.

CLAYTON, B. D.; STOCK, Y. N. **Farmacologia na Prática de Enfermagem**. Rio de Janeiro: Elsevier, 2006.

DEWITTE, B.; DEWULF, J.; DEMEESTERE, K.; VYVERE, V. VAN DE; WISPELAERE, P. DE; LANGENHOVE, H. VAN. Ozonation of ciprofloxacin in water: HRMS identification of reaction products and pathways. **Environmental Science and Technology**, v. 42, n. 13, p. 4889–4895, 2008.

EARLE, M. J.; ESPERANÇA, J. M. S. S.; GILEA, M. A.; LOPES, J. N. C.; REBELO, L. P. N.; MAGEE, J. W.; SEDDON, K. R.; WIDEGREN, J. A. The distillation and volatility of ionic liquids. **Nature**, v. 439, n. 7078, p. 831–834, 2006.

EZELARAB, H. A. A.; ABBAS, S. H.; HASSAN, H. A.; ABUO-RAHMA, G. E. D. A. Recent updates of fluoroquinolones as antibacterial agents. **Archiv der Pharmazie**, v. 351, n. 9, p. 1–13, 2018.

FENG, Y.; WANG, C.; LIU, J.; ZHANG, Z. Electrochemical degradation of 17- α -ethinylestradiol (EE2) and estrogenic activity changes. **Journal of Environmental Monitoring**, v. 12, n. 2, p. 404–408, 2010.

FREEMANTLE, M. Designes solvents. **Chemical & Engineering News**, v. 76, n. 13, p. 32–37, 1998.

HE, Q.; LIU, J.; LIU, X.; LI, G.; DENG, P.; LIANG, J. Preparation of Cu₂O-reduced graphene nanocomposite modified electrodes towards ultrasensitive dopamine detection. **Sensors (Switzerland)**, v. 18, n. 1, p. 1–13, 2018.

HUMMERS JR, W. S.; OFFEMAN, R. E. Preparation of Graphitic Oxide. **J. Am. Chem. Soc.**, p. 1339, 26 fev. 1958.

KRUMEICH, F. **Introduction into Transmission and Scanning Transmission Electron Microscopy**. 1. ed. Zürich: Laboratory of Inorganic Chemistry, 2018.

LORYUENYONG, V.; TOTEPVIMARN, K.; EIMBURANAPRAVAT, P.; BOONCHOMPOO, W.; BUASRI, A. Preparation and characterization of reduced graphene oxide sheets via water-based exfoliation and reduction methods. **Advances in Materials Science and Engineering**, v. 2013, 2013.

MACFARLANE, D. R.; GOLDING, J.; FORSYTH, S.; FORSYTH, M.; DEACON, G. B. Low viscosity ionic liquids based on organic salts of the dicyanamide anion. **Chemical Communications**, v. 16, p. 1430–1431, 2001.

MATOS, C. R. S.; SOUZA, H. O.; SANTANA, T. B. S.; CANDIDO, L. P. M.; CUNHA, F. G. C.; SUSSUCHI, E. M.; GIMENEZ, I. F. Cd_{1-x}Mg_xTe semiconductor nanocrystal alloys: Synthesis, preparation of nanocomposites with graphene-based materials, and electrochemical detection of lidocaine and epinephrine. **Microchimica Acta**, v. 184, n. 6, p. 1755–1764, 2017.

NASCIMENTO, L. X.; ARAÚJO, R. T.; ALVAREZ, L. D. G. Contaminantes Orgânicos Emergentes : Impactos y Soluciones para la Salud Humana y el Medio Ambiente. **RECyT**, v. 17, n. 24, p. 28–34, 2015.

NISHIDA, T.; TASHIRO, Y.; YAMAMOTO, M. Physical and electrochemical properties of 1-alkyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate for electrolyte. **Journal of Fluorine Chemistry**, v. 120, n. 2, p. 135–141, 2003.

NODA, A.; HAYAMIZU, K.; WATANABE, M. Pulsed-gradient spin-echo ¹H and ¹⁹F NMR ionic diffusion coefficient, viscosity, and ionic conductivity of non-chloroaluminate room-temperature ionic liquids. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 105, n. 20, p. 4603–4610, 2001.

ORTOLANI, L.; CADELANO, E.; VERONESE, G. P.; DEGLI ESPOSTI BOSCHI, C.; SNOECK, E.; COLOMBO, L.; MORANDI, V. Folded graphene membranes: Mapping curvature at the nanoscale. **Nano Letters**, v. 12, n. 10, p. 5207–5212, 2012.

OWENS, R. C.; AMBROSE, P. G. Antimicrobial Safety: Focus on Fluoroquinolones. **Clinical Infectious Diseases**, v. 41, n. Supplement_2, p. S144–S157, 2005.

PASCHOAL, V. H.; FARIA, L. F. O.; RIBEIRO, M. C. C. Vibrational Spectroscopy of Ionic Liquids. **Chemical Reviews**, v. 117, n. 10, p. 7053–7112, 2017.

PENG, X.; HU, F.; HUANG, J.; WANG, Y.; DAI, H.; LIU, Z. Preparation of a graphitic ordered mesoporous carbon and its application in sorption of ciprofloxacin: Kinetics, isotherm, adsorption mechanisms studies. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 228, p. 196–206, 2016.

PEREIRA, A. C.; SANTOS, A. DE S.; KUBOTA, L. T. Tendências em Modificação de Eletrodos amperométricos para Aplicações Eletroanalíticas. **Química Nova**, v. 25, n. 6, p. 1012–1021, 2002.

PETRIE, B.; BARDEN, R.; KASPRZYK-HORDERN, B. A review on emerging contaminants in wastewaters and the environment: Current knowledge, understudied areas and recommendations for future monitoring. **Water Research**, v. 72, n. 0, p. 3–27, 2014.

PHAM, T. S. H.; MAHON, P. J.; LAI, G.; YU, A. Reduced Graphene Oxide Nanocomposite Modified Electrodes for Sensitive Detection of Ciprofloxacin. **Electroanalysis**, v. 30, n. 9, p. 2185–2194, set. 2018.

ROCA JALIL, M. E.; BASCHINI, M.; SAPAG, K. Influence of pH and antibiotic solubility on the removal of ciprofloxacin from aqueous media using montmorillonite. **Applied Clay Science**, v. 114, p. 69–76, 2015.

SANT'ANNA, M. V. S.; CARVALHO, S. W. M. M.; GEVAERD, A.; SILVA, J. O. S.; SANTOS, E.; CARREGOSA, I. S. C.; WISNIEWSKI, A.; MARCOLINO-JUNIOR, L. H.; BERGAMINI, M. F.; SUSSUCHI, E. M. Electrochemical sensor based on biochar and reduced graphene oxide nanocomposite for carbendazim determination. **Talanta**, v. 220, p. 121334, dez. 2020.

SEDDON, K. R.; STARK, A.; TORRES, M.-J. Influence of chloride, water, and organic solvents on the physical properties of ionic liquids. **Pure and Applied Chemistry**, v. 72, n. 12, p. 2275–2287, 2000.

SHAMSIPUR, M.; GHOLIVAND, M. B.; DEHDASHTIAN, S.; FEYZI, M.; JAFARI, F. Synthesis of Co/TiO₂ nanocomposite and its use in construction of a sensitive and selective sensor for determination of ciprofloxacin. **Advanced Materials Research**, v. 829, p. 563–567, 2014.

SHIFLETT, M. B.; KASPRZAK, D. J.; JUNK, C. P.; YOKOZEKI, A. Phase behavior of {carbon dioxide + [bmim][Ac]} mixtures. **Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 40, n. 1, p. 25–31, 2008.

WANG, Z.; ZHANG, D.; XIAO, X.; SU, C.; LI, Z.; XUE, J.; HU, N.; PENG, P.; LIAO, L.; WANG, H. A highly sensitive and selective sensor for trace uranyl (VI) ion based on a graphene-coated carbon paste electrode modified with ion imprinted polymer. **Microchemical Journal**, v. 155, n. November 2019, p. 104767, 2020.

WASSERSCHIED, P.; KEIM, W. Ionic Liquids-New “solutions” for Transition Metal Catalysis. **Chem. Int. Ed.**, v. 39, p. 3772–3789, 2000.

XU, C.; XU, B.; GU, Y.; XIONG, Z.; SUN, J.; ZHAO, X. S. Graphene-based electrodes for electrochemical energy storage. **Energy and Environmental Science**, v. 6, n. 6, p. 1388–1414, 2013.

YANES, E. G.; GRATZ, S. R.; BALDWIN, M. J.; ROBISON, S. E.; STALCUP, A. M. Capillary electrophoretic application of 1-Alkyl-3-methylimidazolium-based ionic liquids. **Analytical Chemistry**, v. 73, n. 16, p. 3838–3844, 2001.

YI, H.; LI, C. Voltammetric determination of ciprofloxacin based on the enhancement effect of cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) at carbon paste electrode. **Russian Journal of Electrochemistry**, v. 43, n. 12, p. 1377–1381, 2007.

ZARBIN, A. J. G.; OLIVEIRA, M. M. Nanoestruturas De Carbono (Nanotubos, Grafeno): Quo Vadis? **Quimica Nova**, v. 36, n. 10, p. 1533–1539, 2013.

CAPÍTULO 8

BIOCARVÃO ATIVADO E ÓXIDO DE GRAFENO REDUZIDO APLICADOS EM SENSOR ELETROQUÍMICO PARA A DETERMINAÇÃO DE PARAQUATE

Data de submissão: 16/11/2020

Mércia Vieira da Silva Sant'Anna

Universidade Federal de Sergipe
Programa de Pós-Graduação em Química
São Cristóvão – Sergipe
<http://lattes.cnpq.br/7763110962253466>

Ava Gevaerd

Universidade Federal do Paraná
Departamento de Química
Curitiba – Paraná
<http://lattes.cnpq.br/5021413321234982>

Jonatas de Oliveira Souza Silva

Universidade Federal de Sergipe
Departamento de Química
São Cristóvão – Sergipe
<http://lattes.cnpq.br/1361657720395265>

Lucas dos Santos Lima

Universidade Federal de Sergipe
Programa de Pós-Graduação em Química
São Cristóvão – Sergipe
<http://lattes.cnpq.br/1131629410192288>

José Fernando de Macedo

Universidade Federal de Sergipe
Programa de Pós-Graduação em Química
São Cristóvão – Sergipe
<http://lattes.cnpq.br/3720990598641830>

Michael Douglas Santos Monteiro

Universidade Federal de Sergipe
Programa de Pós-Graduação em Química
São Cristóvão – Sergipe
<http://lattes.cnpq.br/8097104264702877>

Alberto Wisniewski Jr

Universidade Federal de Sergipe
Programa de Pós-Graduação em Química
São Cristóvão – Sergipe
<http://lattes.cnpq.br/3060823745804732>

Márcio Fernando Bergamini

Universidade Federal do Paraná
Departamento de Química
Curitiba – Paraná
<http://lattes.cnpq.br/6463780458075153>

Eliana Midori Sussuchi

Universidade Federal de Sergipe
Programa de Pós-Graduação em Química
São Cristóvão – Sergipe
<http://lattes.cnpq.br/8137586721918798>

RESUMO: O biocarvão é um material carbonáceo que possui grupos funcionais de superfície. A ativação química do biocarvão pode formar superfícies mais ricas em grupos funcionais, resultando em maior interação com os analitos. A aplicação de biocarvão como modificador de eletrodos tem sido bem-sucedida, promovendo aos dispositivos alta seletividade e baixos limites de detecção. A combinação de biocarvão com nanoestruturas, como o óxido de grafeno reduzido (RGO), pode elevar a capacidade do sensor eletroquímico na pré-concentração de espécies de interesse. Neste trabalho, amostras de biocarvão (B) e biocarvão ativado (AB), juntamente com o RGO, foram usadas no desenvolvimento de eletrodos modificados para a detecção eletroquímica sensível do pesticida paraquat. Amostras de biocarvão, obtidas sob

temperaturas de 400 °C, 500 °C e 600 °C, foram ativadas pós-pirólise com uma solução de HNO₃. O processo de ativação resultou no aumento de grupos funcionais ácidos oxigenados e grupos nitrogenados. O desempenho eletroquímico dos eletrodos modificados com RGO e amostras de biocarvão foi avaliado na presença de paraquat (PQ) por Voltametria de Pulso Diferencial. O eletrodo modificado com o material híbrido contendo biocarvão ativado (EPC-RGO/B4A) apresentou melhor resposta analítica para o pico de redução do PQ. O desempenho do método desenvolvido foi avaliado por meio da curva analítica usando as condições otimizadas de análise e resultou em um limite de detecção (LD) de 7,4 nmol L⁻¹ e limite de quantificação (LQ) de 22,6 nmol L⁻¹. Esses resultados configuram a criação de um método promissor para a determinação de paraquat.

PALAVRAS-CHAVE: Biocarvão ativado, Aguapé, Sensor eletroquímico, Pesticida.

ACTIVATED BIOCHAR AND REDUCED GRAPHENE OXIDE APPLIED IN ELECTROCHEMICAL SENSOR FOR THE PARAQUAT DETECTION

ABSTRACT: Biochar is a carbonaceous material and usually show functional surface groups. The chemical activation of the biochar can form surfaces rich in functional groups to intensify the interaction with the analyte. The application of biochar as an electrode modifier has been successful, promoting high selectivity and lower detection limits to the devices. The combination of biochar and carbonaceous nanostructures, as reduced graphene oxide (RGO), may further enhance the capacity of the electrochemical sensor in the preconcentration of species of interest. In this work, precursor (B) and activated (AB) biochar samples, and RGO were used for the construction of modified carbon paste electrodes and were applied for the sensitive electrochemical detection of paraquat pesticide. Precursor biochar samples, obtained at temperatures of 400 °C, 500 °C, and 600 °C, were activated post-pyrolysis with HNO₃ solution. The activation process resulted in the increment of oxygenated acidic functional groups, and nitrogenated groups. The performance of the electrodes modified with RGO and biochar samples was evaluated in the presence of paraquat (PQ) by Differential Pulse Voltammetry. The electrodes modified with the composite material containing activated biochar (EPC-RGO/B4A) showed higher relative electrochemical responses. An analytical method was developed using optimal conditions of analysis, resulting in limit of detection (LOD) of 7.4 nmol L⁻¹ and limit of quantification (LOQ) of 22.6 nmol L⁻¹. These results configure a promising method for determining paraquat.

KEYWORDS: Activated biochar, Aguapé, Electrochemical sensor, Pesticides.

1 | INTRODUÇÃO

Diversos materiais carbonáceos têm ganhado destaque na literatura por serem obtidos de forma relativamente simples e possuem aplicabilidade em diversas áreas do conhecimento. Neste trabalho, destacamos o Biocarvão e o Óxido de Grafeno Reduzido (RGO) como materiais carbonáceos potencialmente aplicáveis no desenvolvimento de sensores eletroquímicos (GÖDE et al., 2017; XIANG et al., 2018).

O biocarvão é o produto sólido obtido por meio da pirólise de biomassa, empregando temperaturas iguais ou superiores a 250 °C, sob atmosfera restrita de oxigênio (LEHMANN,

J.; JOSEPH, 2012). As propriedades do biocarvão dependem basicamente do tipo de biomassa utilizada e da temperatura de pirólise, culminando em estruturas variáveis de teor de carbono e natureza diversificada de grupos funcionais de superfície (ZHAO et al., 2013). Há diversas fontes de biomassa que podem ser usadas para a produção de biocarvão, dentre as quais, podem-se destacar as plantas aquáticas, como a Aguapé (*Eichhornia crassipes*). A grande disponibilidade dessa planta, dada a sua rápida proliferação em rios e lagos, faz dela uma fonte de biomassa renovável (BORDOLOI et al., 2019; DOUMER et al., 2015). Além disso, o processo de produção de biocarvão promove o sequestro de carbono, o que é ambientalmente amigável.

Após o processo de pirólise, é obtido um material com propriedades adsorventes. A literatura relata que essa capacidade adsorptiva do biocarvão pode ser potencialmente melhorada por meio de um processo de ativação, geralmente empregando agentes químicos (KALINKE et al., 2017; OLIVEIRA et al., 2017; PENG; LANG; WANG, 2016). O biocarvão ativado, de modo geral, garante uma maior interação com diversas espécies orgânicas ou inorgânicas, devido à maior funcionalização da superfície pelo aumento ou inserção de novos grupos funcionais (como grupos oxigenados e nitrogenados). Além disso, pode haver um aumento da área superficial do biocarvão ativado ocasionado por um desgaste físico provocado por agentes ácido ou básico durante o processo de ativação (BOGUTA et al., 2019; KALINKE et al., 2017).

O óxido de grafeno reduzido pode ser obtido por meio de processos de esfoliação do grafite, empregando agentes oxidantes e mecanismos físicos para obter o óxido de grafeno (GO). Em seguida, um agente redutor é usado para promover a redução dos grupos funcionais do GO, resultando, assim, no RGO (DREYER et al., 2010). Esse nanomaterial tem uma ampla área superficial, alta condutividade e possui estrutura de carbonos com hibridização sp^2 , capaz de promover interações do tipo p-p (XU et al., 2013). A grande versatilidade do grafeno e seus derivados GO e RGO faz com que eles possam se ligar ou interagir com diversas moléculas ou compostos metálicos (LI et al., 2019).

Tanto as propriedades do biocarvão ativado quanto as do RGO podem facilitar as interações com moléculas de paraquate, de diversas formas. Neste sentido, interações intermoleculares, a exemplo de ligação de Hidrogênio, interações do tipo π - π e, até mesmo, mecanismos de adsorção física podem ocorrer com o material híbrido biocarvão-RGO (OLIVEIRA et al., 2017; SANT'ANNA et al., 2020).

O Paraquate PQ é um herbicida amplamente usado em diversas culturas, caracterizado pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) como altamente persistente e tóxico, enquadrando-se no nível de toxicidade I, o mais alto (AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA (ANVISA), [s.d.]). Atualmente a importação, produção, distribuição e comercialização de paraquate no Brasil está suspensa, salve uso de estoque remanescente até julho de 2021 (MAPA CANCELA REGISTRO DE PRODUTOS TÉCNICOS À BASE DE PARAQUATE – NOTÍCIAS – ANVISA, [2020]). Dessa forma, o seu

monitoramento em diversos compartimentos ambientais e nos alimentos é relevante, de modo a identificar eventuais níveis de PQ que excedam os Limites Máximos de Resíduo.

Ainda são desconhecidos estudos eletroquímicos que empreguem o material híbrido biocarvão ativado-RGO, fazendo desta uma pesquisa pioneira no desenvolvimento e aplicação de eletrodos modificados com esses materiais.

2 | SEÇÃO EXPERIMENTAL

2.1 Preparação e caracterização de amostras de biocarvão precursor e ativado

As amostras de biomassa e biocarvão de Aguapé foram fornecidas pelo Grupo de Pesquisa em Petróleo e Energia da Biomassa – PEB (Universidade Federal de Sergipe). Foram realizadas pirólises a 400 °C, 500 °C e 600 °C usando um reator de forno rotativo sob condições experimentais conforme descrito na literatura (SANTANA; APOLÔNIO; WISNIEWSKI, 2020). As amostras de biocarvão obtidas foram denominadas de B4 (400 °C), B5 (500 °C) e B6 (600 °C). Após a pirólise, as amostras foram lavadas com água ultrapura para remoção de impurezas solúveis até que uma água incolor fosse observada no descarte, e, em seguida, secas em estufa a 100 °C por 24 h. O processo de ativação foi realizado com solução de HNO₃ (50% v/v) (KALINKE et al., 2017; OLIVEIRA et al., 2017). A solução ácida foi adicionada a 1 g de biocarvão precursor e a dispersão foi inserida em um sistema de refluxo a 60 °C, por 3 h, sob agitação contínua. Em seguida, o material foi filtrado em sistema a vácuo, lavado com água destilada até o pH do filtrado estabilizar entre 6 e 7 e seco em estufa a 100 °C por 24 h. As amostras de biocarvão ativado foram chamadas de B4A, B5A e B6A, respectivamente. Todas as amostras foram caracterizadas por análises de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) realizadas em um equipamento de modelo Varian 640-IR, em pastilha de KBr. A determinação de grupamentos ácidos totais foi realizada por titulações potenciométricas pelo método de Boehm (GOERTZEN et al., 2010). Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foram obtidas utilizando o TESCAN VEGA-3 LMU, sob condição de vácuo, e 15 kV de aceleração do feixe de elétrons.

2.2 Síntese e caracterização de óxido de grafeno reduzido

Inicialmente, o óxido de grafeno (GO) foi sintetizado pela metodologia de esfoliação do grafite, seguindo o método Hummers modificado descrito na literatura (SANTANA et al., 2019). Pó de grafite e permanganato de potássio foram misturados na proporção de 1:3 (m/m) e, em seguida, a mistura foi agitada em um banho de gelo. Depois, ácido sulfúrico concentrado foi adicionado lentamente por 1 h, resultando em uma pasta preta. Ao final, água ultrapura foi adicionada lentamente ao recipiente sob agitação. Em seguida, a mistura foi colocada em banho de glicerina a 90 °C por 1 h. O produto obtido foi lavado com água

ultrapura e centrifugado. O processo de redução do GO foi realizado com ácido ascórbico na proporção de 1:10 (m/m) em meio aquoso por 48 h, sob agitação, à temperatura ambiente. A suspensão obtida foi centrifugada e o precipitado (RGO) foi armazenado a 4 °C. As amostras de GO e RGO foram caracterizadas por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), Espectroscopia Raman usando um Bruker Optik GmbH com laser de diodo de 785 nm e intensidade do feixe de 100 mW, e Espectroscopia Ultravioleta-Visível (UV-VIS) usando um Espectrofotômetro UV-Visível CARY e 100 Scan.

2.3 Eletrodos de pasta de carbono modificados

Os eletrodos foram modificados com amostras de biocarbão (B) ou biocarbão ativado (BA) e RGO. O modo de preparo ocorreu da seguinte forma: primeiro, deve-se considerar frações de X e Y como sendo X% (m/m) de biocarbão (B ou BA) e Y% (m/m) de RGO. Uma proporção de 70-XY% (m/m) de grafite foi pesada juntamente com 30% (m/m) de óleo mineral, X% (m/m) de biocarbão (B ou BA) e Y% (m/m) de RGO. A mistura foi usada para construir os eletrodos de pasta de carbono modificados (EPCMs). As frações X e Y foram variadas igualmente da seguinte forma: X e Y = 5%, 10%, 15% e 20%. A mistura foi macerada manualmente até a obtenção de uma pasta homogênea, utilizando almofariz e pistilo de ágata. Em seguida, a pasta foi colocada em um tubo de polipropileno ($\phi_{\text{int}} = 4,8$ mm) contendo um fio de cobre ($\phi_{\text{int}} = 3,0$ mm) como contato elétrico. Para comparação, foi utilizado um eletrodo de pasta de carbono sem modificação (EPC), que consistia em uma mistura de pó de grafite 70% (m/m) e 30% (m/m) de óleo mineral, e dois eletrodos modificados com óxido de grafeno reduzido (EPC-RGO) e biocarbão (EPC-B4A) foram preparados com uma proporção de 15% (m/m) de cada modificador.

2.4 Procedimento eletroquímico e curva analítica

As medidas de Voltametria de Pulso Diferencial (VPD) foram realizadas usando um Potenciostato/Galvanostato modelo PGSTAT 100N da Metrohm Autolab e controladas com *software* NOVA 2.1.4. As análises foram realizadas em célula eletroquímica convencional de 15,0 mL, utilizando CPE ou MCPEs como eletrodos de trabalho, fio de platina como eletrodo auxiliar e Ag/AgCl (3,0 mol L⁻¹ KCl) como eletrodo de referência. O procedimento voltamétrico foi usado para detectar o sinal de redução PQ.

As soluções foram preparadas com água ultrapura obtida do sistema Milli-Q® da Merc Millipore. A solução estoque individual (10,0 mmol L⁻¹) de PQ foi preparada por diluição do analito sólido padrão em água ultrapura e as soluções menos concentradas foram preparadas por diluições adequadas. A metodologia *ex-situ* foi seguida com base na etapa de pré-concentração espontânea do paraquate separadamente da célula eletroquímica (SANT'ANNA et al., 2020). A pré-concentração de 10,0 mmol L⁻¹ de PQ na superfície do eletrodo foi realizado em solução eletrolítica adequada sob condição de potencial de circuito aberto (OCP), inicialmente por 3 min. Sequencialmente, o eletrodo foi cuidadosamente

lavado, seco e transferido para a célula eletroquímica contendo uma solução tampão para as medidas voltamétricas. Por fim, o eletrodo foi enxaguado com água destilada e sua superfície foi facilmente renovada por polimento mecânico em papel filtro após cada medição.

A curva analítica foi realizada em uma faixa de concentração de PQ de 0,05 a 9,0 mmol L⁻¹ usando as condições otimizadas de análise. Os limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) foram calculados usando as seguintes relações: LD = 3,3(S_d/b) and LQ = 10(S_d/b), onde S_d é o desvio padrão do branco e b é a inclinação da curva analítica.

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Caracterização estrutural e morfológica do biocarvão, GO e RGO

Os espectros de FTIR obtidos para amostras de biomassa e biocarvão de Aguapé mostraram bandas típicas para esses materiais carbonáceos e são apresentados na (Figura 1).

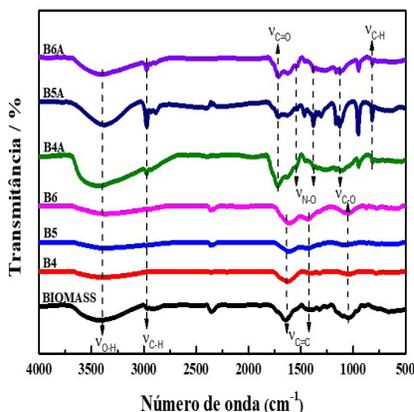


Figura 1: Espectros de FTIR da biomassa de Aguapé, amostras de biocarvão B4, B5, B6 e biocarvão ativado B4A, B5A e B6A.

Todas as amostras apresentaram bandas características de grupos oxigenados, representados pelo estiramento O-H em aproximadamente 3388 cm⁻¹. Compostos aromáticos presentes na biomassa e amostras de biocarvão precursor (B4, B5 e B6) podem ser confirmados pelo estiramento C=C e pela deformação fora do plano de C-H em 1600 cm⁻¹ e 750 cm⁻¹, respectivamente. A banda O-H associada ao estiramento C-O em 1070 cm⁻¹ está relacionada aos polissacarídeos presentes na biomassa e nas amostras de B4, B5 e B6. A funcionalização realizada por tratamento químico das amostras de biocarvão promoveu o surgimento de outras bandas na região entre 1720 cm⁻¹ a 815 cm⁻¹. A inserção de

novos grupamentos oxigenados foi observada pela presença do estiramento C=O em 1720 cm^{-1} associada a ácidos carboxílicos (BOGUTA et al., 2019). O estiramento C-O alifático, característico da biomassa e biocarvão precursores, foi deslocado de 1051 cm^{-1} para 1125 cm^{-1} nas amostras do biocarvão ativado, podendo estar relacionado à presença de grupos aromáticos com ligações -C-O-C-. A presença do grupo nitro ($-\text{NO}_2$) nas amostras ativadas foi observada pelo aparecimento do modo de estiramento simétrico e assimétrico do N-O em aproximadamente 1536 cm^{-1} e 1380 cm^{-1} (KALINKE et al., 2017). A presença de bandas C-H em aproximadamente 2970 cm^{-1} e um modo de deformação fora do plano em 810 cm^{-1} são características de carbono aromático nas amostras de biocarvão ativado (LIU et al., 2018). Uma maior concentração de grupos funcionais contendo oxigênio e nitrogênio nas amostras ativadas pode potencializar processos de interação eletrostática e interações de ligações de hidrogênio. Além disso, a presença de estrutura aromática nas amostras de biocarvão podem favorecer interações do tipo π - π .

O aumento de grupos reativos nas amostras de biocarvão ativado foi comprovado através do método da titulação de Boehm, que determina a presença de grupos ácidos totais, correspondendo aos ácidos carboxílico, fenólico e lactônico. A determinação desses grupamentos em amostras de biocarvão está diretamente associada à presença de grupos oxigenados superficiais (GOERTZEN et al., 2010) agitation method, endpoint determination, etc.. Todas as amostras de biocarvão ativado apresentam maior quantidade de grupos ácido totais em relação aos seus biocarvão precursores, indicando que a ativação promoveu a inserção de novos grupamentos nas superfícies dos biocarvoões. A quantidade de grupos ácidos para a amostra B4A foi de 9,96 mmol g^{-1} , enquanto que para a amostra B4, foi de 7,28 mmol g^{-1} . A disponibilidade dos grupos ácidos diminuiu de forma decrescente da menor para a maior temperatura de pirólise, tanto para os biocarvoões precursores, quanto para os ativados, inferindo que quanto maior a temperatura de pirólise empregada na obtenção do biocarvão, mais recalcitrante torna-se o produto.

As imagens de MEV das amostras de biocarvão B4 e B4A, mostradas na Figura 2, revelam que a superfície de amostra de biocarvão ativado (B4A) apresenta tamanhos de partículas menores em comparação ao biocarvão precursor (B4). O processo de ativação ácida com HNO_3 pode promover um “efeito erosivo” na estrutura carbonácea e contribuir para o aumento da área superficial e do volume e diâmetro dos poros (BOGUTA et al., 2019; KALINKE et al., 2017).

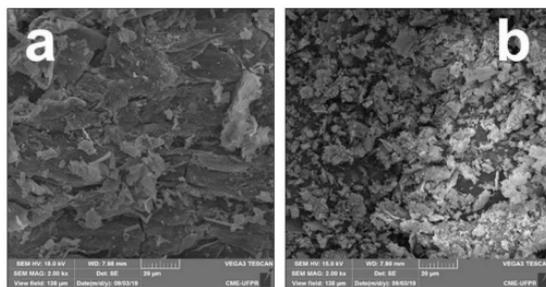


Figura 2: Imagens de MEV das amostras de biocarvão B4 e B4A.

As amostras GO e RGO foram caracterizadas por microscopia eletrônica de transmissão, UV-VIS e espectroscopia Raman (Figura 3). As imagens de MET do GO (Figura 3a) mostraram uma morfologia mais densa, enquanto que para o RGO (Figura 3b) mostrou folhas com dobramentos, transparência e nanoestrutura com poucas camadas.

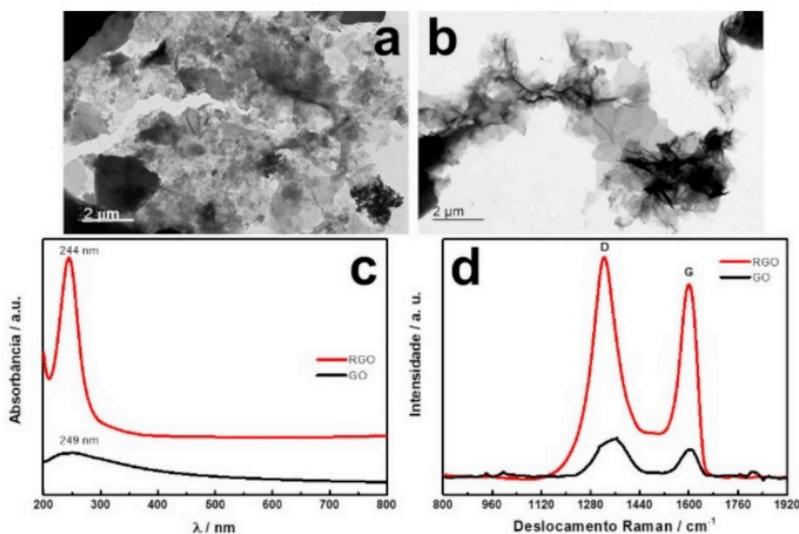


Figura 3: Imagens de MET do GO (a) e RGO (b). Espectros de UV-VIS (c) e Raman do GO e RGO (d).

A espectroscopia de UV-VIS (Figura 3c) mostrou que GO tem um comprimento de onda em 249 nm característico de transições $\pi \rightarrow \pi^*$ devido à presença de carbono aromático sp^2 . O espectro do RGO apresentou um comprimento de onda mais intenso em 244 nm, devido à restauração das ligações C=C pelo processo de redução com o ácido ascórbico (GEBREEGZIABHER et al., 2019; KANYONG; RAWLINSON; DAVIS, 2016). Os espectros Raman mostraram bandas D e G características (Figura 3d). A presença da

banda D está associada a defeitos de superfície devido à presença de grupos oxigenados e vacâncias da rede de carbono, em virtude do processo de redução. A banda G refere-se a vibrações no plano da ligação C=C (GEBREEGZIABHER et al., 2019). O aumento da intensidade da banda G no RGO corresponde a um maior domínio de carbono sp^2 pela restauração do sistema p-conjugado. Uma razão $I_D/I_G = 1,42$ foi encontrada para GO e um valor $I_D/I_G = 1,12$ para RGO, inferindo uma estrutura mais ordenada e com menos defeitos para o RGO.

3.2 Comportamento eletroquímico dos eletrodos modificados e estudos de otimização

Um estudo foi desenvolvido para avaliar o efeito da ativação no desempenho voltamétrico das amostras de biocarvão. Para isso, a capacidade dos eletrodos modificados com o material híbrido biocarvão-RGO na pré-concentração do pesticida PQ foi avaliada. A etapa de pré-concentração foi realizada em tampão acetato (pH 6,0) contendo PQ ($10,0 \mu\text{mol L}^{-1}$) por 3 min sob condição de OCP usando diferentes eletrodos, variando entre as amostras de biocarvão precursor e biocarvão ativado (Figura 4a).

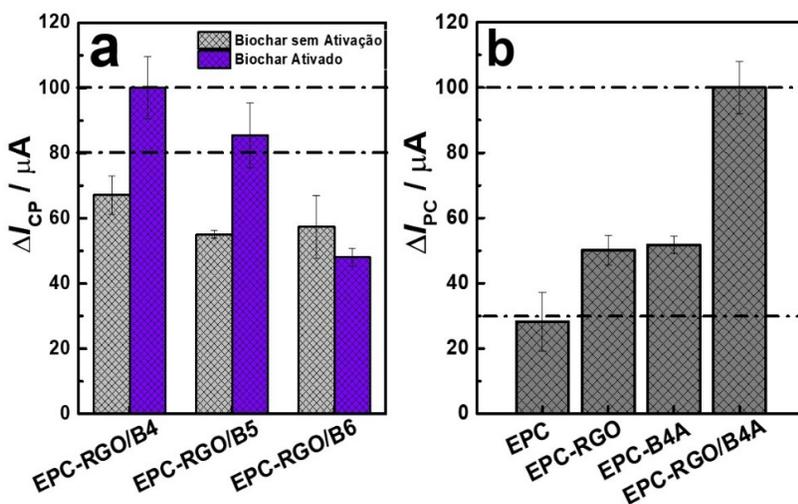


Figura 4: Avaliação da resposta eletroquímica, em intensidade de corrente relativa ($\Delta I/\%$), dos eletrodos modificados com os materiais híbridos RGO-biocarvão na detecção de PQ (a). Comparação da resposta eletroquímica do eletrodo EPC-RGO/B4A frente aos eletrodos modificados com RGO e B4A separadamente e ao eletrodo sem modificação (EPC).

É possível observar que as amostras ativadas apresentaram uma melhor resposta quando comparadas às amostras precursoras, o que sugere que, conforme já descrito na literatura, o tratamento da superfície do biocarvão melhora as respostas dos eletrodos construídos com tais materiais (KALINKE et al., 2020). Além disso, os eletrodos EPC-RGO/

B4A e EPC-RGO/B5A apresentaram desempenho superior, cerca de 80%, demonstrando que as amostras B4A e B5A contribuíram para interações mais significativas entre a superfície do eletrodo e as moléculas de PQ. Essa melhora pode ser atribuída à maior quantidade de grupos oxigenados presentes nessas amostras, identificados pelo método de Boehm. Para seguir com o desenvolvimento de um método analítico, o eletrodo EPC-RGO/B4A foi escolhido para estudos posteriores por sua maior intensidade relativa de I_{PQ} (Figura 4a).

A partir disso, foi realizado um estudo comparativo para avaliar o perfil voltamétrico do analito usando diferentes eletrodos: um eletrodo de pasta de carbono não modificado (CPE), um eletrodo de pasta de carbono modificado com RGO (EPC-RGO), um eletrodo de pasta de carbono modificado com biocarvão ativado B4A (EPC-B4A), e o dispositivo proposto, o eletrodo híbrido EPC-RGO/B4A. Os resultados obtidos para este estudo estão apresentados na (Figura 4b). Todos os eletrodos modificados apresentaram melhor resposta quando comparados ao EPC, sugerindo que a presença de modificadores na superfície do eletrodo altera a interface do eletrodo, melhorando sua reatividade, aumentando assim os sinais obtidos. Para ambos os eletrodos, modificados com RGO e B4A separadamente, as respostas obtidas atingem cerca de 50% do sinal alcançado pelo o dispositivo proposto. A interação sinérgica entre RGO e B4A no eletrodo EPC-RGO/B4A contribuiu para aumentar a capacidade de detecção de PQ, com mais de 70% quando comparado ao EPC (Figura 4b). Esta melhoria do sinal pode ser atribuída à maior disponibilidade de grupos funcionais oxigenados e nitrogenados na superfície da amostra B4A, que contribuíram diretamente para diversas interações, tais como mecanismos físicos ou químicos de adsorção e interações eletrostáticas, juntamente com a propriedade de alta condutividade e interações π - π do RGO, favorecendo a intensificação do sinal analítico (LI et al., 2014; ZHANG et al., 2018).

A quantidade do modificador do eletrodo foi avaliada, variando, de forma equivalente, o teor de RGO e B4A na faixa de 0 a 40% da massa total do eletrodo. A quantidade de modificador de 30% (m/m) proporcionou a maior intensidade de corrente, indicando que com o aumento da quantidade de modificador, há um aumento nos sítios oxigenados para uma maior interação com o PQ, contribuindo assim para uma maior sensibilidade do eletrodo desenvolvido. Portanto, o valor de 30% foi escolhido como uma condição ideal para os estudos posteriores, levando em consideração que valores maiores resultam em quantidades mais significativas de material não condutor (biocarvão), o que pode dificultar as reações do eletrodo e diminuir a corrente de pico observada (GEVAERD et al., 2016).

Estudos de otimização das etapas de pré-concentração e leitura voltamétrica foram desenvolvidos com o intuito de amplificar o sinal eletroquímico do EPC-RGO/B4A. O eletrodo mostrou melhor desempenho quando a pré-concentração do PQ ocorreu na presença de tampão acetato pH 5,0. Nessa condição, os grupos carboxílicos da superfície do eletrodo são desprotonados, aumentando a quantidade de carga negativa disponível

para interagir com as espécies PQ, influenciando a resposta final do eletrodo (GEVAERD et al., 2016; KALINKE et al., 2016). As condições de leitura voltamétrica mais favoráveis para a intensificação do sinal analítico foi em meio eletrolítico de tampão BR pH 6,0.

Os parâmetros da técnica VPD foram avaliados levando-se em consideração a intensidade da corrente do pico catódico e a largura do pico a meia altura. O processo de otimização estabeleceu valores para velocidade de varredura (ν) = 30 mV s⁻¹, tempo de pulso (t) = 30 ms e amplitude de pulso (Δ_{EP}) = 100 mV.

3.3 Desempenho analítico do eletrodo EPC-RGO/B4A

O desempenho analítico do eletrodo modificado com o material híbrido EPC-RGO/B4A frente à adição de PQ foi avaliado e uma curva analítica foi construída (Figura 5).

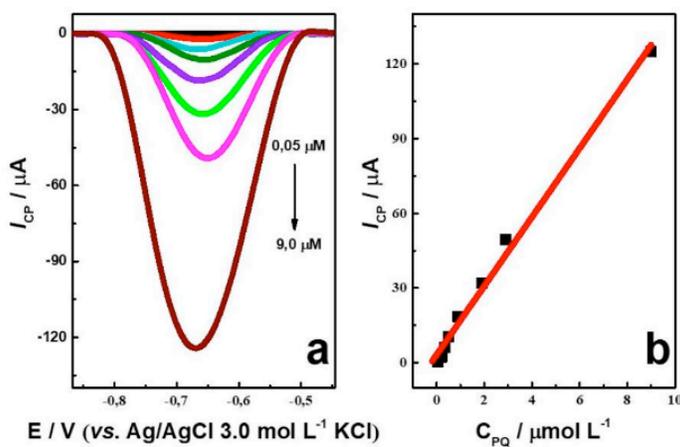


Figura 5: Voltamogramas de Pulso Diferencial obtidos para a construção da curva analítica de PQ em condições de pré-concentração em tampão acetato pH 5,0 e leitura voltamétrica em tampão BR pH 6,0, ν = 30 mV s⁻¹, t = 30 ms e Δ_{EP} = 100 mV (a). Correlação linear entre corrente de pico catódico e concentrações de PQ (I_{PC} vs. C_{PQ}) na faixa de 0,05 a 9,0 mmol L⁻¹ (b).

Na Figura 5 estão apresentados os voltamogramas de pulso diferencial referentes às concentrações de 0,05, 0,2, 0,35, 0,5, 0,9, 1,9, 2,9 e 9,0 mmol L⁻¹ de PQ, sob condições otimizadas. A equação de regressão linear equivale a $I_{PC}(\mu A) = 3,14 + 13,83C_{PQ}(\mu mol L^{-1})$, com $R = 0,9963$. Foram obtidos valores de limite de detecção (LD) = 7,4 nmol L⁻¹ e limite de quantificação (LQ) = 22,6 nmol L⁻¹. Esse resultado pode ser considerado bastante satisfatório por permitir uma análise sensível de PQ.

4 | CONCLUSÃO

Este trabalho apresentou um novo material híbrido baseado em biocarvão ativado e óxido de grafeno reduzido para o desenvolvimento de um eletrodo sensível à determinação de paraquate. O desempenho eletroquímico do eletrodo EPC-RGO/B4A frente à redução do PQ mostrou que há uma interação sinérgica do material híbrido biocarvão-RGO, resultando em um excelente ganho de sinal, quando comparado aos demais materiais ativados e aos modificadores separadamente. O método eletroquímico desenvolvido mostrou-se bastante sensível e promissor para determinações diretas de paraquate em amostras reais.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq, à CAPES, à Fundação de Apoio à Pesquisa e à Inovação Tecnológica do Estado de Sergipe – FAPITEC/PROMOB, ao Laboratório de Corrosão e Nanotecnologia (LCNT), ao Centro de Competência de Petróleo e Gás de Sergipe (NUPEG/PETROBRAS/UFS), ao Centro de Laboratórios de Química Multiusuários (CLQM) e ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Sergipe. Os autores agradecem de maneira particular ao Prof. Dr. Sandro Navickiene pela colaboração com este trabalho.

REFERÊNCIAS

- AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA (ANVISA). [s.d.]. Disponível em: http://portal.anvisa.gov.br/noticias/-/asset_publisher/FXrpx9qY7FbU/content/proibicao-do-paraquate-e-atualizada/219201?p_p_auth=rbZIJpMT. Acesso em: 27 mar. 2020.
- BOGUTA, Patrycja; SOKOŁOWSKA, Z.; SKIC, K.; TOMCZYK, Agnieszka. Chemically engineered biochar – Effect of concentration and type of modifier on sorption and structural properties of biochar from wood waste. **Fuel**, [S. l.], v. 256, n. March, p. 115893, 2019. DOI: 10.1016/j.fuel.2019.115893.
- BORDOLOI, Sanandam; GOPAL, Phani; BODDU, Rishita; WANG, Qinhu; CHENG, Yi Feng; GARG, Ankit; S, Sreedeeep. Soil-biochar-water interactions: Role of biochar from *Eichhornia crassipes* in influencing crack propagation and suction in unsaturated soils. **Journal of Cleaner Production**, [S. l.], v. 210, p. 847–859, 2019. DOI: 10.1016/j.jclepro.2018.11.051.
- DOUMER, Marta Eliane et al. Slow pyrolysis of different Brazilian waste biomasses as sources of soil conditioners and energy, and for environmental protection. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, [S. l.], v. 113, p. 434–443, 2015. DOI: 10.1016/j.jaap.2015.03.006.
- DREYER, Daniel R.; PARK, Sungjin; BIELAWSKI, Christopher W.; RUOFF, Rodney S. The chemistry of graphene oxide. **Chemical Society Reviews**, [S. l.], v. 39, n. 1, p. 228–240, 2010. DOI: 10.1039/b917103g.
- GEBREEGZIABHER, G. G.; ASEMAHEGNE, A. S.; AYELE, D. W.; DHAKSHNAMOORTHY, M.; KUMAR, A. One-step synthesis and characterization of reduced graphene oxide using chemical exfoliation method. **Materials Today Chemistry**, [S. l.], v. 12, p. 233–239, 2019. DOI: 10.1016/j.mtchem.2019.02.003.

GEVAERD, Ava; OLIVEIRA, Paulo R.; MANGRICH, Antonio S.; BERGAMINI, Márcio F.; MARCOLINO-JUNIOR, Luiz H. Evaluation of antimony microparticles supported on biochar for application in the voltammetric determination of paraquat. **Materials Science and Engineering C**, [S. l.], v. 62, p. 123–129, 2016. DOI: 10.1016/j.msec.2016.01.020.

GÖDE, Ceren; YOLA, Mehmet Lütfi; YILMAZ, Alime; ATAR, Necip; WANG, Shaobin. A novel electrochemical sensor based on calixarene functionalized reduced graphene oxide: Application to simultaneous determination of Fe(III), Cd(II) and Pb(II) ions. **Journal of Colloid and Interface Science**, [S. l.], v. 508, n. llii, p. 525–531, 2017. DOI: 10.1016/j.jcis.2017.08.086.

GOERTZEN, Sarah L.; THÉRIAULT, Kim D.; OICKLE, Alicia M.; TARASUK, Anthony C.; ANDREAS, Heather A. Standardization of the Boehm titration. Part I. CO₂ expulsion and endpoint determination. **Carbon**, [S. l.], v. 48, n. 4, p. 1252–1261, 2010. DOI: 10.1016/j.carbon.2009.11.050.

KALINKE, Cristiane; DE OLIVEIRA, Paulo; MANGRICH, Antonio; MARCOLINO-JUNIOR, Luiz; BERGAMINI, Márcio. Chemically-Activated Biochar from *Ricinus communis* L. Cake and Their Potential Applications for the Voltammetric Assessment of Some Relevant Environmental Pollutants. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, [S. l.], v. 00, n. 00, p. 1–12, 2020. DOI: 10.21577/0103-5053.20190259.

KALINKE, Cristiane; MANGRICH, Antonio S.; MARCOLINO-JUNIOR, Luiz H.; BERGAMINI, Márcio F. Carbon Paste Electrode Modified with Biochar for Sensitive Electrochemical Determination of Paraquat. **Electroanalysis**, [S. l.], v. 28, n. 4, p. 764–769, 2016. DOI: 10.1002/elan.201500640.

KALINKE, Cristiane; OLIVEIRA, Paulo Roberto; OLIVEIRA, Geovane Arruda; MANGRICH, Antonio Sálvio; MARCOLINO-JUNIOR, Luiz H.; BERGAMINI, Márcio F. Activated biochar: Preparation, characterization and electroanalytical application in an alternative strategy of nickel determination. **Analytica Chimica Acta**, [S. l.], v. 983, p. 103–111, 2017. DOI: 10.1016/j.aca.2017.06.025.

KANYONG, Prosper; RAWLINSON, Sean; DAVIS, James. A voltammetric sensor based on chemically reduced graphene oxide-modified screen-printed carbon electrode for the simultaneous analysis of uric acid, ascorbic acid and dopamine. **Chemosensors**, [S. l.], v. 4, n. 4, 2016. DOI: 10.3390/chemosensors4040025.

LEHMANN, J.; JOSEPH, S. **Biochar for environmental management: science, technology and implementation**. 2. ed. Londre e Nova York: Earthscan from Routledge, 2012.

LI, Mei fang; LIU, Yun guo; ZENG, Guang ming; LIU, Ni; LIU, Shao bo. Graphene and graphene-based nanocomposites used for antibiotics removal in water treatment: A review. **Chemosphere**, [S. l.], v. 226, p. 360–380, 2019. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2019.03.117.

LI, Yunchao; SHAO, Jingai; WANG, Xianhua; DENG, Yong; YANG, Haiping; CHEN, Hanping. Characterization of modified biochars derived from bamboo pyrolysis and their utilization for target component (furfural) adsorption. **Energy and Fuels**, [S. l.], v. 28, n. 8, p. 5119–5127, 2014. DOI: 10.1021/ef500725c.

LIU, Si jia et al. The effect of several activated biochars on Cd immobilization and microbial community composition during in-situ remediation of heavy metal contaminated sediment. **Chemosphere**, [S. l.], v. 208, p. 655–664, 2018. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2018.06.023.

OLIVEIRA, Paulo Roberto; KALINKE, Cristiane; GOGOLA, Jeferson Luiz; MANGRICH, Antonio Salvo; JUNIOR, Luiz Humberto Marcolino; BERGAMINI, Márcio F. The use of activated biochar for development of a sensitive electrochemical sensor for determination of methyl parathion. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, [S. l.], v. 799, p. 602–608, 2017. DOI: 10.1016/j.jelechem.2017.06.020.

PENG, Peng; LANG, Yin Hai; WANG, Xiao Mei. Adsorption behavior and mechanism of pentachlorophenol on reed biochars: PH effect, pyrolysis temperature, hydrochloric acid treatment and isotherms. **Ecological Engineering**, [S. l.], v. 90, p. 225–233, 2016. DOI: 10.1016/j.ecoleng.2016.01.039.

Mapa cancela registro de produtos técnicos à base de paraquate - Notícias - Anvisa. [2020]. Disponível em: <https://www.gov.br/agricultura/pt-br/assuntos/noticias/mapa-cancela-registro-de-produtos-tecnicos-a-base-de-paraquate>. Acesso em: 22 jul. 2020.

SANT'ANNA, Mércia V. S. et al. Electrochemical sensor based on biochar and reduced graphene oxide nanocomposite for carbendazim determination. **Talanta**, [S. l.], v. 220, n. June, p. 121334, 2020. DOI: 10.1016/j.talanta.2020.121334.

SANTANA, Kathamania V. R.; APOLÔNIO, Fernanda C. S. O.; WISNIEWSKI, Alberto. Valorization of cattle manure by thermoconversion process in a rotary kiln reactor to produce environmentally friendly products. **Bioenergy Research**, [S. l.], v. 13, n. 2, p. 605–617, 2020. DOI: 10.1007/s12155-019-10047-0.

SANTANA, Paula C. A.; LIMA, Jéssica B. S.; SANTANA, Tiago B. S.; SANTOS, Luís F. S.; MATOS, Charlene R. S.; DA COSTA, Luiz P.; GIMENEZ, Iara F.; SUSSUCHI, Eliana M. Semiconductor nanocrystals-reduced graphene composites for the electrochemical detection of carbendazim. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, [S. l.], v. 30, n. 6, p. 1302–1308, 2019. DOI: 10.21577/0103-5053.20190026.

XIANG, Yunhui; LIU, Hui; YANG, Jie; SHI, Zhen; TAN, Yuanbin; JIN, Jing; WANG, Rui; ZHANG, Shenghui; WANG, Jinshou. Biochar decorated with gold nanoparticles for electrochemical sensing application. **Electrochimica Acta**, [S. l.], v. 261, p. 464–473, 2018. DOI: 10.1016/j.electacta.2017.12.162.

XU, Chaohe; XU, Binghui; GU, Yi; XIONG, Zhigang; SUN, Jing; ZHAO, X. S. Graphene-based electrodes for electrochemical energy storage. **Energy and Environmental Science**, [S. l.], v. 6, n. 6, p. 1388–1414, 2013. DOI: 10.1039/c3ee23870a.

ZHANG, Ying; CAO, Bo; ZHAO, Lulu; SUN, Lili; GAO, Yan; LI, Jiaojiao; YANG, Fan. Biochar-supported reduced graphene oxide composite for adsorption and coadsorption of atrazine and lead ions. **Applied Surface Science**, [S. l.], v. 427, p. 147–155, 2018. DOI: 10.1016/j.apsusc.2017.07.237.

ZHAO, Ling; CAO, Xinde; MAŠEK, Ondřej; ZIMMERMAN, Andrew. Heterogeneity of biochar properties as a function of feedstock sources and production temperatures. **Journal of Hazardous Materials**, [S. l.], v. 256–257, p. 1–9, 2013. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2013.04.015.

CAPÍTULO 9

PREPARAÇÃO ELETROQUÍMICA DE NANOASTÕES DE Co-Ni POR MEMBRANAS DE POLICARBONATO

Data de submissão: 06/11/2020

Bruna Maria Rodrigues Gonçalves

Graduada em química pela Universidade Estadual Vale do Acaraú Sobral – CE
<http://lattes.cnpq.br/1934768805537699>

Elton Patrick Barbano

Professor Adjunto da Universidade Estadual Vale do Acaraú Sobral – CE
<http://lattes.cnpq.br/3823341967073176>

RESUMO: O presente estudo teve por objetivo estudar o processo de eletrodeposição e obtenção de nanobastões de CoNi obtidos voltametricamente e potenciostaticamente por membranas de policarbonato como molde para os eletrodepósitos. Nanoestruturas de CoNi têm atraído interesse em diversas áreas da ciência seja ela de materiais ou na área da saúde em aplicações biomédicas. A eletrodeposição de metais em membranas de policarbonato tem se mostrado como uma técnica inovadora na obtenção de nanocompósitos possibilitando controlar a espessura e o tamanho das nanopartículas. Assim nanoestruturas de CoNi foram obtidas por eletrodeposição em solução de citrato. Os eletrodepósitos foram analisados por microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de dispersão de raios X (EDX) e espectroscopia de difração de raios

X (DRX). O voltamograma para a deposição de CoNi apresentou um processo catódico c (-0,90 a -1,10V). O perfil potencioestático para a eletrodeposição de Co foi constante com densidade de corrente de $\sim 0,75 \text{ mA cm}^{-2}$. Eletrodepósitos de CoNi foram possíveis apresentando nanobastões de tamanho e forma uniformes e determinados.

PALAVRAS-CHAVE: Ligas de CoNi, eletrodeposição, nanobastões.

ELETROCHEMICAL PREPARATION OF Co-Ni NANORODS BY POLYCARBONATE MAMBANES

ABSTRACT: The main objective of this study was the evaluation of the electrodeposition process and of voltammetric and potentiostatic ceramic nanorods by polycarbonate membranes as the mold for the electrodes. Co-Ni nanostructures have attracted interest in several areas of science whether in materials or in the field of health in biomedical applications. The electrodeposition of metals in polycarbonate membranes has been shown as an innovative technique to obtain nanocomposites, making it possible to control the thickness and size of the nanoparticles. CoNi nanostructures were obtained by electrodeposition in citrate solution. The electrodeposites were analyzed by scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffusion spectroscopy (EDX) and X-ray diffraction spectroscopy (XRD). The voltammogram for the deposition of CoNi showed a one cathode processes c (-0.90 to -1.10V). The potentiostatic profile for Co electrodeposition was constant with current density of $\sim 0.75 \text{ mA cm}^{-2}$. CoNi electrodeposites showed nanorods

properties with uniform and determined size and shape.

KEYWORDS: CoNi Alloys, electrodeposition, nanorods.

1 | INTRODUÇÃO

A eletrodeposição de metais e ligas metálicas é um fenômeno de grande interesse econômico, pois permite que materiais menos nobres sejam empregados de forma industrial gerando economia com excelentes resultados. Os revestimentos eletrodepositados conferem ao substrato base novas propriedades físico-químicas, mecânicas, magnéticas, elétricas e eletroquímicas, bem como aparência decorativa e, em muitas ocasiões melhor resistência à corrosão (BRENNER, 1963).

O processo de eletrodeposição está associado com a formação de depósitos por meio de reações eletroquímicas. Através deste processo há a transferência de cargas entre a interface eletrodo/eletrólito, ocorrendo reações químicas onde os produtos são sólidos e finos. Essas reações que ocorrem na superfície do substrato podem ser de caráter redutor ou oxidante. As reações redutoras ocorrem pela transferência de elétrons do eletrodo para o eletrólito (deposição catódica), e durante as reações oxidantes há a transferência de elétrons do eletrólito para o eletrodo (deposição anódica) (MUNFORD, SARTORELLI & PASA, 2002).

O interesse na síntese de liga Co-Ni nanocristalina ganhou uma enorme atenção dos pesquisadores nos últimos tempos devido às suas excelentes propriedades magnética, dureza, leveza, versatilidade, resistência à abrasão e à corrosão (ORINAKOVA, TURONOVA & KLADEKOVA, 2006).

Certas variáveis como densidade de corrente, temperatura, concentração de partículas, valor de pH e composição do banho devem ser consideradas durante a síntese da liga Co-Ni. Com a eletrodeposição é possível o controle desses parâmetros experimentais favorecendo o estudo das características físicas e químicas dos eletrodepósitos.

A codeposição de ligas é bastante difícil, devido às condições favoráveis para a deposição de um metal podem diferir daquelas necessárias para os outros metais constituintes. Agentes complexantes são frequentemente usados para melhorar a qualidade de ligas eletrodepositadas (WEI ET AL., 2008).

Diferentes metais possuem diferentes potenciais de deposição. Uma vez que para o sucesso da eletrodeposição de uma liga, os potenciais de deposição dos constituintes devem estar próximos uns dos outros, faz-se uso de agentes complexantes adequados para alinhar os potenciais de deposição (MKAWI ET AL., 2014).

1.1 Alguns aspectos sobre a eletrodeposição de Cobalto-Níquel (Co-Ni)

O efeito dos íons sulfato e citrato foram estudados por GÓMEZ ET. AL (2005). Nesta estudo foram variados os efeitos do pH, da concentração de Ni(II) e Co(II) e as

concentrações de citrato, afim de se analisar as suas influências sobre a deposição. O banho de citrato promoveu uma deposição anômala na liga de níquel e cobalto. A variação das razões molares de Ni(II) e Co(II) promoveram depósitos homogêneos.

As propriedades de filmes de Ni-Co eletrodepositados produzidos a partir de eletrólito constituído de sulfamato de níquel, sulfato de cobalto e ácido bórico foram investigadas por KARPUSZ ET AL (2011). A eletrodeposição foi realizada em temperatura ambiente (24°C) em uma célula de três eletrodos. Folha de platina foi usada como contra eletrodo e folha de titânio foi utilizada como substrato. O eletrodo de referência foi um eletrodo de calomelano saturado (SCE) e todos os potenciais são pronunciados em relação ao SCE. O pH do eletrólito foi escolhido como $2,80 \pm 0,20$. O potencial de deposição foi determinado usando um método de voltametria cíclica (CV). Espectroscopia de energia dispersiva de raios combinada com um microscópio eletrônico de varredura, foi empregada para encontrar o conteúdo do filme com investigação da morfologia da superfície. As medidas estruturais foram realizadas pela técnica de difração de raios-X.

TEBBAKH ET AL (2013) estudaram o comportamento de nucleação eletroquímica e as propriedades de finos filmes de ligas Co-Ni eletrodepositadas. Nesta pesquisa a deposição foi realizada a partir de um banho de CoCl_2 0,1M, NiCl_2 0,01M com eletrólito de suporte KCl 1M e H_3BO_3 0,5M (a fim de controlar o pH da solução e melhorar a qualidade do depósito) a pH 3,8. As medidas eletroquímicas convencionais foram realizadas utilizando-se uma célula de vidro composta de três eletrodos. O eletrodo de referência foi um eletrodo de calomelano saturado (SCE). A deposição de uma fina película de Co-Ni sobre a superfície de Ru foi estudada por meio das técnicas de voltametria cíclica (CV) e cronoamperometria (CA).

1.2 Nanopartículas e aplicações

Materiais sob a forma de nanopartículas apresentam propriedades específicas, na maioria das vezes, diferente daquelas observadas para volumes maiores dos materiais correspondentes, devido à sua distribuição de tamanho, forma, relação superfície/volume, distribuição dos átomos, dentre outras. Desta forma, nanoestruturas de ligas metálicas podem ser usadas para as mais diversas aplicações como, catalisadores eficientes para várias reações químicas em processos de síntese (BERUBE, RADTKE, DRESSSELHAUS & CHEN,2007; RAULA ET AL.,2012; ZHU ET AL.,2012), suportes para eletro-oxidação na geração de energia (células a combustíveis)(WU & YANG,2013; BING ET AL.,2010), componentes de dispositivos eletrônicos e materiais de armazenamento de dados (SHIN ET AL.,2010), em análises bioanalíticas e biomedicas (WALKEY, SYKES & CHAN, 2009; ANDRÉS ET AL.,2008; VILANA ET AL., 2015; GISPERT ET AL., 2016; SERRÀ ET AL.), ambiental (BOURI, SALGHI, ZOUGAGH & RÍOS,2016), na indústria de alimentos(WIERUCKA & BIZIUK, 2014), dentre outras aplicações.

Diferentes aplicações, tanto físicas quanto biomédicas requerem partículas com

determinadas propriedades químicas e físicas. Estas propriedades, principalmente as magnéticas, dependem fortemente de características morfológicas e estruturais das partículas(SEIP ET AL., 1998).

Em aplicações biomédicas, o interesse na utilização dos nanobastões propostos está em verificar se os mesmos apresentam (i) biocompatibilidade e (ii) se respondem à aplicação de um campo magnético externo para serem utilizados no transporte do medicamento.

Na produção/armazenamento de energia, processo de *splitting* da água, o desprendimento de oxigênio é a etapa lenta do processo e a oxidação parcial dos nanobastões à base de ferro, cobalto ou níquel pode diminuir o sobrepotencial para evolução de oxigênio (PENG, JIA, AL-ENIZI, ELZATAHRY & ZHENG, 2015; VINEESH ET AL., 2016) (testes preliminares em nosso laboratório também indicam que o sobrepotencial de evolução de oxigênio depende da proporção Fe/Ni).

Assim, o estudo do processo de obtenção/eletrodeposição de nanopartículas de Co-Ni além de ampliar o conhecimento relativo ao processo de eletrodeposição de Co-Ni, também, apresenta boa perspectiva de aplicação nas mais diversas áreas de interesse seja na área biomédica, de energia, catálise, sensores ou ambiental.

Baseado nessas informações os objetivos do presente trabalho foram determinar as melhores condições para a eletrodeposição de Co-Ni a partir do banho proposto e preparação, por meio de procedimento de eletrodeposição, de nanobastões de Co-Ni com alguns micrômetros de comprimento e diâmetro nanométrico (100 nm) usando membranas de policarbonato revestidas com ouro.

2 I MATERIAIS E MÉTODOS

Aqui são apresentados e discutidos os procedimentos experimentais utilizados, bem como a descrição dos equipamentos, células eletroquímicas, eletrodos, reagentes e materiais para a realização deste trabalho.

2.1 Métodos Eletroanalíticos

As titulações potenciométricas foram realizadas com um pH-metro: Fisher Scientific Accumet modelo AB150 em um agitador magnético. A solução de Co-Ni foi titulada com solução de NaOH 0,8442 mol L⁻¹, até atingir pH 12.

Os estudos potenciodinâmico (voltametria) e potenciostático (cronoamperometria) foram feitos com um potenciostato/galvanostato AUTOLAB modelo PGSTAT M204, software NOVA. A solução eletrolítica utilizada foi de CoCl₂ 0,015 mol/L + 0,015 mol/L NiCl₂ + 0,030 mol/L Citrato de Sódio (C₆H₅Na₃O₇). Para as voltametrias utilizou-se uma célula eletroquímica de vidro convencional com tampa de Teflon, eletrodo de carbono vítreo como eletrodo de trabalho, eletrodo de Ag/AgCl 3,0 mol/L como eletrodo de referência e um

eletrodo de platina em espiral como eletrodo auxiliar.

2.2 Métodos físicos

Para a análise morfológica e de composição química dos eletrodepósitos foram realizados estudos por microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de dispersão de raios X (EDX), com microscópio eletrônico FEI Inspect S 50. Para tanto, foram utilizados microscópios eletrônicos: FEI Inspect S 50 - ELX Oxford (MEV/EDX), JEOL JSM 6510 system INCA software (MEV/EDX) e um Fisherscope XDAL X-ray Fluorescence system para as análises de FRX.

Nos estudos de composição de fases, na determinação de quais ligas ou fases de óxidos foram formadas, foi utilizada a técnica de espectroscopia de difração de raios X, registrados com radiação de Cu K α filtrada (1,54050 Å), usando um gerador de raios X equipado com um goniômetro, em modo de varredura 2 θ (10,0 a 120,0°) com passos de 0,033° e um tempo por passo de 600s. Para a análise dos resultados de difração foram consultadas fichas das linhas de difração disponíveis no JCPDS.

2.3 Célula eletroquímica e eletrodos

Diferentes eletrodos de trabalho foram selecionados: disco de carbono vítreo (0,0707 cm²), e substratos de Si/Ti(15nm)/Au(100nm). Utilizou-se, como eletrodos auxiliares, um eletrodo de Pt e como eletrodo de referência foi utilizado Ag/AgCl (3,0 mol/L KCl, E° = 0,210 V), com um capilar Luggin.

Nas eletrodeposições com eletrodo estacionário foi utilizada uma célula eletroquímica de vidro convencional com tampa de Teflon® para três eletrodos e, também, uma célula de vidro tipo Tait com tampa de Teflon® e na base um anel (oring) de Viton®, expondo uma área à solução de acordo com a dimensão do eletrodo de trabalho utilizado.

Todos os reagentes utilizados no preparo dos banhos de deposição foram de grau P. A., marcas Biotec, Dinamica e Vetec. A água empregada tanto no preparo de soluções e lavagem de materiais foi sempre deionizada. Os reagentes utilizados neste trabalho foram:

2.4 Soluções de deposição de Co-Ni

As soluções utilizadas para as deposições voltamétricas foram preparadas ajustando-se o pH do banho com solução de NaOH 0,8442 mol L⁻¹. A Tabela 1 mostra as concentrações e os respectivos valores de pH das soluções utilizadas no andamento do presente trabalho.

Soluções	[C ₆ H ₅ Na ₃ O ₇] ₁ / mol L ⁻¹	[NiCl ₂] / mol L ⁻¹	[CoCl ₂] / mol L ⁻¹	pH
1	0,030	0,015	0,015	4,0
2	0,030	-	-	4,0

Tabela 1: Concentrações e pH das soluções utilizadas nos estudos de eletrodeposição de Co-Ni.

2.5 Preparo das membranas de policarbonato

As membranas de policarbonato (PC) utilizadas foram do fabricante Millipore com 100 nm de diâmetro para cada poro entre 10⁸ a 2,5x10⁹ poros/cm² para a densidade de poro na membrana. O diâmetro da membrana de PC foi de 20 mm de diâmetro.

Para o preparo da membrana, estas foram fixadas em uma base metálica circular para posterior recobrimento com ouro por processo de *sputtering*.

O recobrimento por *sputtering* foi conduzido por 720 s (12min) com pressão entre 2 a 4,0 x 10⁻¹ milibar com 40 mA de corrente. As membranas serviram como molde para o crescimento dos nanobastões.

2.6 Procedimentos de limpeza das membranas utilizadas

O procedimento de limpeza das membranas de policarbonato foi realizado em três etapas sendo elas a seguir:

1. *Remoção da película de Au*: após a eletrodeposição dos nanobastões de CoNi as membranas foram retiradas da célula de deposição e lavadas com um excesso de solução de álcool isopropílico e água. Posteriormente foi realizado um procedimento de remoção da película de ouro que havia sido depositado sobre a membrana via *sputtering*. Essa remoção foi feita com algodão embebido em solução de I₂/I⁻. Após isso o algodão era friccionado na membrana até que toda a película de Au fosse retirada.
2. *Dissolução da membrana*: posterior à remoção da película de ouro, a membrana foi dissolvida em solução de clorofórmio concentrado. A dissolução foi realizada em tubo de centrífuga do tipo Falcon para 15 mL.
3. *Lavagem dos nanobastões*: após a dissolução da membrana, os nanobastões encontravam-se dispersos em solução de clorofórmio com resíduo de policarbonato dissolvido. Esse policarbonato proveniente da membrana foi removido com o auxílio de centrífuga e adição de porções de clorofórmio. Após cada passagem pela centrífuga (1,5 min e 2000 rpm), o sobrenadante (clorofórmio + policarbonato) era removido e uma nova porção (1,0 mL) de clorofórmio puro era adicionado ao tubo Falcon. Esse procedimento foi repetido por 10 vezes.

Estudos sobre a estabilidade do banho de deposição foram realizados por titulação

potenciométrica e foi observado que a solução de deposição se manteve estável por toda a faixa de pH, não ocorrendo precipitação durante a titulação.

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Eletrodeposição de Co-Ni sobre Carbono Vítreo

Estudos da eletrodeposição de CoNi foram realizados em Citrato 0,030 mol L⁻¹, de modo a investigar o processo de eletrodeposição, as características morfológicas, química e de composição de fase dos eletrodépósitos obtidos.

A Figura 1 apresenta o diagrama de distribuição das espécies obtido com o software Medusa de cobalto e níquel complexadas em função do pH do banho. Pode se verificar, através da Figura 1, que no pH de trabalho (pH 4,0) as espécies em maior concentração no banho de deposição são CoCit⁻ e NiCit⁻.

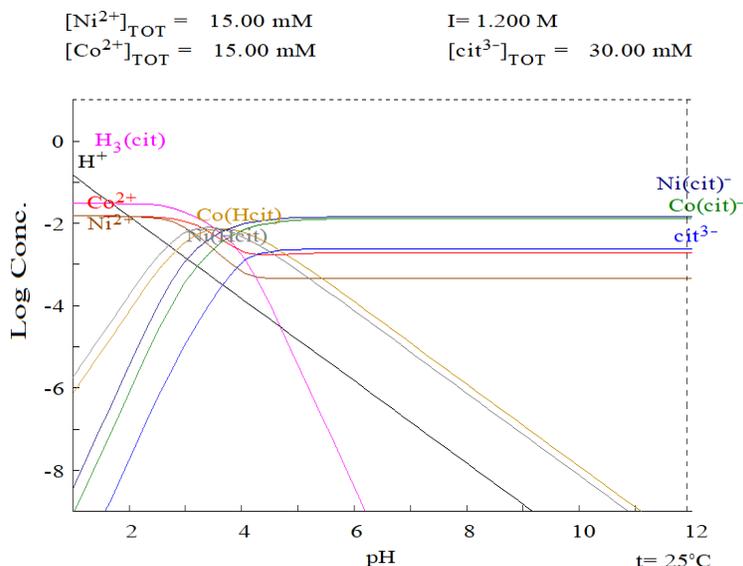


Figura 1: Diagrama de distribuição de especiação para o sistema CoNi-Cit

A Figura 2 mostra o voltamograma cíclico do substrato de carbono vítreo em banho contendo os sais de cobalto e níquel na presença de citrato 0,030 mol L⁻¹. É possível observar (Figura 2) um processo catódico *c* (- 0,9 a - 1,1 V) e processos anódicos *a_x* (- 0,60 a + 0,50 V). O processo catódico *c* está relacionado com a codeposição de Co-Ni, visto que no voltamograma da solução “branco” (Figura 2 linha tracejada), solução de deposição sem os sais Co e Ni, apenas com o complexante, não é observado o processo catódico *c* (figura 2).

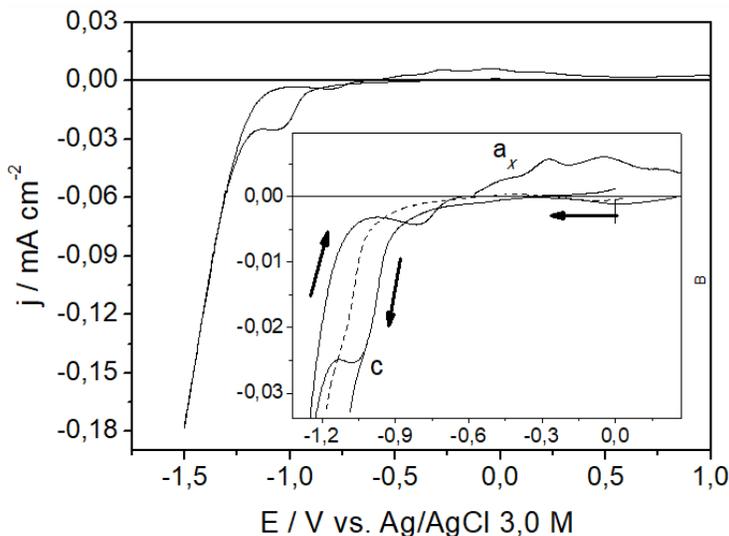


Figura 2: Voltamograma cíclico característico para a eletrodeposição de CoNi-Cit (linha sólida) e apenas solução de citrato (linha tracejada). $v = 10,0 \text{ mV s}^{-1}$

É possível inferir que a codeposição de CoNi ocorra a partir da redução dos complexos de CoCit e NiCit, segundo as reações abaixo:



A partir da Figura 2 foi possível selecionar a região de potencial adequada para obter os eletrodepósitos de Co-Ni (filmes e nanobastões). Assim, foram obtidos eletrodepósitos de Co-Ni potenciostaticamente a -1,0 V com 0,5 C de carga. Os eletrodepósitos (filmes) foram obtidos sobre substrato de SiTiAu e os nanobastões obtidos a partir de membranas de policarbonato.

A Figura 3 mostra uma micrografia (MEV) para o eletrodepósito de Co-Ni sobre substrato de SiTiAu. É possível observar que o depósito recobriu totalmente o substrato e não apresentou trincas ou dendritas.

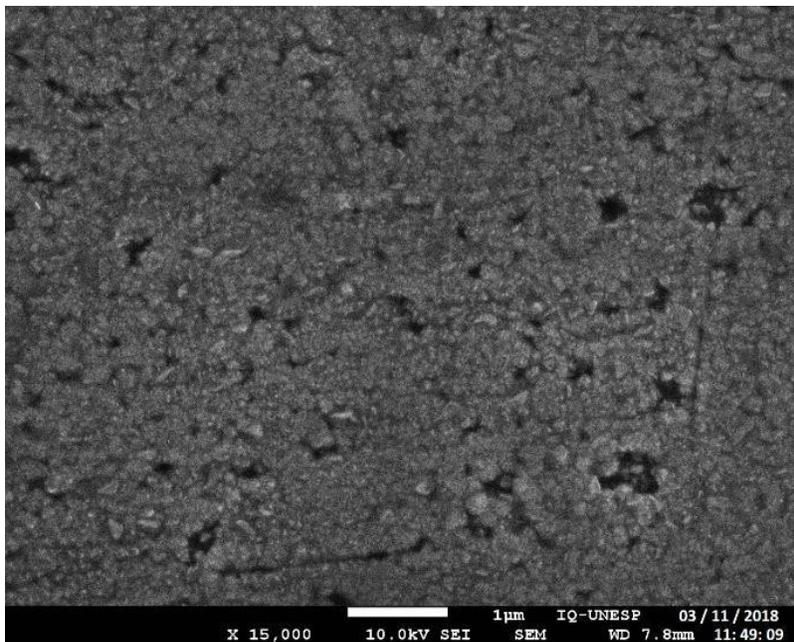


Figura 3: MEV do eletrodepósito de CoNi obtido sobre SiTiAu, -1,0 V com 0,5 C de carga.

Análise por EDX do eletrodepósito de Co-Ni foi realizada a fim de se obter a composição química do depósito. Verificou-se que o eletrodepósito não apresentou quantidades expressivas de oxigênio (4,71%) e pequeno percentual do substrato Si (7,54%), obtendo-se 56,80% de Co e 30,96% de Ni mostrando que a codeposição de Co-Ni foi possível (figura 4).

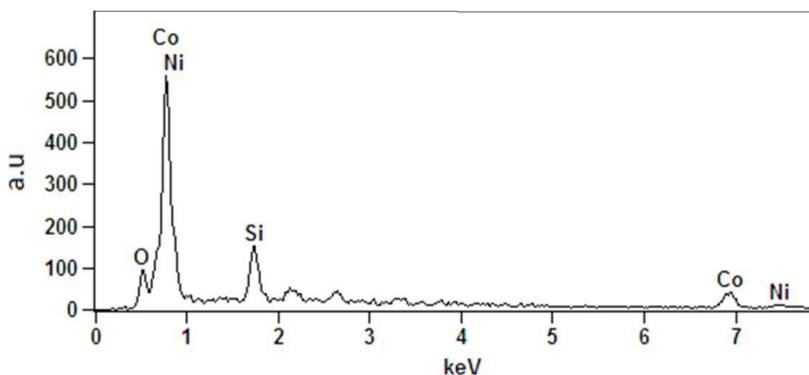


Figura 4: Espectro de EDX indicando a composição do eletrodepósito obtido potenciostaticamente a -1,0 V com 0,5 C de carga.

A Figura 5 mostra uma varredura potenciostática (cronoamperometrica) realizada no potencial de $-1,0$ V durante a eletrodeposição dos nanobastões de CoNi no interior da membrana de policarbonato. É possível observar que foram obtidos nanobastões simétricos em tamanho e dimensão (100 nm), Inserte (MEV) da Figura 5.

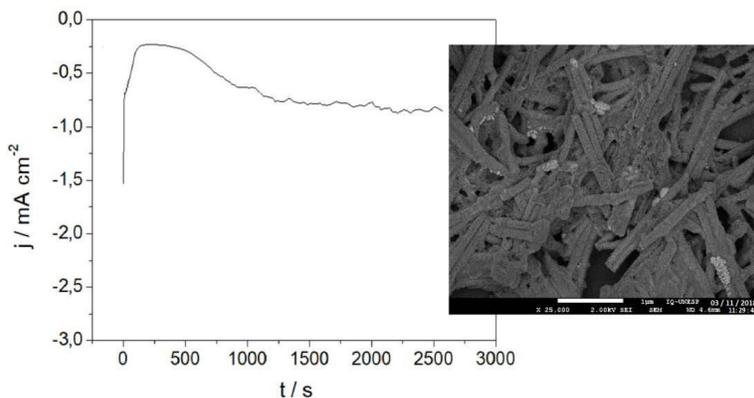


Figura 5: Cronoamperometria e MEV para o crescimento dos nanobastões de Co, $-1,0$ V com $0,5$ C.

Posterior à obtenção dos nanobastões de CoNi, uma análise conduzida por espectroscopia de difração de raios X (DRX) foi conduzida com o objetivo de avaliar a composição de fases dos nanobastões obtidos. O DRX mostrou que foram observados picos do substrato (Si) e um pico de difração característico CoNi na região de 2θ $44,50^\circ$ (Figura 6).

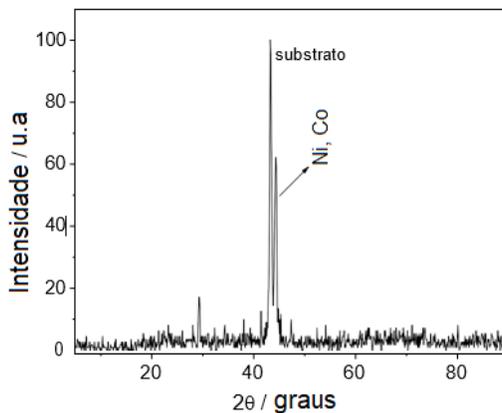


Figura 6: DRX dos nanobastões de CoNi obtidos potenciostaticamente a $-1,0$ V com $0,5$ C de carga.

É possível observar, também, que no difratograma não há indícios de formação de compostos de óxidos de Co ou de Ni corroborando com os resultados obtidos por MEV.

Alguns autores relatam a codeposição anômala da liga Co-Ni em seus estudos, onde o metal menos nobre é depositado preferencialmente. De acordo com a literatura esse comportamento está geralmente associado à eletrodeposição de ligas que contenham cobalto, níquel e ferro (KARPUZ, KOCKAR & ALPER, 2012; YANG, DENG & WEN, 2011).

GÓMEZ ET AL (2001) realizaram uma série de estudos sobre a eletrodeposição de ligas de Co- Mo e Co-Ni-Mo utilizando citrato de sódio como agente complexante, foi observado que eletrólitos com citrato mantêm um pH estável durante o processo de eletrodeposição. Tal característica pode ser observada quando o estudo sobre a estabilidade da solução de deposição (solução de CoNi-Cit) foi realizado. Através de uma titulação potenciométrica observou-se que o banho se manteve estável por toda a faixa de pH, não ocorrendo precipitação durante a realização da mesma.

O processo de eletrodeposição de nanobastões de CoNi, através do banho de deposição proposto, e pela utilização de membranas de policarbonato foi realizado com êxito. Também, é possível afirmar que foi possível obter nanobastões bem definidos em tamanho, forma e composição.

4 | CONCLUSÕES

O processo de eletrodeposição foi adequado para a obtenção dos nanobastões. O banho formulado se manteve estável durante todo o processo. O resultado da microscopia eletrônica de varredura mostrou que o eletrodepósito não apresentou trincas ou dendritas. A análise por EDX permitiu observar que os eletrodepósitos não possuíam óxidos, tendo em vista a pequena quantidade de oxigênio presente.

Ademais, através dos resultados obtidos por DRX, é possível afirmar que codeposição de CoNi foi possível não apresentando fases de óxidos, corroborando com os resultados de EDX.

Assim, o método proposto e o banho desenvolvido para a eletrodeposição de nanobastões de CoNi se mostrou adequado permitindo que os objetivos do presente trabalho fossem alcançados.

REFERÊNCIAS

ANDRÉS, F; ZOUGAGH, M; CASTAÑEDA, G; RÍOS, A. **Determination of zearalenone and its metabolites in urine samples by liquid chromatography with electrochemical detection using a carbon nanotube-modified electrode.** *J. Chromatogr A* 1212 p. 54–60, 2008.

BERUBÉ, V; RADTKE, G; DRESSELHAUS, M; CHEN, G. **A review.** *Int. Jo. Of Energy Research* , 31, p. 637-663, 2007.

BING, Y; LIU, H; ZHANG, L; GHOSH, D; ZHANG, J. **Nanostructured Pt-alloy electrocatalysts for PEM fuel cell oxygen reduction reaction.** Chem. Soc. Rev, 39, p. 2184-2202, 2010.

BOURI, M; SALGHI, R; ZOUGAGH, M; RÍOS, A. **Enantioselective discrimination of menthone enantiomers by using achiral liquid chromatography with circular dichroism detection and penicillamine-coated gold nanoparticles.** Microchem. J, 124, p. 736-742, 2016.

BRENNER A. **Electrodeposition of Alloys: Principles and Practice.** Vol. 2. New York: Academic Press, 1963.

GISPERT, C; SERRÀ, A; ALEA, M.E; RODRIGUES, M; GÓMEZ, E; MORA, M; SAGISTÁ, M.LL; PÉREZ-GARCÍA, L; VALLÉS, E. **Electrochemistry Communications**, 63, p. 18-21, 2016.

GÓMEZ, E; PAN, S; VALLÉS, E. **Electrodeposition of Co-Ni and Co-Ni-Cu systems in sulphate-citrate medium,** Electrochimica Acta, v. 51, n. 3, p. 146- 153, 2005.

GÓMEZ, E; PELLICER, E; VALLÉS, E. **Electrodeposited cobalto-molybdenum magnetic materials.** Journal of Electroanalytical Chemistry, v. 517, p. 109-116, 2001.

KARPUZ, A; KOCKAR, H; ALPER, M; et al. **Electrodeposited Ni-Co films from electrolytes with different Co contents.** Applied Surface Science, v. 258, n. 8, p. 4005- 4010, 2012.

MKAWI, E.M; IBRAHIM, K; ALI, M.K.M; FARRUKH, M.A; MOHAMED, A.S; ALLAM, N. K. **Effect of complexing agents on the electrodeposition of Cu-Zn-Sn metal precursors and corresponding Cu₂ZnSnS₄-based solar cells.** Journal of Electroanalytical Chemistry, 735, p. 129- 135, 2014.

MUNFORD, M. L; SARTORELLI, M. L; PASA, A. A. **Morphology and Magnetic Properties of Co Thin Films Electrodeposited on Si.** Journal of the Electrochemical Society, v. 149, n. 5, p. 274, 2002.

ORINAKOVA, R; TURONOVA, A; KLADEKOVA, D; et al. **Recent developments in the electrodeposition of Ni and some Ni based alloys.** Journal of Applied Electrochemistry, v. 36, n. 9, p. 957-972, 2006.

PENG, Z; JIA, D; AL-ENIZI, A. M; ELZATAHRY, A. A; ZHENG, G. **From Water Oxidation to Reduction: Homologous Ni-Co Based Nanowires as Complementary Water Splitting Electrocatalysts,** Adv. Energy Mater.,5, (2015) 1402031

RAULA, M; RASHID, MD.H; LAI, S; ROY, M; MANDAL, T.K. **Solvent-Adoptable Polymer Ni/NiCo Alloy Nanochains: Highly Active and Versatile Catalysts for Various Organic Reactions in both Aqueous and Nonaqueous Media.** ACS Applied Materials and Interfaces, 2, p. 878-889, 2012.

SEIP, C. T; CARPENTER, E. E; O'CONNOR, C. J. ; JOHN, V. T; LI, S. **Magnetic properties of a series of ferrite nanoparticles synthesized in reverse micelles.** Trans. Magn.,v. 34, p. 1111 - 1113, 1998.

SERRÀ, A; GIMENO, N; GÓMEZ, E; MORA, M; SAGRISTÁ, M. L. L; VALLÉS, E. **Magnetic Mesoporous Nanocarriers for Drug Delivery with Improved Therapeutic Efficacy.** Advanced Functional Materials, in press.

SHIN, S. J; GUZMAN, J; YUAN, C.-W; LIAO, C.Y; et al. **Embedded Binary Eutectic Alloy Nanocrystals: A New Class of Phase Change Materials.** NanoLetters, 10, p. 2794-2798, 2010.

TEBBAKH, S; BENIAICHE, A; FENINECHE, N; et al. **Electrochemical nucleation behaviours and properties of electrodeposited Co–Ni alloy thin films.** Transactions of the Institute of Metal Finishing, v. 91, n. 1, p. 17-23, 2013.

VILANA, J; LORENZO, M; GÓMEZ, E; VALLÉS, E. **Electrochemical deposition of CoNi micro/nanostructures as new materials for electrochemical sensing of glucose.** Materials letters, 159, p. 154-158, 2015.

VINEESH, T. V; MUBARAK, S; HAHM, M. G; PRABU, V; ALWARAPPAN, S; NARAYANAN, T. N. **Controllably Alloyed, Low Density, Free-standing Ni-Co and Ni-Graphene Sponges for Electrocatalytic Water Splitting.** Scientific Reports, v. 6, n. 31202, 2016.

WALKEY, C; SYKES, E. A; CHAN, W. C. **Hematology the Education Programo of the American Society of Hematology,** p. 701-7078, 2009.

WEI, G; GE, H; HUANG, L; WU, Q; WANG, X; HUAN, L. **Influence of complexing agent on the electrodeposited Co–Pt–W magnetic thin films.** Applied Surface Science, 254, p. 3425-3430, 2008.

WIERUCKA, M; BIZIUK, M. **Application of magnetic nanoparticles for magnetic solid-phase extraction in preparing biological, environmental and food samples.** TRAC-Trends Anal. Chem., 59, p. 50–58, 2014.

WU, J; YANG, H. **Platinum-Based Oxygen Reduction Electrocatalysts.** Accounts of Chemical Research, 46, p. 1848-1857, 2013.

Yang, Y. F; Deng, B; Wen, Z. H. **Preparation of Ni-Co Alloy Foils by Electrodeposition.** Advances in Chemical Engineering and Science, 1, p. 27-32, 2011.

ZHU, C; GUO, S; DONG, S. **Bimetallic alloy nanowires with enhanced electrocatalytic activity for electro-oxidation of small molecules.** Advanced Materials, 24, p. 2326-2331, 2012.

CAPÍTULO 10

PREPARAÇÃO, CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA E APLICAÇÃO DE ELETRODOS MODIFICADOS COM FILMES HÍBRIDOS DE HEXACIANOFERRATO DE METAIS

Data de submissão: 13/11/2020

Edervaldo Buffon

Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”
Instituto de Química de Araraquara
Departamento de Química Analítica
Araraquara – São Paulo

Maria de Lourdes Soprani Vasconcelos

Universidade Federal do Espírito Santo
Departamento de Química
Vitória – Espírito Santo

Demetrius Profeti

Universidade Federal do Espírito Santo
Departamento de Química e Física
Alegre – Espírito Santo

Luciene de Paula Roberto Profeti

Universidade Federal do Espírito Santo
Departamento de Química e Física
Alegre – Espírito Santo

RESUMO: Este trabalho relata a síntese de eletrodos modificados com filmes híbridos de hexacianoferrato metálico e seu respectivo comportamento eletroquímico. A viabilidade da aplicação desses compostos na eletrooxidação de espécies também foi abordada. Inicialmente, o estudo das propriedades eletroquímicas de um eletrodo modificado com filme de hexacianoferrato de cobre e cobalto (CuCoHCF), realizado por voltametria cíclica, mostrou que o

perfil voltamétrico do filme foi fortemente afetado pela natureza e concentração do eletrólito suporte. Além disso, o processo de transferência eletrônica na interface do eletrodo modificado CuCoHCF foi controlado exclusivamente pelas espécies adsorvidas na superfície. Posteriormente, um eletrodo modificado com filme de hexacianoferrato de ferro e níquel (FeNiHCF) foi preparado e aplicado na eletrooxidação do íon tiosulfato. Os resultados mostraram que o FeNiHCF tem maior atividade eletrocatalítica para a reação de eletrooxidação de $S_2O_3^{2-}$ quando comparado aos filmes de hexacianoferrato de ferro (FeHCF) e hexacianoferrato de níquel (NiHCF). Os estudos foram importantes para o entendimento das características e propriedades eletroquímicas dos filmes híbridos do tipo M_1M_2HCF e mostraram a viabilidade do uso no desenvolvimento de métodos analíticos.

PALAVRAS-CHAVE: Hexacianoferrato de ferro e níquel; hexacianoferrato de cobre e cobalto; tiosulfato de sódio; comportamento eletroquímico; eletrodo modificado.

PREPARATION, ELECTROCHEMICAL CHARACTERIZATION AND APPLICATION OF METAL HEXACYANOFERRATE HYBRID-FILMS MODIFIED ELECTRODES

ABSTRACT: This work reports the synthesis of modified electrodes with hybrid films of metal hexacyanoferrate and its electrochemical behavior. The feasibility of applying these compounds in the electrooxidation of species was also addressed. Initially, the study of the electrochemical properties of an electrode modified with copper and cobalt hexacyanoferrate

film (CuCoHCF), performed by cyclic voltammetry, showed that the voltammetric profile of the film was strongly affected by the nature and concentration of the supporting electrolyte. In addition, the electronic transfer process at the CuCoHCF modified electrode interface was controlled exclusively by the adsorbed species on the surface. Subsequently, an electrode modified with iron and nickel hexacyanoferrate film (FeNiHCF) was prepared and applied in the thiosulfate ion electrooxidation. The results showed that the FeNiHCF has greater electrocatalytic activity towards $S_2O_3^{2-}$ electrooxidation reaction when compared to iron hexacyanoferrate (FeHCF) and nickel hexacyanoferrate (NiHCF) films. The studies were important for the understanding of the electrochemical characteristics and properties of the M_1M_2 HCF-type hybrid films and showed the feasibility of the use in the development of analytical methods.

KEYWORDS: Iron–nickel hexacyanoferrate; copper–cobalt hexacyanoferrate; sodium thiosulfate; electrochemical behavior; modified electrode.

1 | INTRODUÇÃO

Os hexacianometalatos são compostos inorgânicos polinucleares contendo diferentes espécies metálicas em sua composição. Essas espécies metálicas, por sua vez, apresentam distintos estados de oxidação (CUI; HONG; LIN, 2002a; MATTOS; GORTON, 2001). Esses compostos inorgânicos são representados pela seguinte fórmula geral:



onde “ M_1 ” e “ M_2 ” correspondem a espécies metálicas, “A” e “B” referem-se aos diferentes estados de oxidação e “a”, “b” e “c” representam a estequiometria da estrutura.

O hexacianometalato mais conhecido e estudado é o hexacianoferrato de ferro ($Fe_4[Fe(CN)_6]_3$; FeHCF), também conhecido como azul da Prússia. Neste composto, os centros metálicos de ferro (II) e ferro (III) são intercalados com os ligantes ciano (CN⁻), de modo que cada centro metálico está coordenado a seis grupos CN⁻ em uma estrutura cúbica de face centrada (Figura 1).

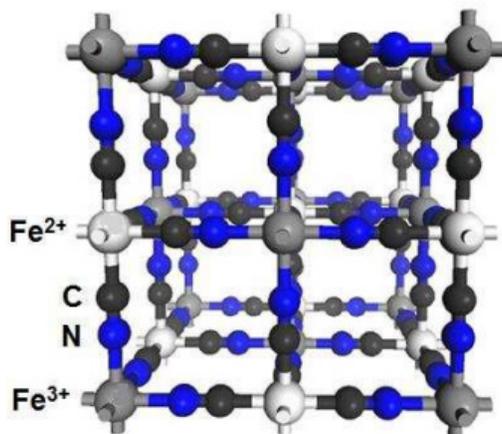


Figura 1. Representação da estrutura cúbica de face centrada para o azul da Prússia (ASSIS, 2018).

Itaya, Shoji e Uchida (1984) e Neff (1978) reportaram os primeiros estudos sobre eletrodos modificados com hexacianoferrato de metais utilizando filmes de FeHCF. Após a publicação desses trabalhos pioneiros, o comportamento eletroquímico de vários análogos de FeHCF tem sido reportado na literatura. Esses análogos incluem AgHCF, BiHCF, CoHCF, CuHCF, InHCF, MnHCF, NiHCF, PdHCF, PtHCF, RuHCF, SnHCF, VHCF, YHCF e ZnHCF (CUI; HONG; LIN, 2002a; LIN; HONG; CHEN, 2012; LIU; XU, 2007; VINU MOHAN *et al.*, 2014).

Cada um dos hexacianoferratos mencionados acima possui características e propriedades eletroquímicas únicas. Em razão disso, a preparação de filmes híbridos de hexacianoferrato de metais (M_1M_2 HCF) tem sido uma abordagem amplamente explorada devido à combinação das características e propriedades dos precursores utilizados (WANG *et al.*, 2018). Como exemplo do benefício dessa combinação, os compostos M_1M_2 HCF podem minimizar efeitos de dissolução gradual geralmente observados na aplicação de eletrodos modificados com filmes de hexacianoferratos monometálicos na análise de algumas substâncias (YU *et al.*, 2013).

Ghasemi, Ojani e Ausi (2014) mostraram que o híbrido NiCoHCF, quando comparado ao NiHCF ou CoHCF, possui uma melhor performance para ser utilizado como material de eletrodo em supercapacitores. Li *et al.* (2018) relataram que o híbrido CuNiHCF, quando empregado como cátodo em baterias de íons sódio, apresenta uma maior capacidade de retenção de carga em relação ao CuHCF. Pandey e Pandey (2013) demonstraram que híbridos de FeHCF contendo manganês, níquel e cobre apresentam maior eficiência catalítica para a reação de oxidação de peróxido de hidrogênio em comparação com o azul da Prússia policristalino. Long *et al.* (2019) reportaram que o híbrido CuNiHCF, quando comparado ao NiHCF, possui maior capacidade para a remoção de Co^{+2} a partir de

soluções aquosas.

Além das aplicações supracitadas, os filmes de hexacianoferrato de metais podem ser utilizados para a eletrooxidação de várias moléculas, tais como cisteína (ABBASPOUR; GHAFARINEJAD, 2008), hidrazina (ABBASPOUR; KAMYABI, 2005), hidroxilamina (CUI; HONG; LIN, 2002b), triptofano (LIU; XU, 2007), tiofenos (SHARMA *et al.*, 2014) e outros.

O tiosulfato de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) é um composto com importantes aplicações industriais, incluindo síntese química, tratamento de águas residuais, separação de minerais, produção de papel, fabricação de couro e revelação fotográfica (BI *et al.*, 2014; RAOOF; OJANI; KARIMI-MALEH, 2010). Contudo, essa molécula tem se tornado um poluente ambiental devido ao seu descarte inadequado. Em razão disso, o desenvolvimento de metodologias analíticas para o monitoramento de tiosulfato é importante para os mais diversos segmentos industriais.

Na literatura, a eletrooxidação de tiosulfato tem sido reportada utilizando eletrodos modificados com filmes FeHCF, NiHCF, CoHCF, InHCF, RuHCF (CHEN, 1996; LIN; HONG; CHEN, 2012; SHANKARAN; NARAYANAN, 2002; WANG *et al.*, 2001). Por outro lado, nenhum estudo sobre a utilização de filmes híbridos para a eletrooxidação dessa molécula foi encontrado até o momento. Por esse motivo, a interação entre o íon tiosulfato e o composto FeNiHCF foi investigada para evidenciar a viabilidade de aplicação dos eletrodos híbridos do tipo $M_1M_2\text{HCF}$.

Dentro do exposto, este trabalho teve como objetivos (i) abordar o conceito de eletrodos híbridos de hexacianoferrato de metais através da síntese e caracterização eletroquímica de um eletrodo híbrido de CuCoHCF e (ii) mostrar a aplicação de um eletrodo híbrido de FeNiHCF na eletrooxidação do íon tiosulfato.

2 | PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Materiais e reagentes

Todos os reagentes utilizados neste trabalho foram de grau analítico. Esses reagentes incluem: hexacianoferrato de potássio ($\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$), sulfato de cobre pentahidratado ($\text{Cu}(\text{SO}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), nitrato de cobalto hexahidratado ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), nitrato de níquel hexahidratado ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), cloreto de ferro hexahidratado ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), nitrato de potássio (KNO_3), sulfato de potássio (K_2SO_4), nitrato de sódio (NaNO_3), cloreto de lítio (LiCl) e tiosulfato de sódio pentahidratado ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$). Todas as soluções foram preparadas utilizando KNO_3 como eletrólito suporte e água deionizada obtida de um sistema MEGAPURITY - MEGA RO/UP.

A preparação dos eletrodos modificados foi realizada utilizando um potenciostato AUTOLAB PGSTAT 128N controlado pelo software GPES 4.9 e uma célula eletroquímica convencional contendo três eletrodos: um eletrodo de referência de Ag/AgCl, KCl (sat.), um fio de platina como eletrodo auxiliar e um eletrodo de carbono vítreo (CV; $\varnothing = 3,0$ mm)

como o eletrodo de trabalho.

2.2 Preparação dos eletrodos modificados com filmes de hexacianoferrato de metais

Antes de modificar o CV com os filmes de hexacianoferrato de metais, este eletrodo foi polido mecanicamente utilizando uma suspensão de alumina (tamanho de partícula: $0,050 \mu\text{m}$). Após o polimento, o eletrodo foi lavado com água deionizada para a remoção das partículas de alumina adsorvidas sobre sua superfície.

A modificação do CV com os filmes de hexacianoferrato de metais foi realizada pela técnica de voltametria cíclica, que consiste na aplicação de uma faixa de potencial sobre o sistema eletroquímico em estudo utilizando uma velocidade de varredura e um número de ciclos adequados para a formação do filme de interesse. Neste trabalho, todos os filmes de hexacianoferrato de metais foram eletrossintetizados sobre a superfície do CV utilizando uma velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} .

Para a preparação do eletrodo modificado com filme de FeHCF, uma solução contendo $2,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ foi preparada usando KNO_3 $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ como eletrólito de suporte. Para a eletrossíntese deste filme, 10 ciclos voltamétricos foram aplicados em uma faixa de potencial de $-0,20$ a $1,20 \text{ V}$.

A preparação do filme de NiHCF foi realizada utilizando uma solução contendo $2,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ e $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ de KNO_3 . A eletrossíntese deste filme foi conduzida por voltametria cíclica, onde 10 ciclos voltamétricos foram aplicados em uma faixa de potencial de $-0,20$ a $0,80 \text{ V}$.

Para a preparação do eletrodo modificado com filme híbrido de FeNiHCF, o CV foi inserido em uma solução contendo $2,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $2,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ e $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ de KNO_3 . A formação do filme de FeNiHCF sobre a superfície do eletrodo foi realizada aplicando-se uma faixa de potencial de $-0,20$ a $1,20 \text{ V}$ durante 15 ciclos voltamétricos.

O filme híbrido de CuCoHCF foi preparado utilizando uma solução contendo $3,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $2,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{Cu}(\text{SO}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ e $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ de KNO_3 . Para a eletrossíntese desse filme sobre a superfície do CV, uma faixa de potencial de $0,0$ a $1,0 \text{ V}$ foi aplicada durante 30 ciclos voltamétricos.

Após a eletrossíntese dos filmes de hexacianoferrato de metais, os eletrodos modificados foram lavados com água deionizada para remoção dos resíduos das soluções percussoras que estavam em contato com suas superfícies.

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.3 Preparação e caracterização eletroquímica do eletrodo modificado com filme de CuCoHCF

Inicialmente foi realizada a eletrossíntese do composto CuCoHCF sobre a superfície do CV. Os voltamogramas obtidos durante a formação do filme híbrido de CuCoHCF são mostrados na Figura 2, onde um aumento gradual das correntes de pico anódica e catódica foi observado ao final de cada ciclo de varredura, o que indica o crescimento deste filme sobre a superfície do eletrodo.

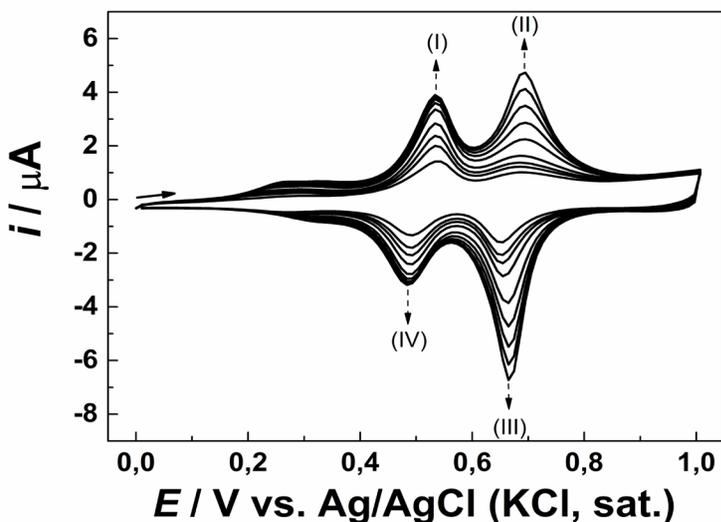
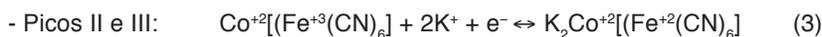
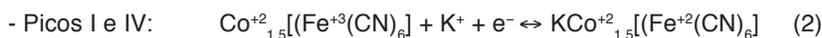


Figura 2. Voltamogramas obtidos durante a eletrossíntese do filme de CuCoHCF sobre a superfície do CV utilizando uma solução contendo $3,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $2,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{Cu}(\text{SO}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ e $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ de KNO_3 ; $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$.

O perfil voltamétrico obtido para o filme CuCoHCF é semelhante àqueles descritos por Cui, Hong e Lin (2002a), Jalali e Ranjbar (2014) e Abbaspour e Kamyabi (2005), onde dois pares de picos redox em 0,50 e 0,68 V são observados. Esses pares de picos são atribuídos ao CoHCF devido à presença de mais íons Co^{+2} do que Cu^{+2} na estrutura cristalina do CuCoHCF (CUI; HONG; LIN, 2002a; JALALI; RANJBAR, 2014). A espécie CuCoHCF não é apenas uma mistura de fases, mas um composto híbrido contendo Cu^{+2} e Co^{+2} . Na estrutura cristalina do CuCoHCF, os átomos de Cu^{+2} e Co^{+2} se coordenam com o átomo de nitrogênio, enquanto os átomos Fe^{+2} ocupam os sítios remanescentes e se coordenam com

o átomo de carbono (JALALI; RANJBAR, 2014).

Os processos anódicos e catódicos observados na Figura 2 são atribuídos à transição $\text{Fe}^{+2} \leftrightarrow \text{Fe}^{+3}$ nas espécies $\text{KCo}_{1,5}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ e $\text{K}_2\text{Co}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Como pode ser visto, a diferença entre essas espécies é o nível de saturação dos centros de ferro pelos íons K^+ . A transição $\text{Fe}^{+2} \leftrightarrow \text{Fe}^{+3}$ pode ser descrita utilizando as seguintes equações:



O filme de CuCoHCF possui uma estrutura cúbica de face centrada que permite a migração de espécies iônicas através de seus canais intersticiais (CUI; HONG; LIN, 2002a). De acordo com Arduini *et al.* (2009), a mobilidade que as espécies iônicas possuem dentro desta estrutura pode influenciar o comportamento eletroquímico do filme de CuCoHCF. Nesta etapa, o perfil voltamétrico deste composto foi avaliado na presença de soluções eletrolíticas contendo LiCl , NaCl , KNO_3 e K_2SO_4 . Este estudo permitiu verificar a influência da natureza de diferentes cátions e ânions sobre os processos de transferência eletrônica na interface eletrodo/solução.

De acordo com Cui, Hong e Lin (2002a), os fatores que influenciam a mobilidade das espécies iônicas pela estrutura dos filmes de hexacianoferato são: (I) o raio hidrodinâmico das espécies iônicas, (II) o raio dos canais intersticiais do filme de hexacianoferato e (III) a interação química entre o filme de hexacianoferato e as espécies iônicas envolvidas. As espécies catiônicas investigadas neste trabalho foram o K^+ , Na^+ , Li^+ , os quais possuem raios hidrodinâmicos com valores de 1,25; 1,80 e 2,10 Å, respectivamente (CUI; HONG; LIN, 2002a). Naturalmente, espera-se que cátions com os menores raios hidrodinâmicos tenham mais facilidade de permear os canais intersticiais do filme de CuCoHCF. O trabalho de Cui, Hong e Lin (2002a) mostra que a ordem de mobilidade dos cátions dentro das estruturas de CuHCF e CoHCF é a seguinte: $\text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Li}^+$. No entanto, as correntes dos voltamogramas apresentados na Figura 3A sugerem que a interação desses cátions com o filme de CuCoHCF ocorre na seguinte ordem: $\text{K}^+ > \text{Li}^+ > \text{Na}^+$. Esses resultados mostram que o tamanho do raio hidrodinâmico não é um fator determinante para a mobilidade desses cátions pela estrutura do filme de CuCoHCF.

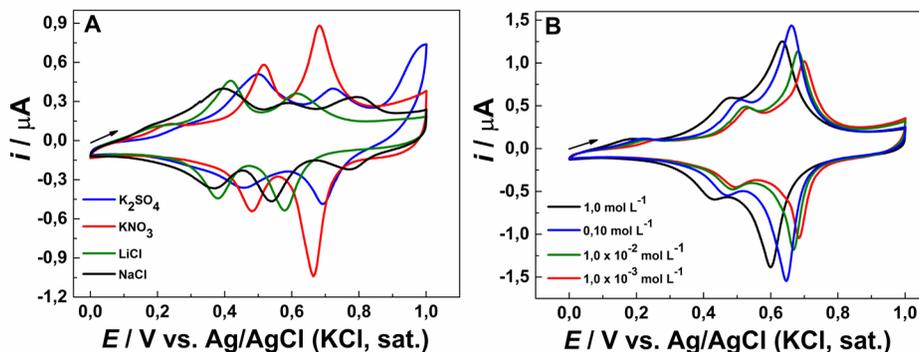


Figura 3. Voltamogramas obtidos para o eletrodo modificado com CuCoHCF na presença de (A) 0,10 mol L⁻¹ de K₂SO₄, KNO₃, NaCl e LiCl e (B) diferentes concentrações de KNO₃; $\nu = 20$ mV s⁻¹.

A mobilidade excepcional que os íons Li⁺ têm para se mover dentro da estrutura de CuCoHCF pode ser explicada devido à desidratação parcial do raio hidrodinâmico desta espécie catiônica. Este fenômeno reduz o raio hidrodinâmico dos íons Li⁺ a um tamanho apropriado para que esta espécie possa permear através da estrutura cristalina do filme de CuCoHCF (KULESZA *et al.*, 1998).

A Figura 3A mostra que os pares redox provenientes da transição Fe⁺² ↔ Fe⁺³ apresentaram um deslocamento de potencial em função da natureza do cátion presente na composição da solução eletrolítica. Esse efeito ocorre porque as interações entre as espécies catiônicas e o filme de CuCoHCF causam alterações na estrutura cristalina desse complexo, o que influencia diretamente no potencial de ocorrência dos processos redox característicos das espécies de Fe (BOCARSLY; SINHA, 1982).

As espécies aniônicas também possuem a capacidade de permear a estrutura do filme de CuCoHCF. Como pode ser observado na Figura 3A, as correntes pico anódica e catódica apresentaram valores distintos na presença de soluções eletrolíticas contendo íons NO₃⁻ e SO₄⁻². Este comportamento é explicado devido às diferentes interações desses íons com o filme de CuCoHCF. Os íons NO₃⁻ promovem uma estabilização da estrutura cristalina do filme CuCoHCF, enquanto os íons SO₄⁻² atacam quimicamente a estrutura deste complexo. Durante este ataque, os íons SO₄⁻² removem os íons Fe^{+2/+3} da estrutura de CuCoHCF para a formação de FeSO₄ ou Fe₂(SO₄)₃. De acordo com Roig *et al.* (1993), este processo promove a degradação do filme de CuCoHCF. Como resultado, as correntes anódica e catódica deste filme são significativamente menores na presença de soluções eletrolíticas contendo íons SO₄⁻².

A influência da concentração do eletrólito suporte sobre o perfil voltamétrico do filme de CuCoHCF foi avaliada utilizando soluções de KNO₃ em uma faixa de concentração de 1,0×10⁻³ a 1,0 mol L⁻¹. A Figura 3B mostra que o perfil voltamétrico do filme de CuCoHCF

permaneceu inalterado na presença de diferentes concentrações de KNO_3 . No entanto, com a diminuição da concentração desse eletrólito suporte, os picos redox característicos do filme de CuCoHCF apresentaram um deslocamento em direção a potenciais mais positivos e uma diminuição em suas intensidades de corrente. Este comportamento pode ser atribuído às limitações associadas à propagação de cargas dentro da estrutura de CuCoHCF (EFTEKHARI, 2002). Isso é mais evidente quando soluções eletrolíticas menos concentradas são utilizadas, pois a quantidade de íons K^+ disponíveis para permear a estrutura de CuCoHCF é consideravelmente menor. Por outro lado, uma diminuição nas intensidades das correntes de pico foi observada quando a concentração do eletrólito suporte excedeu $0,10 \text{ mol L}^{-1}$, o que sugere uma saturação dos canais intersticiais da estrutura de CuCoHCF por íons K^+ .

Medidas de voltametria cíclica foram realizadas em um intervalo de 5 a 200 mV s^{-1} para investigar a natureza do processo de transferência eletrônica na interface eletrodo/solução. A Figura 4A mostra que as correntes de pico anódica e catódica do filme de CuCoHCF aumentaram em função da velocidade de varredura. A Figura 4B, por sua vez, mostra que as correntes de pico variam linearmente com a velocidade de varredura, indicando que o processo de transferência eletrônica é controlado pelas espécies adsorvidas sobre a superfície do eletrodo. Além disso, a Figura 4C mostra que a variação das correntes de pico não possui um comportamento linear em função da raiz quadrada da velocidade de varredura, indicando que não há controle difusional sobre o processo de transferência eletrônica (ARDUINI *et al.*, 2009). Portanto, o processo de transferência eletrônica na interface eletrodo/solução é controlado apenas pelas espécies adsorvidas sobre a superfície eletródica.

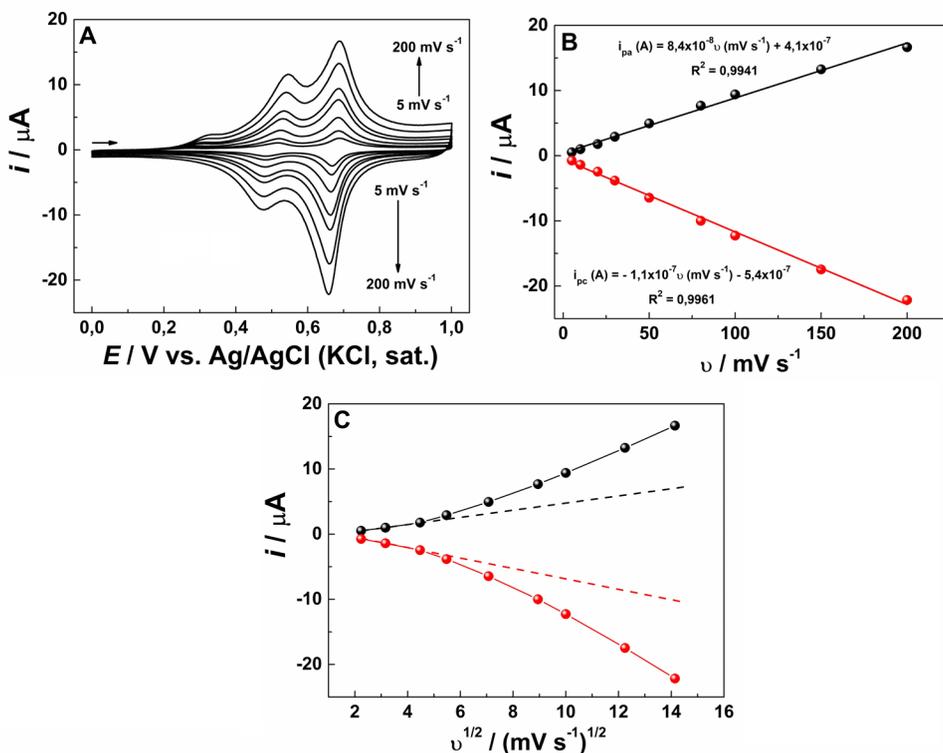


Figura 4. (A) Voltamogramas obtidos para o eletrodo modificado com CuCoHCF em diferentes velocidades de varredura utilizando uma solução de KNO_3 $0,10 \text{ mol L}^{-1}$; (B) dependência das correntes de pico anódica e catódica com a velocidade de varredura e (C) dependência das correntes de pico anódica e catódica com a raiz quadrada da velocidade de varredura.

3.4 Preparação dos eletrodos modificados com filmes de FeNiHCF e aplicação na eletrooxidação de tiosulfato de sódio

Com o objetivo de mostrar a aplicação de um eletrodo híbrido de HCF, o composto FeNiHCF foi eletrossintetizado e sua atividade catalítica para a oxidação do íon tiosulfato foi investigada. Para fins comparativos, os filmes monometálicos de FeHCF e NiHCF também foram preparados e aplicados. A Figura 5 apresenta os voltamogramas obtidos durante a modificação do CV com os filmes FeHCF, NiHCF e FeNiHCF. A Figura 5A mostra que as correntes de pico anódica e catódica do filme de FeHCF aumentaram gradualmente com o aumento do número de ciclos de varredura, indicando o crescimento e/ou formação deste filme sobre a superfície do eletrodo.

O voltamograma cíclico do filme de FeHCF possui dois pares de picos redox: um em torno de $0,16 \text{ V}$ (picos I e IV) e outro em aproximadamente $0,85 \text{ V}$ (picos II e III). De acordo com Mattos e Gordon (2001), esses processos redox são descritos pelas seguintes equações:

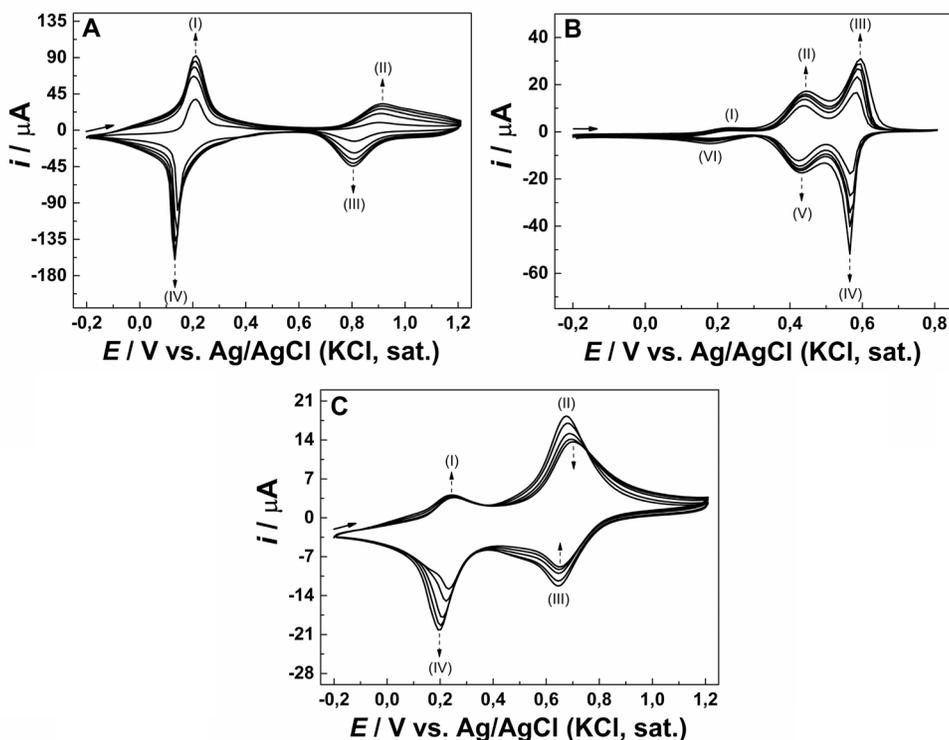
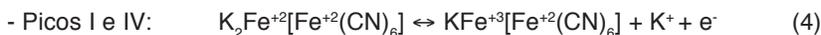
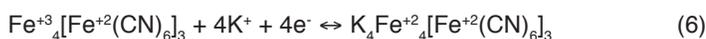
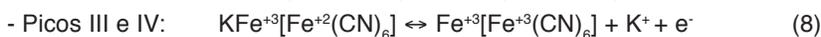
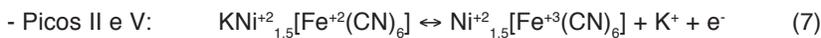


Figura 5. Voltamogramas obtidos durante a eletrossíntese dos filmes de (A) FeHCF, (B) NiHCF e (C) FeNiHCF sobre a superfície do CV, $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$.

O azul da Prússia pode ser oxidado para verde da Prússia, bem como reduzido para branco da Prússia em potenciais em torno de 0,70 a -0,10 V vs. ECS (MATTOS; GORTON, 2001). Esses processos de oxidação/redução do azul da Prússia são descritos pela seguinte equação:



O comportamento eletroquímico do filme de NiHCF sobre a superfície do CV é mostrado na Figura 5B. Assim como para o filme de FeHCF, o aumento na intensidade das correntes de pico anódica e catódica foi observado em função do número de ciclos. As reações redox do filme de NiHCF foram descritas por Abbaspour, Khajehzadeh e Ghaffarinejad (2009) da seguinte maneira:



A pequena diferença de potencial entre os picos II e V, assim como os picos III e IV, indica que as reações redox do filme de NiHCF possuem um comportamento tipicamente reversível. Os picos I e VI, por sua vez, foram atribuídos ao processo redox da espécie $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, presente na solução utilizada para a eletrossíntese do filme de NiHCF.

Na Figura 5C, a formação do filme híbrido de FeNiHCF foi observada pelo aumento da intensidade de corrente dos picos I e IV em torno de 0,20 V, bem como pela diminuição da intensidade de corrente dos picos II e III em aproximadamente 0,65 V. De acordo com Reddy, Dostal e Scholz (1996), o híbrido FeNiHCF existe como uma mistura de fases dos compostos FeHCF e NiHCF. Quando os potenciais de pico da Figura 5C são comparados com aqueles reportados pelas Figuras 5A e 5B, os picos I e IV podem ser relacionados à espécie FeHCF, enquanto os picos II e III podem ser atribuídos à espécie NiHCF. Isso indica que um filme híbrido de FeNiHCF foi eletrossintetizado com sucesso sobre a superfície do CV.

Após modificar o CV com filmes de FeHCF, NiHCF e FeNiHCF, os eletrodos modificados foram investigados quanto à sua atividade para a eletrooxidação da molécula de tiosulfato de sódio. Para fins de comparação, a eletrooxidação de tiosulfato sobre o CV sem modificação também foi realizada. A Figura 6A mostra os voltamogramas cíclicos obtidos na ausência e na presença de $4,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de tiosulfato. Como pode ser visto, o CV na ausência da molécula de tiosulfato apresentou seu comportamento característico de carregamento da dupla camada elétrica, onde nenhum processo faradaico foi observado.

Por outro lado, na presença da molécula de tiosulfato, o CV apresentou um pico anódico intenso e irreversível em torno de 1,06 V, o que foi atribuído à eletrooxidação dessa molécula. A reação de eletrooxidação da molécula de tiosulfato foi descrita por Suryanarayanan, Zhang e Yoshihara (2004) da seguinte maneira:



A Figura 6B mostra os voltamogramas cíclicos obtidos para o eletrodo modificado com FeHCF na ausência e na presença de $4,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de tiosulfato, onde se observa que o perfil voltamétrico do filme de FeHCF teve seu comportamento alterado na presença da molécula de tiosulfato. Ao comparar a eletrooxidação desta molécula sobre o CV e sobre filme de FeHCF, foi observada uma redução no potencial de pico de oxidação de aproximadamente 100 mV. Isso indica que o filme de FeHCF possui uma atividade eletrocatalítica para a eletrooxidação de tiosulfato.

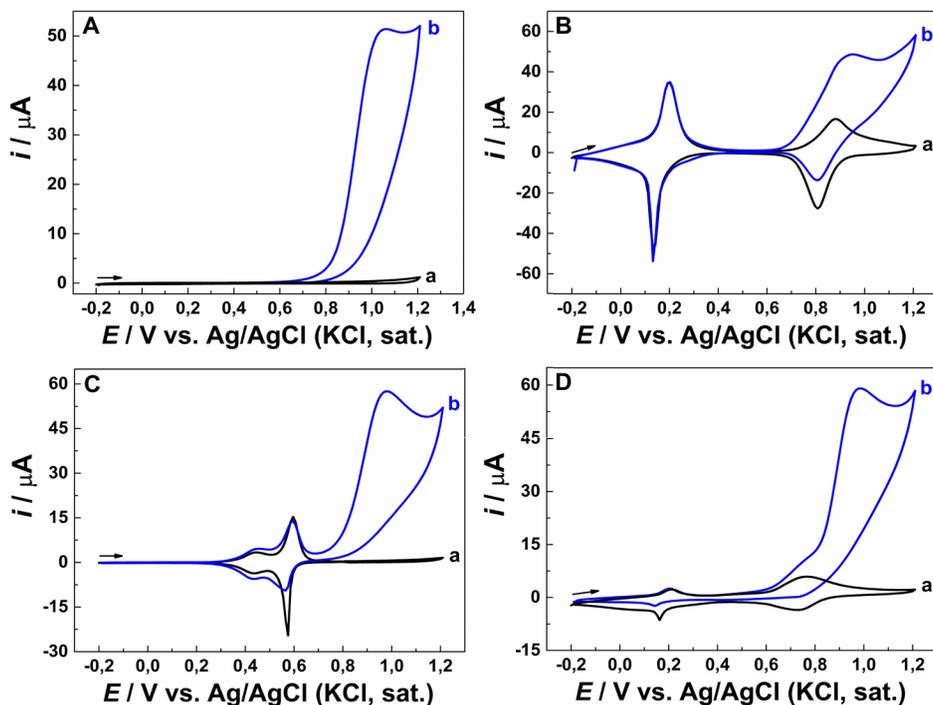


Figura 6. Voltamogramas cíclicos em (a) solução de $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ de KNO_3 e (b) solução de $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ de KNO_3 contendo $4,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de tiosulfato de sódio para: (A) CV, (B) eletrodo modificado com FeHCF, (C) eletrodo modificado com NiHCF e (D) eletrodo modificado com FeNiHCF; $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$.

A eletrooxidação de $4,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de tiosulfato foi realizada sobre o filme de NiHCF. A Figura 6C mostra que o perfil voltamétrico deste filme também foi alterado na presença da molécula de tiosulfato. A eletrooxidação desta molécula sobre o filme de NiHCF ocorreu em um valor de potencial próximo ao reportado para o CV e para o eletrodo modificado com FeHCF. No entanto, a eletrooxidação de tiosulfato, quando mediada pelo filme de NiHCF, apresentou um aumento de corrente de $6,1$ e $8,8 \mu\text{A}$ em relação ao CV sem modificação e ao filme de FeHCF, respectivamente.

A Figura 6D mostra o perfil voltamétrico do filme híbrido de FeNiHCF na ausência e na presença de $4,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de tiosulfato. Em comparação com os filmes de NiHCF e FeHCF, a corrente de oxidação de tiosulfato teve um aumento em sua intensidade de aproximadamente 3 e 17%, respectivamente. Além disso, o processo faradaico relacionado à oxidação desta molécula iniciou-se em potenciais mais baixos quando o eletrodo modificado com FeNiHCF foi utilizado. Este filme híbrido, quando comparado com os filmes de FeHCF e NiHCF, reduziu o potencial de oxidação da molécula de tiosulfato em aproximadamente 104 e 171 mV, respectivamente. Esses resultados mostram o efeito

eletrocatalítico que o filme híbrido de FeNiHCF exerce sobre a reação de eletrooxidação de tiosulfato.

4 | CONCLUSÕES

Este trabalho reportou a preparação de eletrodos modificados com filmes de CuCoHCF e FeNiHCF, bem como a aplicação do último na eletrooxidação do íon tiosulfato.

As propriedades eletroquímicas do filme híbrido de CuCoHCF, estudadas utilizando a técnica de voltametria cíclica, mostraram que o comportamento eletroquímico do filme de CuCoHCF é fortemente afetado pela natureza e concentração do eletrólito suporte. Além disso, estudos de voltametria cíclica permitiram diagnosticar que o processo de transferência eletrônica na interface do eletrodo modificado com filme de CuCoHCF é controlado exclusivamente pelas espécies adsorvidas sobre a superfície deste eletrodo.

O eletrodo modificado com filme de FeNiHCF foi utilizado para realizar a eletrooxidação da molécula de tiosulfato de sódio. Os resultados obtidos mostraram que o filme híbrido de FeNiHCF, quando comparado aos filmes FeHCF e NiHCF, apresentou uma maior intensidade de corrente para a eletrooxidação de tiosulfato, bem como redução no potencial de oxidação desta molécula. Esses resultados demonstram o efeito eletrocatalítico que o filme híbrido de FeNiHCF exerce sobre a eletrooxidação da molécula de tiosulfato.

Os estudos apresentados neste trabalho são úteis para o entendimento das características e propriedades eletroquímicas de filmes híbridos do tipo M_1M_2 HCF tendo em vista o seu uso em futuras aplicações analíticas.

REFERÊNCIAS

ABBASPOUR, A.; GHAFFARINEJAD, A. Electrocatalytic oxidation of l-cysteine with a stable copper–cobalt hexacyanoferrate electrochemically modified carbon paste electrode. **Electrochim. Acta**, v. 53, p. 6643–6650, 2008.

ABBASPOUR, A.; KAMYABI, M. A. Electrocatalytic oxidation of hydrazine on a carbon paste electrode modified by hybrid hexacyanoferrates of copper and cobalt films. **J. Electroanal. Chem.**, v. 576, p. 73–83, 2005.

ABBASPOUR, A.; KHAJEZHADEH, A.; GHAFFARINEJAD, A. Electrocatalytic oxidation and determination of hydrazine on nickel hexacyanoferrate nanoparticles-modified carbon ceramic electrode, **J. Electroanal. Chem.**, v. 631, p. 52–57, 2009.

ARDUINI, F.; CASSINI, A.; AMINE, A.; RICCI, F.; MOSCONE, D.; PALLESCI, G. Electrocatalytic oxidation of thiocholine at chemically modified cobalt hexacyanoferrate screen-printed electrodes. **J. Electroanal. Chem.**, v. 626, p. 66–74, 2009.

ASSIS, V. **Obtenção e caracterização de filmes finos de hexacianoferrato de níquel**. 2018. Dissertação (Mestrado em Física Aplicada) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2018.

BI, W.; HE, Y.; CABRAL, M. F.; VARELA, H.; YANG, J.; JIANG, R.; GAO, Q. Oscillatory electro-oxidation of thiosulfate on gold. **Electrochim. Acta**, v. 133, p. 308–315, 2014.

BOCARSLY, A. B.; SINHA, S. Effects of surface structure on electrode charge transfer properties: Induction of ion selectivity at the chemically derivatized interface. **J. Electroanal. Chem.**, v.140, p. 167–172, 1982.

CHEN, S.-M. Electrocatalytic oxidation of thiosulfate by metal hexacyanoferrate film modified electrodes. **J. Electroanal. Chem.**, v. 417, p. 145–153, 1996.

CUI, X.; HONG, L.; LIN, X. Electrochemical preparation, characterization and application of electrodes modified with hybrid hexacyanoferrates of copper and cobalt. **J. Electroanal. Chem.**, v. 526, p.115–124, 2002a.

CUI, X.; HONG, L.; LIN, X. Electrocatalytic oxidation of hydroxylamine on glassy carbon electrodes modified by hybrid copper-cobalt hexacyanoferrate films. **Anal. Sci.**, v. 18, p. 543–547, 2002b.

EFTEKHARI, A. Electrochemical behavior and electrocatalytic activity of a zinc hexacyanoferrate film directly modified electrode. **J. Electroanal. Chem.**, v. 537, p. 59–66, 2002.

GHASEMI, S.; OJANI, R.; AUSI, S. Bipotential deposition of nickel–cobalt hexacyanoferrate nanostructure on graphene coated stainless steel for supercapacitors. **Int. J. Hydrog. Energy**, v. 39, p. 14918–14926, 2014.

ITAYA, K.; SHOJI, N.; UCHIDA, I. Catalysis of the reduction of molecular oxygen to water at Prussian blue modified electrodes. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 106, p. 3423–3429, 1984.

JALALI, F.; RANJBAR, S. Electrocatalytic oxidation of captopril using a carbon-paste electrode modified with copper-cobalt hexacyanoferrate. **Russ. J. Electrochem.**, v. 50, p. 482-489, 2014.

KULESZA, P. J.; MALIK, M. A.; BERRETTONI, M.; GIORGETTI, M.; ZAMPONI, S.; SCHMIDT, R.; MARASSI, R. Electrochemical charging, counteraction accommodation, and spectrochemical identity of microcrystalline solid cobalt hexacyanoferrate. **J. Phys. Chem. B**, v. 102, p. 1870–1876, 1998.

LI, W.; ZHANG, F.; XIANG, X.; ZHANG, X. Nickel-substituted copper hexacyanoferrate as a superior cathode for aqueous sodium-ion batteries. **ChemElectroChem**, v. 5, p. 350–354, 2018.

LIN, K.-C.; HONG, C.-P.; CHEN, S.-M. Electrocatalytic oxidation of alcohols, sulfides and hydrogen peroxide based on hybrid composite of ruthenium hexacyanoferrate and multi-walled carbon nanotubes. **Int. J. Electrochem. Sci.**, v. 7, p. 11426–11443, 2012.

LIU, Y.; XU, L. Electrochemical sensor for tryptophan determination based on copper-cobalt hexacyanoferrate film modified graphite electrode. **Sensors**, v. 7, p. 2446–2457, 2007.

LONG, X.; CHEN, R.; YANG, S.; WANG, J.; HUANG, T.; LEIA, Q.; TAN, J. Preparation, characterization and application in cobalt ion adsorption using nanoparticle films of hybrid copper–nickel hexacyanoferrate. **RSC Adv.**, v. 9, p. 7485–7494, 2019.

MATTOS, I. L., GORTON, L. Filmes de metal-hexacianoferrato: uma ferramenta em química analítica. **Quím. Nova**, v. 24, p. 200–205, 2001.

NEFF, V. D. Electrochemical oxidation and reduction of thin films of prussian blue. **J. Electrochem. Soc.**, v.125, p. 886–887, 1978.

PANDEY, P. C.; PANDEY, A. K. Novel synthesis of super peroxidase mimetic polycrystalline mixed metal hexacyanoferrates nanoparticles dispersion. **Analyst**, v. 138, p. 2295–2301, 2013.

RAOOF, J. B.; OJANI, R.; KARIMI-MALEH, H. Electrocatalytic oxidation of thiosulfate at 2,7-bis(ferrocenylethyl)-fluoren-9-one-modified carbon paste electrode (2,7-BFEFMCPE): Application to the catalytic determination of thiosulfate in real sample. **Chin. Chem. Lett.**, v. 21, p. 1462–1466, 2010.

REDDY, S. J.; DOSTAL, A.; SCHOLZ F. Solid state electrochemical studies of mixed nickel-iron hexacyanoferrates with the help of abrasive stripping voltammetry. **J. Electroanal. Chem.**, v. 403, p. 209–212, 1996.

ROIG, A.; NAVARRO, J.; TAMARIT, R.; VICENTE, F. Stability of Prussian Blue films on IT0 electrodes: effect of different anions. **J. Electroanal. Chem.** v. 360, p. 55–69, 1993.

SHANKARAN, D. R.; NARAYANAN, S. S. Amperometric sensor for thiosulphate based oncobalt hexacyanoferrate modified electrode. **Sens. Actuators B Chem.**, v. 86, p. 180–184, 2002.

SHARMA, V. V.; GUADAGNINI, L.; GIORGETTI, M.; TONELLI, D. Electrocatalytic determination of thiols using hybrid copper cobalt hexacyanoferrate modified glassy carbon electrode. **Sens. Actuators B Chem.**, v. 228, p. 16–24, 2016.

SURYANARAYANAN V., ZHANG Y., YOSHIHARA S. Amperometric determination of sodium thiosulphate using boron-doped diamond electrodes applied to flow injection analysis. **Sens. Actuators B Chem.**, v. 102, p. 169–173, 2004.

VINU MOHAN, A. M.; RAMBABU, G.; ASWINI, K. K.; BIJU, V. M. Electrocatalytic behaviour of hybrid cobalt–manganese hexacyanoferrate film on glassy carbon electrode. **Thin Solid Films**, v. 565, p. 207–214, 2014.

WANG, J.; CHEN, R.; LONG, X.; LI, Z. Synthesis of hybrid-metal hexacyanoferrates nanoparticle films and investigation of its hybrid vigor. **J. Electroanal. Chem.**, v. 810, p. 191–198, 2018.

WANG, P.; YUAN, Y.; JING, X.; ZHU, G. Amperometric determination of thiosulfate at a surface-renewable nickel (II) hexacyanoferrate-modified carbon ceramic electrode. **Talanta**, v. 53, p. 863–869, 2001.

YU, H.; JIAN, X.; JIN, J.; WANG, F.; WANG, Y.; QI, G. Preparation of hybrid cobalt–iron hexacyanoferrate nanoparticles modified multi-walled carbon nanotubes composite electrode and its application. **J. Electroanal. Chem.**, v. 700, p. 47–53, 2013.

EFEITO DE MATRIZ E FIGURAS DE MÉRITO NA DETERMINAÇÃO DE ELEMENTOS METÁLICOS EM QUEIJO DE MINAS ARTESANAL POR ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA DE CHAMA

Data de submissão: 04/11/2020

Emanuelli do Nascimento da Silva

Departamento de Química - DEQUI, Instituto de Ciências Exatas e Biológicas - ICEB
Universidade Federal de Ouro Preto – UFOP
Ouro Preto – Minas Gerais
<http://lattes.cnpq.br/8251783028314240>

Tercio Paulo Felix Xisto

Departamento de Química - DEQUI, Instituto de Ciências Exatas e Biológicas - ICEB
Universidade Federal de Ouro Preto – UFOP
Ouro Preto – Minas Gerais
<http://lattes.cnpq.br/8528507408272581>

Ana Carolina Ferreira Castelo Borges

Escola de Farmácia - EFAR, Universidade Federal de Ouro Preto – UFOP
Ouro Preto – Minas Gerais
<https://orcid.org/0000-0003-0455-9250>

Emylle Emediato Santos

Departamento de Química - DEQUI, Instituto de Ciências Exatas e Biológicas - ICEB
Universidade Federal de Ouro Preto – UFOP
Ouro Preto – Minas Gerais
<http://lattes.cnpq.br/2081664288577129>

Roberta Eliane Santos Froes

Departamento de Química - DEQUI, Instituto de Ciências Exatas e Biológicas - ICEB
Universidade Federal de Ouro Preto – UFOP
Ouro Preto – Minas Gerais
<http://lattes.cnpq.br/1661801295817869>

RESUMO: No presente estudo foi otimizado, por meio de um planejamento experimental 2⁴, um método de preparo de amostras de Queijo Minas Artesanal em meio alcalino empregando hidróxido de tetrametilamônio (TMAH), visando a quantificação de Cu, Fe, Mg, Mn e Zn por Espectrometria de Absorção Atômica em Chama (F AAS). Para as análises, foram avaliadas curvas de calibração externa e por ajuste de matriz. Adicionalmente, para avaliar o efeito de matriz nas determinações, as sensibilidades das curvas foram comparadas. Os resultados mostraram que para Cu, Fe e Zn existe um efeito de matriz significativo, pois as inclinações diferem mais que 10% entre as curvas. No entanto, é possível determinar esses elementos com precisão se a curva por ajuste de matriz for utilizada. Por fim, para Mn e Mg, a variação foi inferior a 10%, sendo possível utilizar uma curva de calibração externa para analisar as amostras de queijo. Finalmente, a precisão e exatidão dos métodos foram avaliadas usando um material de referência certificado e testes de adição e recuperação. Foram obtidas recuperações entre 86 e 110% e desvios relativos abaixo de 4%, indicando que os métodos apresentaram exatidão e precisão adequadas.

PALAVRAS-CHAVE: Queijo Minas Artesanal; Preparo de amostras; TMAH; Curva por ajuste de matriz; F AAS.

MATRIX EFFECT AND FIGURES OF MERIT ON THE DETERMINATION OF METALLIC ELEMENTS IN ARTISANAL MINAS CHEESE BY FLAME ATOMIC ABSORPTION SPECTROMETRY

ABSTRACT: In the present study it was optimized a method (with a 2⁴ experimental design) of preparing Artisanal Minas Cheese samples in alkaline medium using tetramethylammonium hydroxide (TMAH), aiming the quantification of Cu, Fe, Mg, Mn and Zn by F AAS. For the analysis, the external and matrix-matched calibration methods were evaluated. Additionally, to evaluate the matrix effect on the determinations, the slopes of the curves were compared. The results showed that for Cu, Fe, and Zn there is a significant matrix effect because the slopes are more than 10% different among the curves. However, it is possible to determine these elements if the matrix-matched calibration method is used. Finally, for Mn and Mg, the variation was lower than 10%, then it is possible to use an external calibration method to analyze the cheese samples. Finally, the precision and accuracy of the methods were assessed using a certified reference material and addition and recovery tests. Recoveries between 86 and 110% and relative deviations below 4% were obtained, indicating that the methods showed adequate accuracy and precision.

KEYWORDS: Artisanal Minas Cheese; Sample preparation; TMAH; Matrix-matched calibration method; F AAS.

1 | INTRODUÇÃO

Nos dias atuais, as pessoas vêm buscando uma alimentação mais equilibrada e com baixo consumo de calorias, sendo assim, leite e seus derivados vêm ganhando papel de destaque devido ao seu alto valor nutritivo e proteico. O queijo, por exemplo, é basicamente uma fonte concentrada de nutrientes presentes no leite do qual ele é feito (Lante et al., 2006; Mendil et al., 2006). Sendo assim, além de ser uma boa fonte de cálcio, o queijo também contém outros minerais em quantidades apreciáveis, contribuindo significativamente para a ingestão diária recomendada para alguns elementos (Kira et al., 2007).

Cresce cada vez mais a produção, a comercialização e a internacionalização do Queijo Minas Artesanal. Em 2017, o estado de Minas Gerais ganhou 12 medalhas no Salão Internacional do Queijo da França, dentre elas medalhas de ouro e superouro para os queijos de um mesmo produtor da região de Araxá (Jornal o Tempo, 2017). No estado de Minas Gerais, existem sete regiões produtoras de Queijo Minas Artesanal certificadas pela Federação da Agricultura do Estado de Minas Gerais (FAEMG), com reconhecimento de identidade regional e que pratica o modo artesanal de fazer o queijo registrado como patrimônio cultural do Brasil pelo Instituto do Patrimônio Histórico e Artístico Nacional (IPHAN, 2014). As principais microrregiões são as do Serro, Campo das Vertentes, Canastra, Araxá, Salitre, Triângulo e Cerrado. Ademais, produtores de outras regiões vêm solicitando o reconhecimento de identidade regional (ou indicação geográfica). Devido à padronização no modo de preparo do Queijo Minas Artesanal, uma das possíveis causas para a diferença entre a composição química desses queijos pode estar correlacionada à

região produtora, e a influência das condições minerais do solo, raça e saúde do animal leiteiro podem ser fatores relevantes na composição dos queijos (Bakircioglu et al., 2011)

Devido ao alto consumo desse alimento pela população brasileira, uma maior exigência é necessária considerando o controle alimentar, devendo ser monitoradas as quantidades de proteínas, calorias, vitaminas, nutrientes minerais, bem como elementos e compostos tóxicos. Deficiências nutricionais na alimentação, bem como a ingestão de substâncias tóxicas em altas concentrações têm enormes custos sociais e acarretam na diminuição do potencial humano, o que demanda altos investimentos em saúde (Santos et al, 2004; Ljung et al., 2011). Por isso, o presente estudo iniciou-se com o objetivo da obtenção de um método analítico simples para determinação da concentração de Cu, Fe, Mg, Mn e Zn em Queijo Minas Artesanal. Para isso, foi feita a avaliação de um método de preparo das amostras de queijo por meio da dissolução em meio alcalino, visando a determinação dos elementos metálicos por Espectrometria de Absorção Atômica.

Um reagente alcalino interessante e que foi utilizado é o hidróxido de tetrametilamônio (TMAH), o qual tem sido bastante utilizado para solubilização total ou parcial de diferentes amostras (Katrin et al., 2014; Aranha et al., 2016; laquinta et al., 2020). O TMAH promove a solubilização da amostra com consequente extração de elementos metálicos de matrizes contendo alto teor de proteína, como é o caso do queijo. Esse reagente é capaz de quebrar ligações químicas de dissulfeto em proteínas, além de ser capaz de causar cisão hidrolítica e metilação de ésteres, amidas e éteres (Nóbrega et al., 2006). No entanto, esse tipo de preparo não promove a completa mineralização da amostra, deixando em solução (ou em suspensão) muitas moléculas que podem levar a um efeito de matriz nas análises. Por isso, torna-se necessária a investigação da existência de possíveis efeitos de matriz quando esse tipo de preparo de amostra é utilizado.

A avaliação do efeito de matriz em Espectrometria de Absorção Atômica é um parâmetro de validação com o objetivo de avaliar se os componentes da matriz e/ou resultantes do processo de preparo da amostra interferem no sinal analítico, podendo essas interferências aumentar ou diminuir a resposta fornecida pelos instrumentos de medida (Goulart et al., 2012). Considerando medidas em F AAS, por exemplo, co-extrativos e outros componentes que permanecem na solução (ou suspensão) obtida no preparo da amostra podem interferir na formação do aerossol durante a etapa de nebulização, levando a formação de gotículas de tamanhos diferentes daquelas formadas com soluções padrão diluídas apenas em água ou em outros solventes, promovendo assim, o efeito de matriz (AOAC, 1998). Desta maneira, muitas vezes, estratégias de calibração em meios contendo a matriz devem ser utilizadas, visando minimizar os efeitos causados pela matriz, pois nesse tipo de calibração, o diluente utilizado reflete a complexidade da matriz de interesse. Dentre as estratégias estão as medidas feitas utilizando-se curvas de adição de padrão ou por ajuste de matriz.

Uma maneira de se investigar as interferências de matriz e determinar a necessidade

de utilização de curvas de adição de padrão ou por ajuste de matriz é pela comparação dos coeficientes angulares de curvas de calibração analítica construídas no solvente e no extrato branco da matriz original (Hibbert, 2007; do Nascimento da Silva et al., 2013; ANVISA, 2017; de Oliveira et al., 2017). Se verifica-se a existência do efeito de matriz, recomenda-se proceder com as determinações analíticas utilizando-se curvas de adição de padrão ou por ajuste de matriz. A curva por ajuste de matriz pode ser feita utilizando-se um diluente com características próximas as da matriz da amostra, ou utilizando-se uma outra amostra com complexidade equivalente como diluente para os padrões. Ainda, a curva pode ser até mesmo preparada em um pool obtido por meio da mistura das soluções ou suspensões obtidas no preparo de diferentes amostras de um mesmo tipo. É importante ressaltar que o tipo de material usado para a calibração deve ser escolhido com base na praticidade (Pino et al., 2020).

Considerando a problemática supracitada, no presente trabalho foi feita a avaliação do efeito de matriz causado na determinação de Cu, Fe, Mg, Mn e Zn por F AAS pela análise direta da suspensão obtida a partir da solubilização das amostras de queijo com TMAH. Além disso, foi avaliada a possibilidade do emprego de curvas por ajuste de matriz feitas utilizando-se um pool das suspensões obtidas no preparo de diferentes amostras de queijo. Para isso, foram avaliadas figuras de mérito como limites de detecção e quantificação, linearidade, exatidão e precisão dos métodos de calibração escolhidos para cada elemento.

2 | MATERIAS E MÉTODOS

2.1 Instrumentação

Para a solubilização das amostras de queijo, foi utilizado o fenômeno da cavitação acústica gerada durante o processo da sonicação das amostras em meio aquoso contendo TMAH. O processo de sonicação foi feito utilizando-se um banho de ultrassom, Elmasonic EASY 30H, Elma. Para as análises das amostras visando a determinação da concentração de Cu, Fe, Mg, Mn e Zn, utilizou-se um espectrômetro de absorção atômica em chama, SpectrAA 50B, Varian.

2.2 Preparo das amostras

O método de preparo das amostras foi avaliado a partir de um planejamento experimental²⁴, contendo 16 ensaios. O intuito de se conduzir um planejamento experimental foi de se encontrar as melhores condições para o preparo da amostra, avaliando diferentes variáveis ao mesmo tempo. Cada ensaio do planejamento foi conduzido em duplicata, e as variáveis (fatores) estudadas foram: massa de queijo (2,0000 e 1,0000 g); volume de TMAH 25% m/m (0,5 e 1,0 mL); tempo de sonicação (30 e 60 min); e a temperatura do banho de ultrassom (20 e 60 °C). A resposta avaliada foi a quantidade de Zn extraído por g da amostra.

Os ensaios foram conduzidos em tubos de centrífuga de 50 mL, os quais foram utilizados para a pesagem das amostras de queijo, sobre as quais, antes da adição de TMAH, foram adicionados 5 mL de água deionizada. Por fim, após a adição do TMAH, o volume foi levado a 10 mL com água deionizada, o conteúdo foi homogeneizado com agitação manual e o tubo levado para o banho de ultrassom. O software Statistica® foi utilizado para gerar o planejamento, bem como para calcular os efeitos das variáveis estudadas, e possíveis efeitos de interação entre as variáveis.

2.3 Efeito de matriz

Visando a obtenção de um método simples e rápido para determinação da concentração dos analitos, sem que seja necessária a mineralização ácida em sistema aberto ou em sistema fechado utilizando-se radiação de micro-ondas, foi avaliada a possibilidade da determinação da concentração dos elementos de interesse com a análise direta da suspensão obtida a partir do preparo das amostras de queijo com TMAH e banho de ultrassom (com maior ou menor diluição, dependendo do analito). Para isso, avaliou-se o possível efeito de matriz ocasionado pela análise da suspensão comparando-se os coeficientes angulares (sensibilidades) para os diferentes métodos de calibração utilizados (curvas de calibração externa e por ajuste de matriz). A magnitude e a direção dos efeitos de matriz foram calculadas como uma mudança percentual na sensibilidade das curvas externa e por ajuste de matriz para cada analito, aqui chamada de coeficiente de variação (CV).

$$CV = \frac{\alpha_{\text{curva por ajuste de matriz}} - \alpha_{\text{curva externa}}}{\alpha_{\text{curva externa}}} \times 100$$

onde α é o coeficiente angular de cada curva analítica de calibração. Quando os coeficientes angulares diferiram mais que $\pm 10\%$, considerou-se que o efeito de matriz foi significativo (do Nascimento da Silva et al., 2013, Jiao and Olesik; 2020). A curva de calibração externa foi feita a partir da adição dos padrões dos elementos metálicos apenas em água deionizada. Já a curva por ajuste da matriz foi feita a partir da adição dos padrões dos elementos metálicos em um pool das suspensões obtidas a partir de diferentes amostras de Queijo Minas Artesanal preparadas com TMAH e banho de ultrassom. É importante ressaltar que, para os elementos que já apresentam concentrações nas amostras de queijo acima do limite de detecção, o sinal instrumental obtido para o pool sem adição foi subtraído de todos os pontos com adição de padrão. Para Cu e Mn, o fator de diluição utilizado para a construção da curva por ajuste de matriz foi de 2 (2x). Já para Fe e Zn, o fator utilizado foi de 4 (4x), e para Mg, o fator de diluição de 20 (20x) foi usado. Os fatores utilizados para a diluição do pool foram escolhidos conforme a concentração de referência desses elementos em amostras de queijo (TACO, 2011) e no material de referência utilizado no

presente trabalho.

2.4 Figuras de mérito

Os métodos analíticos foram validados a partir da avaliação da precisão, exatidão, linearidade, e limites de detecção (LOD) e quantificação (LOQ). A exatidão foi determinada utilizando-se um material de referência certificado (NIST 1846, Infant Formula), contudo, devido às baixas concentrações de Mn e Cu no material de referência, a avaliação da exatidão foi feita pelo método de adição e recuperação (0,5 e 1,0 mg/L). A precisão foi avaliada a partir da observação do desvio relativo (RSD) das medidas para o material de referência e para as amostras com adição dos analitos. A avaliação da linearidade foi feita a partir do coeficiente de correlação (r) obtidos para as curvas de calibração, e os limites de detecção e quantificação foram obtidos pelas fórmulas $LOD = \frac{3\sigma}{\alpha}$ e $LOQ = \frac{10\sigma}{\alpha}$, onde σ é o desvio padrão da leitura de 10 amostras em branco ou de 10 brancos de reagente (dependendo do método de calibração utilizado), e α é o coeficiente angular da curva analítica de calibração (Thomsen et al., 2000). Os limites de detecção e quantificação obtidos por essas fórmulas são em mg/L, considerando a suspensão e/ou solução introduzida no instrumento de medida. Para a obtenção do limite em mg do analito/100 g da amostra de queijo, foi necessário multiplicar o valor obtido a partir das fórmulas pelo fator da diluição empregada para cada elemento, bem como fazer a transformação para 100 g de amostra.

Todas as análises foram feitas em triplicata utilizando o espectrômetro de absorção atômica em chama. As recuperações obtidas a partir do material de referência e do método de adição e recuperação foram comparadas com os valores de recuperação recomendados pela AOAC (Association of Official Analytical Chemists) para diferentes níveis de concentração do analito na amostra (AOAC, 1998).

3 | RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 Avaliação do método de preparo das amostras

A Figura 1 mostra o diagrama de Pareto, o qual foi obtido a partir do software Statistica® e que apresenta os efeitos das quatro variáveis estudadas, bem como os efeitos das interações entre as variáveis na resposta (quantidade de Zn extraído por g de amostra). Observou-se que, o volume de TMAH e o tempo de sonicação não apresentaram efeitos significativos na concentração de Zn na suspensão, ou seja, na extração do metal utilizando-se TMAH e banho de ultrassom. Já as variáveis massa e temperatura apresentaram efeitos negativos significativos, bem como a interação entre tais variáveis. Sendo assim, pode-se dizer que uma maior massa da amostra, bem como maiores temperaturas levam a uma extração menos eficiente de Zn a partir das amostras de queijo.

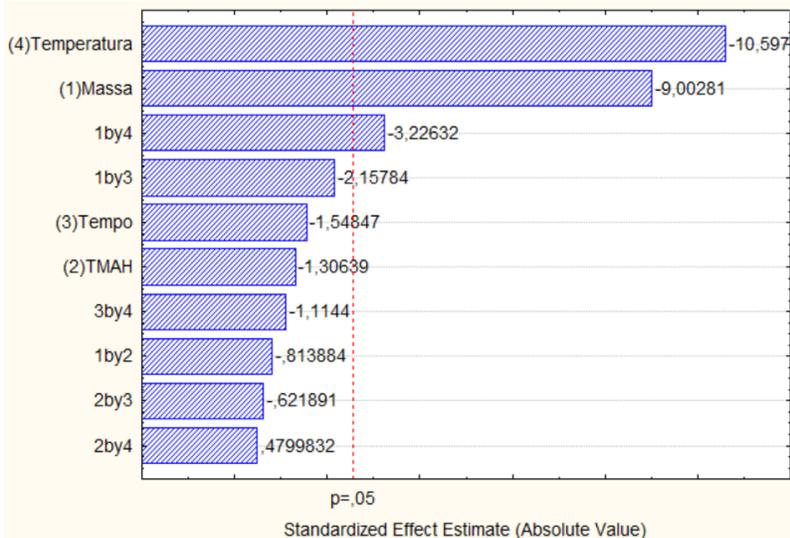


Figura 1. Diagrama de Pareto informando quais variáveis apresentaram efeitos significativos na extração de Zn.

A partir dos resultados dos efeitos das variáveis, foi possível escolher as condições a serem utilizadas na solubilização da amostra de queijo com consequente extração dos elementos metálicos. As condições escolhidas foram as seguintes: 1,0 g de amostra; 0,5 mL de TMAH; e 30 min no banho de ultrassom. Apesar do um efeito negativo do aumento da temperatura, a temperatura de $\sim 40\text{-}50\text{ }^{\circ}\text{C}$ foi utilizada nos experimentos posteriores, pois abaixo dessa temperatura, a gordura presente nas amostras se mantém aderida ao tubo e ou/ forma agregados. Já em maiores temperaturas, o aspecto da suspensão fica muito melhor, apresentando uma maior homogeneidade e menores riscos de entupimento do sistema de nebulização do instrumento de F AAS. Além disso, para auxiliar na formação de uma emulsão mais homogênea entre a solução aquosa e a gordura, o surfactante não iônico Triton X-100 a 5 % v/v da suspensão final foi utilizado em todos os experimentos posteriores. O surfactante atua diminuindo a tensão interfacial entre as fases (gordura e água) e tem sido amplamente empregado em espectrometria atômica, para a limpeza de tubos de injeção de amostra, para promover uma adequada distribuição da amostra em tubos de grafite em análises por GF AAS, para estabilizar emulsões de amostras oleosas, entre outras aplicações (Fernandes et al., 2004; de Souza et al., 2006; Gajek et al., 2015).

3.2 Avaliação do efeito de matriz

Para avaliação do efeito de matriz que possivelmente ocorreria devido a leitura direta da suspensão obtida na solubilização da amostra com TMAH, foram construídas curvas de calibração externa e por ajuste de matriz, as quais tiveram seus coeficientes angulares comparados. Lembrando que, quando os coeficientes angulares diferiram mais que $\pm 10\%$,

considerou-se que o efeito de matriz foi significativo, devido à mudança de sensibilidade do instrumento para as medidas nos diferentes meios.

A Tabela 1 apresenta a faixa de trabalho para cada elemento, os coeficientes angulares (sensibilidade) para as curvas de calibração externa e por ajuste de matriz, e o coeficiente de variação entre as curvas.

Elemento	Faixa de trabalho (mg/L)	Coeficiente angular (sensibilidade)		CV (%)
		Curva externa	Curva por ajuste de matriz	
Cu	0,10-1,00	0,0489	0,0551	+12,7
Fe	1,00-5,00	0,0349	0,0413	+18,3
Mg	1,00-5,00	0,0267	0,0290	+8,6
Mn	0,10-1,00	0,0787	0,0746	-5,2
Zn	1,00-5,00	0,0922	0,0815	-11,6

Tabela 1. Faixa de trabalho para cada elemento, sensibilidades para as curvas analíticas de calibração externa e por ajuste de matriz e coeficiente de variação entre as sensibilidades.

Os resultados obtidos para as sensibilidades das curvas externa e por ajuste de matriz para Cu, Fe e Zn mostram que os coeficientes de variação entre as curvas diferiram mais que $\pm 10\%$. Esse fato indica que existe um efeito de matriz prejudicial atrelado à análise direta da suspensão diluída, ou seja, a curva por ajuste de matriz é a mais indicada para ser utilizada nas análises. Por outro lado, os resultados obtidos para Mg e Mn mostram que os CVs entre as curvas externa e por ajuste de matriz diferiram menos que $\pm 10\%$, indicando que não há um efeito de matriz prejudicial às análises das suspensões, podendo ser feito o uso da curva analítica de calibração externa para a determinação da concentração desses elementos.

3.3 Avaliação das figuras de mérito

Posteriormente a avaliação do efeito de matriz, algumas figuras de mérito foram obtidas e analisadas. Para tanto, foram obtidos os limites de detecção e quantificação (LOD e LOQ) e linearidade para os métodos de calibração escolhidos para cada elemento, bem como a exatidão e precisão dos métodos. Vale lembrar que o preparo da amostra foi feito da mesma maneira para a determinação de qualquer um dos elementos em estudo, sendo que a diferença constituiu no método de calibração do instrumento. Além disso, para a avaliação da exatidão e precisão dos métodos, o material de referência (NIST 1846, Infant Formula) passou pelos mesmos processos que as amostras de queijo, ou seja, o preparo desse material para as análises foi feito da mesma forma que o do queijo, utilizando-se,

aproximadamente, a mesma massa seca para ambos (material de referência e amostras de queijo). É importante ressaltar que as figuras de mérito são indicadores quantitativos do escopo e do bom desempenho de métodos analíticos (Ribeiro et al., 2008).

Levando em consideração os resultados do efeito de matriz, para os elementos Cu, Fe e Zn, a curva de calibração por ajuste de matriz foi utilizada. Por outro lado, para Mg e Mn, foi possível a utilização da curva de calibração externa. Sendo assim, para a obtenção dos limites de detecção e quantificação, foram preparados dez brancos para cada tipo de curva (externa e por ajuste de matriz), com as diluições necessárias para cada elemento. A Tabela 2 apresenta os valores encontrados para as figuras de mérito avaliadas no presente estudo.

Elemento	LOD (mg/L)	LOD (mg/100g)	LOQ (mg/L)	LOQ (mg/100g)	Exatidão (%)	RSD (%)
Cu	0,07	0,14	0,24	0,47	94	1
Fe	0,60	1,21	2,02	4,04	89	4
Mg	0,27	5,40	0,90	18,0	86	1
Mn	0,05	0,05	0,16	0,16	109	2
Zn	0,37	0,74	1,24	2,47	110	1

*Os limites calculados a partir das fórmulas de LOD e LOQ são em mg/L, considerando a suspensão e/ou solução introduzida no instrumento de medida. Já os limites em mg/100 g representam os valores em mg do elemento por 100 g da amostra (considerando as diluições empregadas para cada elemento).

Tabela 2. Figuras de mérito para o método de calibração escolhido para cada elemento.

Para avaliar se os limites de detecção e quantificação obtidos no presente estudo seriam adequados para a determinação da concentração de Cu, Fe, Mg, Mn e Zn em Queijo Minas Artesanal, os limites em mg/100 g foram comparados com a concentração desses elementos (em mg/100g) em Queijo Minas Meia Cura, sendo os valores de referência para esse queijo obtidos a partir da Tabela Brasileira de Composição de Alimentos (TACO, 2011). Analisando a tabela TACO, observou-se que os valores de referência para Zn e Mg são, respectivamente, 2,7 e 27 mg por 100 g de queijo, indicando então que os limites obtidos no presente estudo são suficientes para a quantificar com precisão tais elementos em amostras de queijo. No que se refere aos elementos Cu, Fe e Mn, a tabela TACO informa que as concentrações para tais elementos são de 0,07, 0,2 e 0,02 mg/100g, respectivamente. Analisando os valores de LOD e LOQ obtidos no presente estudo, percebe-se que esses são superiores aos valores tabelados para tais elementos em amostras de Queijo Minas Meia Cura. Sendo assim, provavelmente não será possível quantificar com precisão

os elementos Cu, Fe e Mn nas amostras de Queijo Minas Artesanal, a não ser que a concentração desses elementos nesse tipo de queijo seja maior que em Queijo Minas Meia Cura ou se, eventualmente, algumas amostras tenham valores superiores, dependendo da região onde o queijo é produzido. Entretanto, isso já era esperado, considerando que a detectabilidade em F AAS não é usualmente satisfatória para elementos traços, devido a limitações da própria técnica.

Considerando a exatidão e precisão dos métodos, pode-se dizer que ambas as figuras de mérito se revelaram adequadas (AOAC, 1998, ANVISA, 2017), pois os valores de recuperação obtidos utilizando o material de referência ficaram entre 86 e 110 % (Fe, Mg e Zn), e o valores de RSD entre 1 e 4%. Para os elementos Mn e Cu, os níveis de concentração eram muito baixos no material de referência, por isso, testes de adição e recuperação foram empregados, nos níveis de 0,5 e 1,0 mg/L. As recuperações foram de 94 e 109%, para Cu e Mn, respectivamente, e os valores de RSD menores que 2%. É importante ressaltar que, apesar do efeito de matriz significativo para a quantificação de Cu, Fe e Zn, é possível construir uma curva de calibração para tais elementos utilizando-se um pool de diferentes amostras de queijo, não sendo necessária a utilização da técnica de adição de padrão em cada amostra a ser analisada, o que seria laborioso, caro e não poderia ser usado rotineiramente.

Por fim, as linearidades das faixas de trabalho para as curvas analíticas de calibração também se mostraram adequadas, sendo os coeficientes de correlação (r) das curvas maiores que 0,99 para todos os elementos (ANVISA, 2017).

4 | CONCLUSÃO

A partir de um planejamento experimental, foi possível otimizar um método simples de preparo de amostras de Queijo Minas Artesanal em meio alcalino utilizando o TMAH e banho de ultrassom, e posterior análise em F AAS. Ainda, por meio de estudos de efeito de matriz, foi evidenciado que para a determinação da concentração de Fe, Zn, Cu por F AAS, há um efeito de matriz significativo. Sendo assim, há a necessidade do emprego de curvas por ajuste de matriz para esses elementos. Já para os elementos Mg e Mn, a curva analítica de calibração externa pode ser utilizada.

Considerando as figuras de mérito para dos métodos utilizados, é possível concluir que os métodos são adequados para a determinação de Cu, Fe, Mg, Mn e Zn em Queijo Minas Artesanal, se esses elementos estiverem presentes em níveis detectáveis. Por fim, a exatidão e precisão estão dentro dos padrões exigidos pela AOAC.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq pela bolsa de iniciação concedida, ao Instituto de

Ciências Exatas e Biológicas – UFOP e ao Laboratório de Espectrometria Atômica – UFOP (LEAT) pela infraestrutura disponibilizada, e à UFOP pelo financiamento (PROCESSO N.: 23109.004080/2019-88).

REFERÊNCIAS

ANVISA - Agência Nacional de Vigilância Sanitária; Resolução RDC N° 166, DE 24 de Julho de 2017. **Guia para Validação de Métodos Analíticos**. Disponível em: https://www.in.gov.br/materia/-/asset_publisher/Kujrw0TZC2Mb/content/id/19194581/do1-2017-07-25-resolucao-rdc-n-166-de-24-de-julho-de-2017-19194412

AOAC - Association of Official Agricultural Chemists. Peer-Verified Methods Program. **Manual on Policies and Procedures**. Rockville: AOAC International, 1998.

Aranha, T. S. C. P.; Oliveira, A.; Queiroz, H. M.; Cadore, S. A fast alkaline treatment for cadmium determination in meat samples. **Food Control**, v. 59, p. 447-453, 2016.

Bakircioglu, D.; Kurtulus, Y. B.; Ucar, G. Determination of some traces metal levels in cheese samples packaged in plastic and tin containers by ICP-OES after dry, wet and microwave digestion. **Food and Chemical Toxicology**, v. 49, p. 202-207, 2011.

Fernandes, K. G.; Nogueira, A. N. A.; Neto, J. A. G.; Nóbrega, J. A. Determination of vanadium in urine by electrothermal atomic absorption spectrometry using hot injection and preconcentration into the graphite tube. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 15, p. 676-681, 2004.

Gajek, R.; Choe, K. Determination of ultra-trace elements in human plasma or serum by ICP-MS using sodium in the presence of carbon as a single calibration matrix match component. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 30, p. 1142-1153, 2015.

Goulart, S. M.; Alves, R. D.; Assis, T. C.; Salvador, G. V.; Queiroz, M. E. L. R.; Neves, A. A.; Queiroz, J. H.; Paula, W. X. Avaliação do efeito de matriz na análise de carbamatos em bebidas de interesse forense. **Resumo do 52º Congresso Brasileiro de Química**, 2012.

Hibbert, D.B. **Quality Assurance for the Analytical Chemistry Laboratory**. New York: Oxford University Press, 2007.

Iaquinta, F.; Tissot, F.; Fialho, L. L.; Nóbrega, J. A.; Pistón, M.; Machado, I. Development of an alkaline method for the determination of Cu, Mo, and Zn in beef samples. **Food Analytical Methods**, 2020. Accepted Manuscript. <https://doi.org/10.1007/s12161-020-01861-w>

IPHAN - Instituto do Patrimônio Histórico e Artístico Nacional. **Dossiê Interpretativo do IPHAN**, 2014. Disponível em http://portal.iphan.gov.br/uploads/publicacao/Dossie_Queijo_de_Minas_web.pdf

Jiao, S.; Olesik, J. W. Characterization of matrix effects using an inductively coupled plasma-sector field mass spectrometer. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 35, p. 2033–2056, 2020.

Jornal o Tempo. **Legítimo queijo mineiro premiado ganha o mundo**, 2017. Disponível em: <https://www.otempo.com.br/economia/leg%C3%ADtimo-queijo-mineiro-premiado-ganha-o-mundo-1.1486118>.

- Kira, C.S.; Maihara, V. A. Determinação de elementos essenciais maiores e traço em queijos por espectrometria de emissão atômica com plasma de argônio induzido após digestão parcial. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 27, p. 446-450, 2007.
- Lante, A.; Lomolino, G.; Cagnin, M.; Spettoli, P. A. et al. Content and characterization of minerals in milk in Crescenza and Squacquerone Italian fresh cheeses by ICP OES. **Food Control**, v. 17, p. 229-233, 2006.
- Ljung, K.; Palm, B.; Grandér, M.; Vahter, M. High concentrations of essential and toxic elements in infant formula and infant foods - a matter of concern. **Food Chemistry**, v. 127, p. 943-951, 2011.
- Loeschner, K.; Brabrand, M.S.; Sloth, J.J.; Larsen, E.H. Use of alkaline or enzymatic sample pretreatment prior to characterization of gold nanoparticles in animal tissue by single-particle ICP MS. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 406, p. 3845-3851, 2014.
- Mendil, D. Mineral and trace metal levels in some cheese collected from Turkey. **Food Chemistry**, v. 96, p. 532-537, 2006.
- do Nascimento da Silva, E.; Baccan, N.; Cadore, S. Determination of selenium, chromium and copper in food dyes by GF AAS. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 24, p. 1267-1275, 2013.
- Nóbrega, J. A.; Santos, M. C.; Sousa, R. A.; Cadore, S.; Barnes, R. M.; Tatro, M. Sample preparation in alkaline media. **Spectrochimica Acta Part B**, v. 61, p. 465-495, 2006.
- de Oliveira, F. A.; de Abreu, A. T.; Nascimento, N. O.; Froes-Silva, R. E. S.; Antonini, Y.; Nalini Jr., H. A.; de Lena, J. C. Evaluation of matrix effect on the determination of rare earth elements and As, Bi, Cd, Pb, Se and In in honey and pollen of native Brazilian bees (*Tetragonisca angustula* – Jataí) by Q-ICP-MS. **Talanta**, v. 162, p. 488-494, 2017.
- Pino, L. K.; Searle, B. C.; Yang, H.; Hoofnagle, A. N.; Noble, W. S.; MacCoss, M. J. Matrix-matched calibration curves for assessing analytical figures of merit in quantitative proteomics. **Journal of Proteome Research**, v. 19, p. 1147-1153, 2020.
- Ribeiro, F. A. L.; Ferreira, M. M. C.; Morano, S. C.; Silva, L. R. da; Schneider, R. P. Planilha de validação: uma nova ferramenta para estimar figuras de mérito na validação de métodos analíticos univariados. **Química Nova**, v. 31, p. 164-171, 2008.
- Santos, E. E.; Lauria, D. C.; Porto da Silveira, C. L. Assessment of daily intake of trace elements due to consumption of foodstuffs by adult inhabitants of Rio de Janeiro city. **Science of the Total Environment**, v. 327, p. 69-79, 2004.
- de Souza, R.; Mathias, B.; Scarmínio, I.; da Silveira, C. L. P.; Aucélio, R. Q. Comparison between two sample emulsification procedures for the determination of Mo, Cr, V and Ti in diesel and fuel oil by ICP OES along with factorial design. **Microchimica Acta**, v. 153, p. 219-225, 2006.
- TACO - **Tabela Brasileira de Composição de Alimentos**. Campinas: NEPA-UNICAMP, 2011.
- Thomsen, V.; Roberts, G.; Burgess, K. The concept of background equivalent concentration in spectrochemistry. **Spectroscopy**, v. 15, p. 33-36, 2000.

CONTRIBUIÇÃO DO MÉTODO QuEChERS E DAS TÉCNICAS CROMATOGRÁFICAS PARA CONSOLIDAR OS PRINCÍPIOS DA QUÍMICA VERDE EM ANÁLISES QUÍMICAS

Cleiseano Emanuel da Silva Paniagua

Universidade Federal de Uberlândia

Instituto de Química

Uberlândia – Minas Gerais

<http://lattes.cnpq.br/12970002659897780>

RESUMO: A Química Verde é uma área da Química que busca diminuir ou eliminar o uso de substâncias que promovem ou podem promover a poluição, bem como recuperar a qualidade do meio ambiente. Para isso se fundamenta em doze princípios que buscam: reduzir custos e geração de resíduos; desenvolver novas tecnologias e reações químicas que minimize o impacto ao ambiente; busca por solventes com menor toxicidade e provenientes de fontes renováveis; desenvolvimento de processos mais seguros; controle em tempo real, reações mais rápidas e eficientes. Neste contexto, o método QuEChERS e as técnicas cromatográficas podem contribuir de forma a colaborar e consolidar os princípios da Química Verde em relação a etapa de preparo de amostras e análise química. Visto que estes estão em constante aprimoramento e aperfeiçoamento, melhorando o preparo de amostra para uma maior diversidade e quantidade de substâncias químicas; aumentando a sensibilidade das técnicas cromatográficas em relação à detecção e a quantificação de substâncias a níveis traços ($\mu\text{g L}^{-1}$ a pg L^{-1}), com redução de tempo de análise, menor consumo de solventes e redução do volume de resíduos gerados.

PALAVRAS-CHAVE: Meio ambiente, resíduos, fontes renováveis, toxicidade.

CONTRIBUTION OF THE QuEChERS METHOD AND CHROMATOGRAPHIC TECHNIQUES TO CONSOLIDATION THE PRINCIPLES OF GREEN CHEMISTRY IN CHEMICAL ANALYSIS

ABSTRACT: Green Chemistry is a branch of Chemistry that seeks to reduce or eliminate the use of substances that promote or can promote pollution, as well as recover the quality of the environment. For this, it is based on twelve principles that seek: to reduce costs and waste generation; develop new technologies and chemical reaction that minimize the impact on the environment; search for solvents with less toxicity and from renewable sources; development of safer processes; real time control, faster and more efficient reactions. In this context, the QuEChERS method and chromatographic techniques can contribute in order to collaborate and consolidate the principles of Green Chemistry in relation to the stage of sample preparation and chemical analysis. Since these are constantly improving sample preparation for greater diversity and quantity of chemical substances; increasing the sensitivity of chromatographic techniques in relation to the detection and quantification of substances at trace levels (from $\mu\text{g L}^{-1}$ to pg L^{-1}), with reduction of the analysis time, less consumption of solvents and reduction of the volume of residues generated.

KEYWORDS: Environment, waste, renewable sources, toxicity.

1 | INTRODUÇÃO

Devido às consequências negativas do grande crescimento populacional e industrial, que vem provocando danos à saúde humana e ao ambiente, a responsabilidade ambiental vem aumentando e ficando cada vez mais visível (SERRANO; RUVALCABA, 2013; ERLÉN et al., 2017). Neste sentido, a partir da década de 90, começou a surgir uma nova forma de entender a sustentabilidade e o impacto das atividades químicas no ambiente, como resposta aos problemas gerados devido às práticas inadequadas. Logo, surgiu nos Estados Unidos (EUA) uma filosofia que procurava conduzir as análises químicas, com o intuito de reduzir o impacto ambiental ocasionado pelas mesmas (PLOTKA et al., 2013; GOMES et al., 2018).

Em 1991, após a criação da Lei de Prevenção à Poluição (LPP) dos EUA, a Agência Ambiental Norte-Americana (Environmental Protection Agency – EPA), lançou seu programa “Rotas Sintéticas Alternativas para Prevenção de Poluição”. Em 1993, houve a inclusão de novos tópicos como solventes ambientalmente corretos e compostos inócuos. Já em 1995, o governo dos EUA instituiu o programa “The Presidential Green Chemistry Challenge”, com o objetivo de premiar pessoas e empresas que buscassem inovações tecnológicas para reduzir a produção de resíduos na fonte, sendo distribuídos em cinco categorias: (i) pesquisa acadêmica; (ii) pequenos negócios; (iii) rotas sintéticas alternativas; (iv) condições alternativas de reação e (v) desenho de produtos químicos mais seguros (GOMES et al., 2018; SOUZA, 2019), conforme resumido na Figura 1.

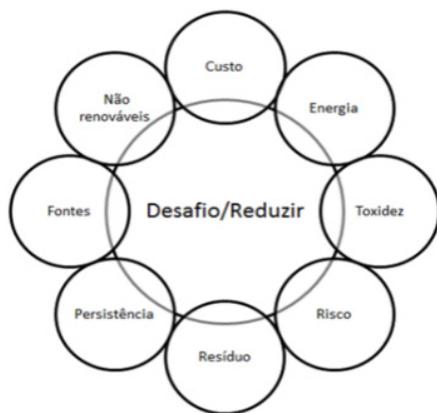


Figura 1: Desafios da Química Verde

Fonte: Gomes et al., 2018.

Com isso houve a expansão e o programa foi renomeado para Química Verde, também denominada de química limpa, química ambientalmente benigna ou química auto-

sustentável (PLOTKA et al., 2013; TARASOVA et al., 2014).

Desde então, a Química Verde vem conquistando cada vez mais espaço em todo mundo: (i) universidades; (ii) indústrias; (iii) agências governamentais e não governamentais entre outros, promovendo o uso da química para a prevenção da poluição ambiental (GHERNAOUT; GHERNAOUT; NACEUR, 2011; ERLÉN et al., 2017).

A química verde pode ser então definida como projeto, desenvolvimento e a aplicação de produtos e processos químicos com o objetivo de reduzir e/ou eliminar o uso ou a geração de substâncias nocivas à saúde humana e ao ambiente (MELCHERT et al., 2012; GOMES et al., 2018), para auxiliar a execução deste objetivo foram criados doze princípios, a saber: (i) prevenção; (ii) economia ou eficiência atômica; (iii) redução de toxicidade; (iv) desenvolvimento de produtos seguros e eficientes (v) eliminar ou tornar seguros solventes e outros auxiliares de reações; (vi) otimização do uso de energia; (vii) uso de matérias-primas de fontes renováveis; (viii) evitar derivação desnecessária; (ix) catálise; (x) desenvolvimento de produtos degradáveis após o término de vida útil; (xi) monitoramento/controle de processos em tempo real; (xii) desenvolvimento de processos intrinsecamente seguros (LENARDÃO et al., 2003; GOMES et al., 2018).

Nos últimos anos, a química analítica vem contribuindo significativamente para a consolidação da química verde em análises químicas, aprimorando quatro prioridades principais: (i) eliminação, ou redução significativa do consumo de reagentes em procedimentos analíticos; (ii) redução da emissão de vapores e/ou gases e resíduos sólidos provenientes de laboratórios; (iii) eliminação de reagentes com alta toxicidade e/ou ecotoxicidade utilizados em procedimentos analíticos; e (iv) redução do consumo de mão-de-obra e energia dos procedimentos analíticos (ARMENTA; LA GUARDIA, 2010; RODRIGUES; SILVA; DA SILVA, 2010; GALUSZKA; MIGASZEWSKI; NAMIES'NIK, 2013).

Neste sentido, este trabalho irá apresentar algumas contribuições da química analítica para a química verde, dando ênfase em: (i) preparo de amostra; (ii) técnicas cromatográficas; (iii) diminuição e/ou substituição de solventes em cromatografia;

1.1 Preparo de amostra – Método QuChERS

Nos últimos anos, ocorreu um rápido desenvolvimento de novos métodos de preparo de amostras com o objetivo de determinar resíduos de pesticidas em alimentos, visando promover a extração e o enriquecimento dos analitos de interesse e a remoção, tanto quanto possível, dos interferentes (PRESTES; ADAIME; ZANELLA, 2011; GONZÁLEZ-CURBELO et al., 2015).

Anastassiades e colaboradores (2003), propuseram um método de preparo de amostra para extração de resíduos de pesticidas denominado QuChERS (do inglês “Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged, Safe”), devendo ser pronunciado “catchers”. Esse método, que tem como vantagens ser rápido, fácil, econômico, efetivo, robusto e seguro, explora as possibilidades oferecidas pela instrumentação analítica moderna (GOLGE;

KABAK, 2013; GONZÁLEZ-CURBELO et al., 2015). Durante o desenvolvimento do método QuEChERS, buscou-se um procedimento dinâmico e simplificado como representado no fluxograma da Figura 2.

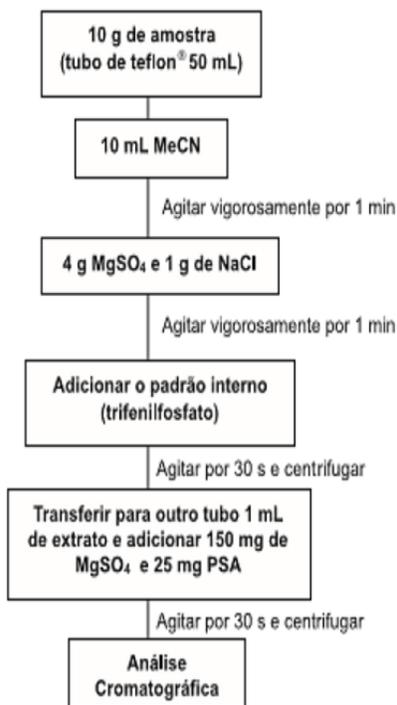


Figura 2: Fluxograma representativo do método QuEChERS original

Fonte: PRESTES et al., (2009).

O método QuEChERS se constitui na união do método de partição líquido-líquido e extração em fase sólida dispersiva, podendo ser representado pelo esquema da figura 3.

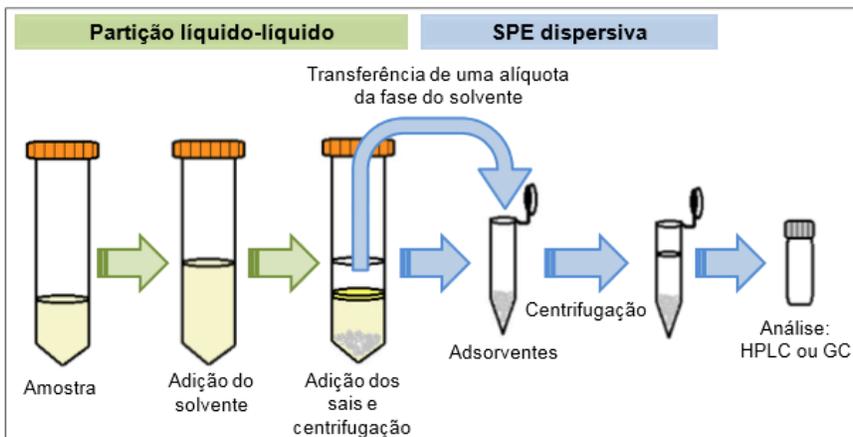


Figura 3: Esquema das principais etapas envolvidas na técnica de extração QuEChERS

Fonte: MACEDO (2012).

Porém, ao ser comparado com os métodos tradicionalmente utilizados para análise de resíduos, observa-se que a relação entre a quantidade de amostra: solvente (1 g mL^{-1}) obtida no método QuEChERS é baixa se comparada com os valores típicos de 2 a 5 g mL^{-1} dos métodos que utilizam solventes apolares (HIEMSTRA, 2007).

Desde então este método vem sendo empregado em diferentes tipos de matrizes: (i) fármacos e pesticidas em frutas e verduras (CHENG et al., 2020; SONG et al., 2020); (ii) pesticidas em alimentos industrializados (FENG et al., 2020); (iii) fármacos e pesticidas em água (OLIVEIRA et al., 2020); (iv) disruptores endócrinos em água (VIEIRA et al., 2020); (v) fármacos e pesticidas em carne (SATHISHKUMAR et al., 2020; WENG et al., 2020); (vi) fármacos e pesticidas em mel e abelhas (ZHANG et al., 2019; ARDALANI et al., 2021) entre outras.

1.2 Técnicas cromatográficas para análise

A cromatografia representa o mais relevante conjunto de técnicas analíticas disponíveis atualmente para análise de substâncias químicas, devido aos baixos limites de detecção que podem ser conseguidos com a técnica (COLLINS;BRAGA; BONATO, 2006; ARMENTA;LA-GUARDIA, 2010). A maioria dos métodos físico-químicos para a confirmação de contaminantes em diferentes tipos de matrizes utiliza a cromatografia e as técnicas espectrométricas que fornecem informações sobre as estruturas químicas dos analitos, sendo recomendadas para a confirmação inequívoca da identidade, evitando com isso a possibilidade de resultados falso-positivos. No que diz respeito às determinações de contaminantes em alimentos e água as técnicas cromatográficas destacam-se no âmbito analítico pela reconhecida capacidade de possibilitarem análises qualitativas e quantitativas

(LANÇAS, 2004; PLOTKA et al., 2013).

1.2.1 Cromatografia Gasosa

A cromatografia gasosa (GC) é uma técnica de separação de análise de misturas por interação de seus componentes, que devem ser voláteis e semi-voláteis, entre uma fase estacionária e uma fase móvel. O mecanismo de separação se dá pela injeção da amostra que é arrastada pela fase móvel (gás de arraste) através da coluna que contém a fase estacionária (coluna GC aquecida), onde ocorre a separação da mistura (COLLINS; BRAGA; BONATO, 2006; ARMENTA; LA GUARDIA, 2016;). Esta técnica possui um alto poder de resolução, sendo muito atrativa devido à possibilidade de detecção em escala de nano (10^{-9}) a picogramas (10^{-12}) (COLLINS; BRAGA; BONATO, 2006; LANÇAS, 2009).

Apesar da GC possuir características inerentes a química verde, é possível realizar algumas otimizações que a tornaria mais verde: (i) utilizar a tecnologia de baixa massa térmica com o objetivo de economizar energia; (ii) substituir o gás de arraste: o gás hélio (He) é o mais utilizado em GC por ser de natureza atóxica, não inflamável, inerte e seguro de manusear e possuir velocidade linear elevada que é uma propriedade cromatográfica favorável. No entanto, este gás é um recurso natural não-renovável e as reservas mundiais estão prestes a se esgotar, sendo necessária a busca de alternativas para substituí-lo e que seja preferencialmente oriundo de fonte renovável (PLOTKA et al., 2013).

Dentro deste contexto o nitrogênio surge como uma opção, porém o seu uso torna as análises longas ocasionando danos na eficiência do equipamento. Já o hidrogênio se apresenta como uma boa alternativa ao He, por ser renovável e sua velocidade linear ser maior do que dos dois gases anteriores, o que possibilita separações mais eficientes e com tempos de análises mais curtos, levando a redução de custos, tempo e economia de átomos e energia (PLOTKA et al., 2013).

Outra possibilidade de customizar análises em GC seria a utilização de colunas mais curtas do que as utilizadas atualmente, o que poderia ocasionar a redução do tempo de análise e conseqüentemente reduziria o consumo de gás pela fase móvel (PLOTKA et al., 2013).

A GC vem sendo utilizada em determinações de contaminantes em diferentes matrizes: (i) retardantes de chamas e pesticidas em peixe (CASTRO; POCURULL; BORULL, 2020); (ii) pesticida em chá (LY et al., 2020); (iii) pesticida em urina e sangue humano (IQBAL et al., 2020); (iv) pesticidas em frutas e vegetais (CHENG et al., 2017); (v) pesticida em suco de uva (VENKATACHALAPATHY et al., 2020); (vi) pesticida em chá verde (HOU et al., 2016); (vii) pesticida em pimenta (SONG et al., 2019) entre outros.

1.2.2 Cromatografia Líquida

A cromatografia líquida de alta eficiência (do inglês: “*Hiper Performance Liquid*”

Chromatography" - HPLC) é uma técnica de separação bem estabelecida e é empregada nas mais diversas áreas, entre elas, química, forense, toxicológica, clínica e ambiental, para solucionar inúmeros problemas analíticos (LANÇAS, 2009). Esta técnica utiliza uma fase móvel líquida que é bombeada por uma bomba de alta pressão, fazendo-a percorrer a coluna cromatográfica. A separação ocorre pelas diferentes interações da amostra com as fases móvel e estacionária, ocorrendo por diversos tipos de mecanismos e resultando em diferentes graus de migração para cada composto (JARDIM; COLLINS; GUIMARÃES, 2006; LANÇAS, 2010).

Durante os últimos anos, muitas melhorias vêm sendo incorporadas a esta técnica, como desenvolvimentos de novas fases estacionárias (FE) e suportes cromatográficos, avanços na instrumentação, entre outros, permitindo que análises se tornem mais rápidas e maiores eficiências sejam alcançadas, colaborando com aumento do rendimento e redução de custos em análises e conseqüentemente contribuindo com a Química Verde (ARAGÃO; VELOSO; ANDRADE, 2009; LANÇAS, 2009).

A técnica de HPLC vem sendo utilizada na determinação de contaminantes em diferentes matrizes: (i) pesticida em peixe (BRBIERI et al., 2019); (ii) pesticida em arroz (LIU et al., 2020); (iii) pesticida em cereais (NI et al., 2018); (iv) desruptores endócrinos (HEIJI et al., 2021); (v) pesticida em chá verde (HUANG et al., 2019); (vi) fármacos em mel (ZHANG et al., 2019); (vii) metabolitos de ftalatos em leite humano (AN et al., 2020) dentre outras.

1.2.3 Cromatografia Líquida de Ultra Eficiência

A cromatografia líquida de ultra eficiência (do inglês: "ultra-high pressure liquid chromatography ou ultra-high performance liquid chromatography -UHPLC) desenvolveu-se a partir da introdução das partículas de FE porosas $\leq 2 \mu\text{m}$, em resposta à busca contínua por análises mais rápidas e eficientes (BELTRAN et al. 2014; MALDANER; JARDIM, 2012).

A UHPLC fundamenta-se nos mesmos princípios de separação da HPLC, tendo como principais diferenças as colunas cromatográficas empregadas que são de dimensões reduzidas (5-10 cm de comprimento e diâmetros internos de 1-2mm), recheadas com partículas de FE $\leq 2 \mu\text{m}$, as quais, juntamente com as altas velocidades lineares de fase móvel (FM) aumentam a resolução e a detectabilidade, diminuem o tempo das análises, porém geram um aumento significativo na pressão cromatográfica. Em vista disso, um equipamento adequado, capaz de operar a altas pressões, acima de 1000 bar (~15000 psi), é empregado para extrair um desempenho cromatográfico máximo dessa técnica (LANÇAS, 2011; MALDANER; JARDIM, 2012).

Sendo assim a UHPLC apresenta como vantagens a diminuição considerável no tempo de análise, a facilidade de transferência de um método desenvolvido por HPLC para UHPLC, uma grande variedade de colunas, de equipamentos e de detectores disponíveis

comercialmente, indicando que, possivelmente, num futuro próximo, ela venha a superar a HPLC em análises de rotina, por também gerar menores quantidades de resíduos, atendendo aos apelos da Química Verde (MALDANER; JARDIM, 2009).

A técnica de UHPLC esta tão bem estabelecida que vem sendo utilizada na determinação de contaminantes em diferentes matrizes, tais como: (i) pesticida em peixe (HAN et al., 2020); (ii) pesticida em arroz, laranja e espinafre (LEE et al., 2018); (iii) pesticida em chá verde (LY et al., 2020); (iv) pesticida e fármacos em ovos (XU et al., 2019); (v) parabenos e filtros ultravioletas em leite humano (VELA-SORIA et al., 2018) entre outras.

1.3 Substituição e/ou diminuição de solventes

Em HPLC em suas várias etapas (purga, corrida prévia, corrida e limpeza) utilizam-se solventes com velocidades de fluxo que variam de (0,1 a 20 ml min⁻¹) o que implica na geração de grandes volumes de resíduos que não são, em geral, recuperados e/ou reaproveitados. Em HPLC os solventes mais utilizados são: acetonitrila, metanol entre outros solventes.

A acetonitrila (ACN) constitui-se no solvente orgânico mais utilizado atualmente em HPLC, porém a partir de outubro de 2008, a disponibilidade deste solvente foi drasticamente reduzida, implicando no seu aumento de preço acima de patamares aceitáveis para este solvente. As razões que levaram ao aumento do preço deste solvente foram a diminuição de empresas que purificam tal solvente em larga escala e a diminuição da demanda de acrilonitrila. Sendo assim surge a necessidade de minimizar, substituir, ou eliminar o uso de acetonitrila assegurando a continuidade de trabalhos com HPLC (LANÇAS, 2010).

LANÇAS (2010) apresenta em seu trabalho, dez maneiras de minimizar o uso da ACN em HPLC: (i) diminuição no diâmetro interno da coluna: pode levar a economizar mais de 90% do uso de ACN; (ii) diminuição no comprimento da coluna; (iii) diminuição do tamanho das partículas da fase estacionária; (iv) diminuição do tamanho das partículas da fase estacionária; (v) eliminação de ACN como eluente; (vi) uso de fluidos no estado supercrítico; (vii) reciclagem do solvente; (viii) aumento da temperatura em HPLC: requer bastante pesquisa ainda; (ix) programação de temperatura e (x) mudando características das fases estacionárias. A adoção dessas medidas contribuiria para diminuição e/ou eliminação de ACN.

Vários trabalhos vêm sendo publicados nos últimos anos, visando substituir os atuais solventes utilizados em HPLC por solventes considerados mais verdes, destacando-se trabalhos: (i) obtenção de solventes de novas fontes (GUPTA; WILSON; VADLANI, 2016); (ii) uso de novos solventes (JÇDRKIEWICZ et al., 2016); (iii) aplicação de novos processos de obtenção de solventes (TARASOVA et al., 2014).

21 CONCLUSÕES

O método QuEChERS possibilitou um avanço considerável na melhoria do preparo de amostra tanto em termos de tempo e complexidade, quanto a economia com diferentes custos. Já o aperfeiçoamento e o aprimoramento das técnicas analíticas possibilitam a detecção e quantificação de resíduos de substâncias em diferentes matrizes, indicando a necessidade para a regulação de novas legislações de contaminantes presentes em todo o ambiente.

Portanto, podemos inferir que tanto o método QuEChERS quanto o aperfeiçoamento da cromatografia líquida e gasosa vem colaborando para reduzir o tempo de preparo e análise; os custos com energia, reagentes e quantidade de resíduos gerados e a substituição de solventes por outros mais seguros e ecologicamente mais corretos. Tais medidas vão ao encontro dos doze princípios norteadores da química verde.

REFERÊNCIAS

AN, J. et al. Development and investigation of a QuEChERS-based method for determination of phthalate metabolites in hum milk. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**, v. 181, p. 113092, 2020.

ANASTASSIADES, M. et al. Fast and easy multiresidue method employing acetonitrile extraction/partition in and “dispersive solid-phase extraction” for the determination of pesticide residues in produce. **Journal of AOAC International**, v.86, p.412-431, 2003.

ARAGÃO, N. M.; VELOSO, M. C. da C.; ANDRADE, J. B. de. Validação de métodos cromatográficos de análise – um experimento de fácil aplicação utilizando cromatografia de alta eficiência (CLAE) e os princípios da “Química Verde” na determinação de metilxantina em bebidas. **Química Nova**, vol. 32, n. 9, p. 2476-2481, 2009.

ARDALANI, H. et al. Dietary quercetin impacts the concentration of pesticides in honey bees. **Chemosphere**, v. 262, p. 127848, 2021.

ARMENTA, S.; LA GUARDIA, M. Green chromatography for the analysis of foods of animal origin. **Trends in Analytical Chemistry**, v.80, p.517-530, 2016.

BARBIERI, M. V. et al. Analysis of 52 pesticides in fresh fish muscle by QuEChERS extraction followed by LC-MS/MS determination. **Science of the Total Environment**, v. 633, p. 958-967, 2019.

BELTRAN, E. et al. Determination of patulin in apple and derived products by UHPLC-MS/MS. Study of matrix effects with atmospheric pressure ionization sources. **Food Chemistry**, v. 142, . 400-407, 2014.

CASTRO, O.; POCURULL, E.; BORULL, F. Determination of organophosphate Ester flame retardants and plasticisers in fish samples by QuEChERS followed by gás chromatography-tandem massa spectrometry. Exposure and risk assessment through fish consumption. **Journal of Chromatography A**, v. 1626, p. 461356, 2020.

CHENG, Z. et al. Simultaneous determination of organophosphorus pesticides in fruits and vegetables using atmospheric pressure gas chromatography quadrupole-time-of-flight mass spectrometry. **Food Chemistry**, v. 231, p. 365-373, 2017.

CHENG, S. C. et al. Fast screening of trace multiresidue pesticides on fruit and vegetable surfaces using ambient ionization tandem mass spectrometry. **Analytica Chimica Acta**, v. 1102, p. 63-71, 2020.

COLLINS, C. H.; BRAGA, G. L.; BONATO, P.S. **Fundamentos de cromatografia**. Campinas: Editora da UNICAMP, 452p., 2006.

ERLEN, Y. C. et al. Metal-exchanged magnetic β -zeolites: Valorization of lignocellulosic biomass-derived compounds to platform chemicals. **Green Chemistry**, v.19, p.3856-3868, 2017.

FENG, C. et al. Comprehensive strategy for analysis of pesticide multi-residues in food by GC-MS/MS and UPLC-Q-Orbitrap. **Food Chemistry**, v. 320, p. 126576, 2020.

GALUSZKA, A.; MIGASZEWSKI, Z. NAMIES'NIK, J. The 12 principles of green analytical chemistry and the significance mnemonic of green analytical practices, **Trends Analytical Chemistry**, v. 50, p.78–84, 2013.

GHERNAOUT, D.; GHERNAOUT, B.; NACEUR, M. W. Embo dying the chemical water treatment in the green chemistry – A review. **Desalination**, v. 271, p. 1-10, 2011.

GOMES, R. N. et al. Development of green chemistry in the Brazilian industrial scenario. **Revista Fitos**. Edição Especial, p. 80-89, 2018.

GONZÁLEZ-CURBELO, M. Á. et al. Evolution and applications of the QuEChERS method. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 71, p. 109-115, 2015.

GUPTA, J.; WILSON, B. W.; VADLANI, P. V. Evaluation of green solvents for a sustainable zein extraction from ethanol industry DDGS. **Biomass and Bioenergy**, v. 85, p.313-319, 2016.

HAN, L.; SAPOZHNIKOVA, Y. Semi-automated high-throughput method for residual analysis of 302 pesticides and environmental contaminants in catfish by fast low-pressure GC-MS/MS and UHPLC-MS/MS. **Food Chemistry**, v.319, p. 126592, 2020.

HEIJI, L. et al. A multi-residue method for determining twenty-four endocrine disrupting chemicals in vegetables and fruits using ultrasound-assisted solid-liquid extraction and continuous solid-phase extraction. **Chemosphere**, v. 263, p. 128158, 2021.

HIEMSTRA, M, K. A. Comprehensive multi residue method for the target analysis of pesticides in crops using liquid chromatography–tandem mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**, v. 3, P. 1154-1160, 2007.

HOU, X. et al. Optimization of a multi-residue method for 101 pesticides in green tea leaves using gas chromatography–tandem mass spectrometry. **Brazilian Journal of Pharmacognosy**, v. 26, p. 401-407, 2016.

HUANG, Y. et al. Determination of multi-pesticide residues in green tea with a modified QuEChES protocol coupled to HPLC-MS/MS. **Food Chemistry**, v. 255, p. 255-264, 2019.

- IQBAL, S. et al. Modified QuEChERS extraction method followed by simultaneous quantification of nine multi-class pesticides in human blood and urine by using GC-MS. **Journal of Chromatography B**, v. 1152, p. 122227, 2020.
- JARDIM, I. C. S. F.; COLLINS, C. H.; GUIMARÃES, L. F. L. **Cromatografia líquida de alta eficiência**. In: COLLINS, C. H.; BRAGA, G. L.; BONATO, P. S. Fundamentos de cromatografia. Campinas: Editora da UNICAMP, p. 273-397, 2006.
- JÇDRKIEWICZ, R. et al. Green analytical chemistry introduction to the propanols determination at no economic and analytical performance costs?. **Talanta**, v.147, p. 282-288, 2016.
- LANÇAS, F. M. Aumentando a eficiência das colunas de HPLC por meio da diminuição do diâmetro das partículas da fase estacionária: até onde? **Scientia Chromatographica**, v.3, n.1, p. 17-23, 2011.
- LANÇAS, F. M. **Cromatografia líquida moderna: HPLC/CLAE**. Campinas –SP: Átomo, 2009.
- LANÇAS, F. M. Como economizar (ou eliminar o uso de) acetonitrila em tempos de “crise”? **Scientia Chromatographica**, v.1, n.1, 10p., 2010.
- LANÇAS, F.M. **Validação de métodos cromatográficos de análise**. São Carlos: Ed. RiMa. 62 p., 2004.
- LEE, J. et al. Simultaneous analysis of 310 pesticide multiresidues using UHPLC-MS/MS in Brown Rice, Orange, and spinach. **Chemosphere**, v. 207, p. 519-526, 2018.
- LENARDÃO, J.E. *et al.* Green Chemistry – Os 12 princípios da química verde e sua inserção nas atividades de ensino e pesquisa. **Química Nova**. v. 26, p. 123-129, 2003.
- LIU, L. et al. Detection of Glyamifop residues in Rice and its environment by the QuEChERS method combined with HPLC-MS. **Microchemical Journal**, v.158, p. 105157, 2020.
- LY, T. K. et al. Determination of 400 pesticides residues in green tea leaves by UPLC-MS/MS and GC-MS/MS combined with QuEChERS extraction and mixed-mode SPE clean-up method. **Food Chemistry**, v. 326, p. 126928, 2020.
- MACEDO, A. N. de. **Desenvolvimento de métodos analíticos visando atender aos princípios de química verde na análise de resíduos de medicamentos veterinários em leite bovino**. Dissertação (Mestrado em Química Analítica e Inorgânica) – Instituto de Química – Universidade de São Paulo, São Carlos, 113p., 2012.
- MALDANER, L.; JARDIM, I. C. S. F. UHPLC – Uma abordagem atual: desenvolvimento e desafios recentes. **Scientia Chromatographica**, v.4, n. 3, p. 197-207, 2012.
- MALDANER, L.; JARDIM, I. C. S. F. O estado da arte da cromatografia líquida de ultra eficiência. **Química Nova**, v. 32, n.1, p. 214-222, 2009.
- NI, Y. et al. Analysis of four sulfonylurea herbicides in cereals using modified Quick, EASY, Cheap, Effective, Rugged, and Safe sample preparation method, coupled with liquid chromatography-tandem mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**, v. 1537, p.27-34, 2018.

OLIVEIRA, M. et al. Pharmaceuticals residues and xenobiotics contaminants: Occurrence, analytical techniques and sustainable alternatives for wastewater treatment. **Science of the Total Environment**, v. 705, p.135568, 2020.

PLOTKA, J. et al. Review: Green chromatography. **Journal of Chromatography A**, v. 1307, p. 1-20, 2013.

PRESTES, O. D.; ADAIME, M.B; ZANELLA, R. QuEChERS: possibilidades e tendências no preparo de amostra para a determinação multirresíduo de pesticidas em alimentos. **Scientia Chromatographica**, v.3, n.1, p.51-64, 2011.

RODRIGUES, G. D. SILVA, L. H. M.; SILVA M. C. H. Alternativas verdes para o preparo de amostra e determinação de poluentes fenólicos em água. **Química Nova**, v. 33, n. 6, p.1370-1378, 2010.

SATHISHKUMAR, P. et al. Occurrence, interactive effects and ecological risk of diclofenac in environmental compartments and biota – a review. **Science of the Total Environment**, v.698, p. 134057, 2020.

SERRANO, M. C. D.; RUVALCABA, R. M. Química Verde: Um tema e presente y futuro para la educación de la química. **Educacion Química**, v.24, n.1, p. 94-95, 2013.

SONG, L. et al. Dissipation of sixteen pesticide residues from various applications of commercial formulations on strawberry and their risk assessment under greenhouse conditions. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 188, p. 109842, 2020.

SOUSA, P. G. Conceitos e adoção da Química Verde: uma revisão bibliográfica. **Revista Gestão & Sustentabilidade Ambiental**, v.8, n.1, p. 248-264, 2019.

TARASOVA, N. P. et al. The development of Green Chemistry in Russia as a tool improve the competitiveness of chemical products [na opinion poll]. **Journal of Cleaner Production**, v. 83, p.491-496, 2014.

VELA-SORIA, F. et al. QuEChERS and ultra-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry method for the determination of parabens and ultraviolet filters in human milk samples. **Journal of Chromatography A**, v. 1546, p. 1-9, 2018.

VENKATACHALAPATHY, R. et al. Assessing the effect of chitosan on pesticide removal in grape juice during clarification by gas chromatography with tandem mass spectrometry. **Process Biochemistry**, v. 94, p. 305-312, 2020.

VIEIRA, W. T. et al. Endocrine-disrupting compounds: occurrence, detection methods, effects, and promising treatment pathways – a critical review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, 2020.

XU, X. et al. Development of a modified QuEChERS method based on magnetic multiwalled carbon nanotubes for the simultaneous determination of veterinary drugs, pesticides and mycotoxins in eggs by UPLC-MS/MS. **Food Chemistry**, v. 276, p. 419-426, 2019.

WENG, R. et al. Multiresidue analysis of 126 pesticides in chicken muscle by ultra-high-performance liquid chromatography coupled to quadrupole time-of-flight mass spectrometry. **Food Chemistry**, v. 309, p.125503, 2020.

ZHANG, Y. et al. Antibiotics residues in honey: A review on analytical methods by liquid chromatography tandem mass spectrometry. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 110, p. 344-356, 2019.

BIOACESSIBILIDADE DE ELEMENTOS TRAÇOS ESSENCIAIS E POTENCIALMENTE TÓXICOS

Data de submissão: 23/12/2020

Wagna Piler Carvalho dos Santos

Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnológica da Bahia - IFBA, Campus Salvador, Departamento de Química Salvador – Bahia
<http://lattes.cnpq.br/7745470765033035>

Rita Maria Weste Nano

Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnológica da Bahia - IFBA, Campus Salvador, Departamento de Química Salvador – Bahia
<http://lattes.cnpq.br/3662325407439075>

Daniele Cristina Muniz Batista dos Santos

Instituto de Química, Universidade da Bahia Salvador – Bahia
<http://lattes.cnpq.br/3013320490776724>

RESUMO: O capítulo discute conceitos e definições sobre bioacessibilidade e biodisponibilidade de nutrientes e não nutrientes em alimentos e apresenta um estudo experimental sobre o efeito do tratamento térmico sobre as concentrações de elementos traços essenciais e potencialmente tóxicos em grão de leguminosas. São apresentados os resultados em termos das concentrações de elementos essenciais (Se, Mo e Ni,) e potencialmente tóxicos (As, Ba, Cd, Sn e Pb) e os efeitos de três tipos de tratamentos térmicos sobre essas concentrações.

PALAVRAS-CHAVE: Biodisponibilidade,

minerais, contaminantes inorgânicos leguminosas.

BIOACCESSIBILITY OF ESSENTIAL AND POTENTIALLY TOXIC TRACE ELEMENTS

ABSTRACT: The chapter discusses concepts and definitions about bioaccessibility and bioavailability of nutrients and non-nutrients in food and presents an experimental study on the effect of heat treatment on the concentrations of essential and potentially toxic trace elements in legumes. The results are presented in terms of the concentrations of essential (Se, Mo and Ni,) and potentially toxic (As, Ba, Cd, Sn and Pb) elements and the effects of three types of heat treatments on these concentrations.

KEYWORDS: Bioavailability, minerals, inorganic contaminants, legumes.

1 | INTRODUÇÃO

O valor nutricional de um alimento e a toxicidade de possíveis contaminantes presentes são conhecidos mediante estudos sobre a biodisponibilidade destes nutrientes e/ou tóxicos está disponível para os processos metabólicos. Para que uma espécie química, nutriente, bioativo se torne biodisponível é necessário que primeiro esteja bioacessível, i.e. esteja acessível à absorção pelo organismo a partir da ingestão (COZZOLINO e COLLI, 2009).

Este capítulo visa explorar de forma clara conceitos, definições, fatores que afetam a biodisponibilidade de nutrientes, bioativos e

tóxicos. Também é apresentado um estudo experimental aplicado à um importante grupo de vegetais, as leguminosas, no qual explora os efeitos do processamento térmico sobre a bioacessibilidade de elementos traços essenciais e potencialmente tóxicos.

2 | BIOACESSIBILIDADE E BIODISPONIBILIDADE

A concentração de um nutriente em um alimento não é um indicador confiável para avaliar um alimento sob o ponto de vista nutricional. Como consequência, os termos bioacessibilidade ou biodisponibilidade de um nutriente foram propostos pela comunidade científica (FENNEMA et al., 2010). A seguir serão apresentados conceitos, definições, fatores que afetam a biodisponibilidade de nutrientes, bioativos e tóxicos.

2.1 Conceitos e Definições

Os termos bioacessibilidade e biodisponibilidade são entendidos e conceituados a depender da área do conhecimento no qual são aplicados, ou seja, tem caráter multidisciplinares. Os domínios nos quais são mais recorrentes são a Nutrição, a Química e a Farmacologia. Sob o ponto de vista químico, a biodisponibilidade reflete o potencial de uma substância entrar em contato com um organismo vivo e depois interagir com ele. Desta forma, uma espécie química presa no interior de uma partícula insolúvel não é bioacessível; espécies químicas na superfície de uma partícula podem estar acessíveis e biodisponíveis e espécies ligadas à superfície podem não ser acessíveis a organismos que exigem que as substâncias estejam em solução (NORDBERG et al., 2010). Para a Farmacologia, o fenômeno de absorção compreende a passagem do fármaco através das membranas biológicas desde o local da administração até os líquidos de distribuição do organismo. A dissolução da matriz é condição para a absorção. A taxa do componente ativo ou fração ativa que é absorvido a partir do medicamento e fica disponível no local de ação (DeLUCIA, 2014).

Em 1984, O'Dell já se referia à biodisponibilidade como a proporção do nutriente nos alimentos que é absorvida e utilizada nos processos de transporte, assimilação e conversão à forma biologicamente ativa. Para Ruby et al., 1990, a bioacessibilidade é a parcela dos nutrientes que se torna acessível à absorção pelo organismo nas condições do trato gastrointestinal. Em 1997, por ocasião da Conferência Internacional de Biodisponibilidade, o termo biodisponibilidade passou a referir-se à fração de qualquer nutriente ingerido com potencial para suprir demandas fisiológicas em tecidos alvos. Em 2001, o conceito incorporou três aspectos: bioconversão, bioeficácia e bioeficiência (COZZOLINO, 2010).

2.2 Fatores que afetam a biodisponibilidade

As taxas de utilização do nutriente absorvido e as taxas de trocas e excreção, as quais podem variar consideravelmente em função de fatores: (i) intrínsecos, ou seja,

mecanismos de absorção e processos metabólicos e mútuas interações; (ii) extrínsecos, tais como solubilidade, dimensão de moléculas, efeitos químicos sinérgicos ou antagonistas (COZZOLINO, 2010). Com respeito aos minerais, muitos fatores promotores e inibidores atuam sobre sua biodisponibilidade, tais como: forma química do mineral no alimento; ligantes dos alimentos; atividade redox em componentes do alimento; interações entre os minerais e o estado fisiológico do indivíduo, ou seja, estado nutricional, patologias etc (FENNEMA, 2010).

Em geral, os elementos formam íons hidratados prontamente em solução aquosa e são acessíveis às células vivas através deste meio. Os elementos que formam precipitados insolúveis na água podem não ser acessíveis, exceto para os organismos que podem solubilizá-los após a fagocitose ou alguma atividade semelhante (NORDBERG et al., 2010). Alguns nutrientes não necessitam ser digeridos para serem absorvidos e outros, mesmo hidrolisados não podem ser absorvidos (COZZOLINO, 2010). O ferro p. ex. pode encontrar-se fortemente ligado na estrutura do quelato absorvido, não havendo liberação do íon metálico às células e incorporação pelas proteínas (FENNEMA, 2010).

A biodisponibilidade de um composto orgânico é frequentemente determinada: por sua presença em solução, meio aquoso circundante, hidrofobicidade (lipofilicidade). Para orgânicos ionizáveis, a hidrofobicidade depende do pH. Por exemplo, em pH ácido os ácidos orgânicos tornam-se não ionizados e, portanto, mais hidrofóbicos (NORDBERG et al., 2010). Por outro lado, a alteração da especiação devido ao tratamento térmico deve-se ao fato deste processo ser capaz de provocar: efeitos de separação, fracionamento de minerais, destruição de inibidores, formação de complexos com íons metálicos, desnaturação de enzimas que degradam inibidores, ou ainda, geração de compostos insolúveis por oxidação e precipitação (WATZKE, 1998).

2.3 Como determinar a biodisponibilidade

Os métodos empregados para estimar a biodisponibilidade de elementos contam com diversas abordagens (NAYAK e NAIR, 2003). Os tipos de método empregados para avaliar a biodisponibilidade são: a) métodos *in vitro*, b) métodos *in vivo*; c) simulação de todos os compartimentos do sistema digestivo ou de parte deles; d) método de balanço químico (ingestão e excreção de nutrientes); e) método de depleção e repleção (concentração do elemento nos tecidos e fluídos biológicos e/ou compostos dependentes do elemento); e) Método com uso de isótopos radioativos e estáveis (traçadores biológicos; melhor modelo do homem é o homem) (COZZOLINO, 2010). Na Tabela 1 é apresentado um comparativo de métodos e procedimentos utilizados para diferentes matrizes e aplicados a elementos traços essenciais e tóxicos.

Análito	Amostra matriz/ Tipo de ensaio	Técnica analítica	Simulação do fluido digestivo	Referência
As	Solos/ <i>In vitro</i>	ICP OES ou ICP-MS	NaCl, ácidos orgânicos e enzimas	(TANG et al., 2007)
As(III)	Solos/ <i>In vitro</i>	ICP	30g/L de glicina 0,4 mol/L, pH 1,5 (ajustado com HNO ₃)	(KYUYANG et al., 2005)
Se	Levedura/ <i>In vitro</i>	ICP-MS	Pepsina, amilase e pancreatina, sódio, ácido clorídrico, 37% de bicarbonato (v/v), cloreto de sódio e sulfato de sódio	(REYES et al., 2006)
Zn, Fe	Cereais e leguminosas/ <i>In vitro</i>	EAA	Pepsina, pancreatina e extrato de bile e fitase.	(HEMALATHA et al., 2007)
Pb	Solos/ <i>In vitro</i>	ICP-MS	Solução de glicina 0,4 mol/L em pH 1,5 com HCl	(LAMB et al., 2009)
As	Solos/ <i>In vitro</i>	ICP-MS	Solução gástrica: 0,15 mol/L de NaCl e 1% (v/v) de pepsina <i>Solução intestinal:</i> solução saturada de NaHCO ₃ , 0,49g de extrato de bile e 0,049 g de pancreatina.	(GIROUARD & ZAGURY, 2009)
Cr, Cd, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Pb and Zn)	Vegetais cultivados em solo contaminado/ <i>In vitro</i>	ICP-MS	Solução gástrica: 1,25 g de pepsina, 0,5 g de malato de sódio, 0,5 g de citrato de sódio, 420 mL de ácido láctico e 500 mL de ácido acético em 1 L de água deionizada <i>Solução intestinal:</i> 52,5 mg de sais de bile e 15mg de pancreatina	INTAWONGSE & DEAN, 2008)
Cd	Alface/ <i>In vitro</i>	ICP-AM	25 mL de solução gástrica contendo 1% (v/v) de pepsina suína em 0,15 mol/L de NaCl	WAISBERG et al., 2004
Al, Ba, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Sn, Sb, Ti e Zn	Tintas de embarcações/ <i>In vitro</i>	ICP-OES	<i>Solução Gástrica:</i> 1,25 g de pepsina, 0,5 g de citrato de sódio, 0,5 g de malato de sódio, 420 mL de ácido láctico e 500 mL de ácido acético a um frasco de polietileno de 1,5L e dissolvendo o conteúdo em 1L de MQW , pH 2,5. <i>Solução intestinal:</i> solução de bicarbonato de sódio saturada a pH 7,0 e alterado com 175 mg de sais biliares e 50 mg de pancreatina	(TURNER & RADFORD, 2010)
Se, Mn, Cu, Zn, Fe e Mo	Rabanete/ <i>In vivo</i>	ICP-MS	Sais biliares e enzimas (pepsina pancreatina, amilase), HCl, ácido cítrico, metanol, com pH ajustado para 5 com hidróxido de amônio. Digestão das amostras em micro-ondas usando 14 mol/L de ácido nítrico e peróxido de hidrogênio 30%	(PEDRERO et al., 2006)
Se, Hg	Peixes/ <i>In vitro</i>	AFS e ICP-MS	75 mL de suco gástrico (pepsina e NaCl), 50 mL de suco intestinal (pancreatina, NaCl, amilase e sais biliares)	(CABAÑERO et al., 2004)
Sb	Solo/ <i>In vitro</i>	ICP OES	<i>Saliva:</i> 10 mL de KCl (89,6 g/L), 10 mL de KSCN 20 g/L, 10mL de NaH ₂ PO ₄ (88,8 g/L), 1,7 mL de NaCl (175,3 g/L), 1,8 mL de NaOH (40g /L), 8 mL de uréia (25 g/L), 145 mg de amilase, 15 mg de ácido úrico e 50 mg de mucina. <i>Solução Gastrica:</i> 15,7 mL de NaCl (175,3 g/L), 3,0 mL de NaH ₂ PO ₄ (88,8 g/L), 9,2 mL de KCl (89,6 g/L), 18 mL de CaCl ₂ .2H ₂ O (22,2 g/L), 10 mL de NH ₄ Cl (30,6 g/L), 8,3 mL de HCl (37%), 65 g de glicose (10 mL/L), 10 g de ácido glucurônico (2mL/L), 3,4g de uréia (25 mL/L) 10 g de cloridrato de glucosamina (33 mL/L), 1 g de albumina bovina, 1 g de pepsina e 3 g de mucina. <i>Solução Intestinal:</i> 40 mL de NaCl (175,3 g /L), 40 mL de NaHCO ₃ (84,7 g/L), 10mL de KH ₂ PO ₄ (8 g/L), 6,3 mL de KCl (89,6 g/L), 10mL de MgCl ₂ (5 g/L), 180 mL de HCl (37%), 1,25 g de uréia (4 mL/L), 9g de CaCl ₂ .2H ₂ O (22,2 mL /L), 1 g de albumina bovina, 3 g de pancreatina e 0,5 g de lipase.	(DENYS et al., 2008)
As(V)	Solos/ <i>In vivo</i>	ICP-MS	Uso de NaOH para elevar o pH. Modificação adicional foi a remoção da pepsina, sais biliares, e pancreatina	(BEAK et al., 2006)

Tabela 1. Comparação de procedimentos analíticos visando estimar a biodisponibilidade de elementos traço em diferentes matrizes.

Além disso, esses métodos podem envolver medidas em batelada (estáticos) ou em fluxo (dinâmicos), bem como medidas *in situ*. Os métodos para determinar a biodisponibilidade empregando células, a exemplo das Células Caco-2, tem se mostrado uma alternativa promissora para os métodos *in vitro* (DUEIK e BOUCHON, 2016). A efetividade do processo de absorção implica na disponibilidade do nutriente no lúmen intestinal para absorção, absorção (retenção) no corpo, e utilização pelo corpo. As etapas do processo no sistema digestório são representadas por: a) liberação – torna uma espécie química disponível para absorção, liberação da matriz do alimento; b) absorção – movimento da espécie química do lúmen digestivo para a circulação sanguínea; c) distribuição – difusão ou transferência do espaço intravascular para o extravascular; d) metabolização – conversão ou transformação química em formas mais eletrofílicas, mais suscetíveis à excreção; e) excreção – composto não modificados ou seus metabólitos pelas vias renais, biliar ou pulmonar (COZZOLINO, 2010; SILVERTHORN, 2017). Em suma, a primeira premissa ao se pensar nos meios (métodos, técnicas e procedimentos) para se obter informações sobre biodisponibilidade de nutrientes, bioativos e espécies químicas no alimento trata-se de um estudo multifatorial.

Os testes *in vivo* fazem uso de cobaias (coelhos, ratos, porcos e macacos). A fração biodisponível dos nutrientes é determinada pelas análises das unhas, pelos e sangue do animal após a administração da dieta de interesse. Esses testes necessitam de profissionais especializados e infraestrutura específica para a sua realização, além de possuírem tempos de execução e custos elevados (BOSSO e ENZWEILLER, 2008; OOMEN et al., 2002).

Os testes *in vitro* podem ser atrativos devido a maior velocidade analítica e baixo custo. Estes testes se fundamentam na extração seletiva ou simulam a fisiologia do trato gastrointestinal e podem ser classificados em duas categorias, estáticos e dinâmicos e não incluem os micro-organismos presentes no trato digestivo, nem consideram os mecanismos de adsorção que ocorrem preferencialmente no epitélio duodenal (BOSSO e ENZWEILLER, 2007).

A maioria dos trabalhos utiliza a simulação gástrica com ensaios de extração simples. Além disso, poucos trabalhos realizaram algum tipo de comparação dos resultados utilizando o método *in vivo* como referência. As possíveis explicações para este fato são: custo elevado do método *in vivo*; elevado tempo de análise; complexidade dos ensaios; implicações éticas; etc (TOKAHOGLU et al., 2014). Esses aspectos dificultam a realização dos experimentos, tornando mais atrativo os testes *in vitro*, os quais se baseiam na extração seletiva ou simulam a fisiologia do trato gastrointestinal. Muitos métodos *in vitro* são empregados para estimar a bioacessibilidade de nutrientes e não-nutrientes. O mais simples destes é o método estático de extração (SBET, do inglês *Simple Bioaccessibility Extraction*), proposto pelo Consórcio para Pesquisas em Solubilidade e Biodisponibilidade (SBRC). A extração que simulam processos fisiológicos em três compartimentos do sistema digestório humano (boca, estômago e intestino) conhecido pela sigla PBET (do inglês,

Physiologically Based Extraction Test) (RUBY et al., 1996). Esses testes não incluem os micro-organismos presentes no trato digestivo e nem consideram os mecanismos de adsorção que ocorrem preferencialmente no epitélio duodenal (BOSSO e ENZWEILLER, 2008). Também mais recentemente o método *in vitro* preconizado pelo Grupo de Pesquisa Unificado Europeu (BARGE) é utilizado para estimar a bioacessibilidade de elementos traços (TOKAHOGLU et al., 2014).

3 I ESTUDO APLICADO A ELEMENTOS TRAÇOS ESSENCIAIS E POTENCIALMENTE TÓXICOS EM LEGUMINOSAS

As leguminosas são fontes de elementos essenciais, particularmente de K, P, Ca, Cu, Fe e Zn (IQBAL et al., 2006). De um modo geral, fornecem as quantidades suficientes de Fe, Ca e P requeridas numa dieta humana. Não obstante, é necessário mencionar a possível presença de contaminantes inorgânicos nos vegetais, que mesmo sendo, em geral, inferior aos alimentos de origem animal, deve ser igualmente investigada, pois constitui um risco eminente à manutenção da saúde (KAHLON, 2005).

Nessa seção é apresentado um estudo experimental nos quais foi avaliado a influência do tratamento térmico sobre as concentrações de elementos essenciais (Se, Mo e Ni,) e potencialmente tóxicos (As, Ba, Cd, Sn e Pb) existentes em quantidades traço nas leguminosas *Vigna unguiculata* L. Walp (caupi), *Cajanus cajan* L (guandu) e *Lablab purpureus* L. Sweet (mangalô).

3.1 Métodos e Procedimentos

A seguir são descritos sucintamente os métodos, técnicas e procedimentos utilizados para a determinação dos analitos nos grãos das espécies de leguminosas e o efeito do processamento térmico.

3.1.1 Obtenção e preparo das amostras

As amostras de caupi e guandu foram adquiridas no município de Ipirá, micro-região de Feira de Santana. As amostras de mangalô foram obtidas na cidade de Santo Amaro, região metropolitana de Salvador. Os grãos das leguminosas, foram selecionados, lavados, escorridos, separados em porções de 100g e acondicionados em embalagens plásticas sob refrigeração (8-10 °C). Os tratamentos térmicos empregados foram: cocção em micro-ondas, cocção em estufa e cocção em panela de pressão. As condições experimentais foram definidas de forma a simular o preparo doméstico do alimento, respeitando as diferentes características das espécies vegetais. Foram fixados dois níveis para a variável tempo de cozimento: estufa por 20 min (E20) e 40 min (E40), pressão de 15 p.s.i. por 3 min (P3) e 6 min (P6) e micro-ondas por 6 min (M6) e 12 min (M12). Os resultados foram comparados com os teores dos analitos em amostras não processadas (NP). Os

ensaios foram realizados em triplicata. Para a conservação das amostras procedeu-se a secagem em estufa de circulação de ar forçada a 60 °C. Posteriormente, as amostras foram moídas em processador doméstico, estocadas em frascos descontaminados e mantidas a temperatura ambiente.

3.1.2 Reagentes e soluções

Para a decomposição ácida das amostras analisadas utilizou-se as substâncias: ácido nítrico (HNO₃), 65% m/m e peróxido de hidrogênio (H₂O₂), 30% v/v. Na descontaminação das vidrarias e materiais em geral foi utilizada submersão em banho de ácido nítrico a 10% por no mínimo 24 horas e enxague com água ultra pura MiliQ (Millipore com resistividade de 18,2 MΩ.cm⁻¹).

3.1.3 Procedimento de Digestão ácida e determinação dos analitos

As amostras foram digeridas em bloco digestor (Tecnal, São Paulo) utilizando 5,0 mL de HNO 65% m/m para 500 mg da farinha da leguminosa. Em seguida, cada tubo foi sucessivamente acoplado a um dedo frio para promover refluxo dos vapores evitando perdas por evaporação. A temperatura do digestor foi elevada gradualmente, até atingir 150 °C, permanecendo por 30 min. Quando esta última temperatura foi atingida, procedeu-se a adição lenta de H₂O₂ 30% v/v em porções de 1,0 mL. Ao fim de 15 min, 10,0 mL de peróxido foram inseridas em cada tubo (NANO et al., 2009). Posteriormente, mantiveram-se os tubos no bloco digestor por mais 15 min a 150 °C, o que totalizou 1 h e 30 min de digestão. O digerido foi filtrado para balões volumétricos de 25,00 mL e o volume completado com água ultrapura. Os teores dos elementos traço das soluções foram determinados no ICP-MS Thermo X Series II nas seguintes condições: potência incidente (1350 W); fluxos argônio nebulizador, plasma e auxiliar (0,87, 13,0 e 0,70 L min⁻¹, respectivamente); modo de análise *peak jump*; *sweeps* (100); *dwell time* (10 ms); fluxo gás CCT (6,5 mL min⁻¹).

3.2 Resultados e discussão

Os resultados foram analisados empregando-se a análise de variância, ao nível de 95% de confiança, em termos das concentrações dos analitos. O mungo foi o feijão que apresentou as maiores concentrações de níquel. As amostras não processadas termicamente (NP) desta leguminosa, apresentaram maior concentração de Ni que nas amostras processadas, com exceção das amostras submetidas à cocção em panela de pressão (P3 e P6). A Figura 1a apresenta a comparação dos teores de Ni nas amostras investigadas. As amostras de caupi e guandu apresentaram comportamento similar aos das amostras de mangalô. Quanto ao tempo de cocção verifica-se que não houve, em nenhuma das espécies de feijão, variação significativa das concentrações de Ni.

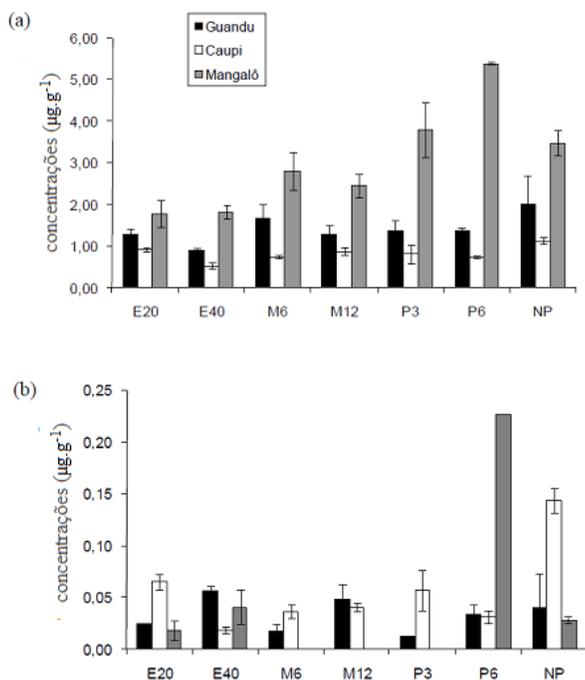


Figura 1 - Concentrações de níquel (a) e arsênio (b) nas amostras de caupi, guandu e mangaló.

As amostras NP de caupi apresentaram maiores concentrações de As. Nas amostras de guandu, é possível afirmar que não houve diferença significativa ($P > 0,05$) das concentrações de arsênio entre as amostras não processadas (NP) e as processadas termicamente. Neste feijão observa-se maior alteração da concentração com o tempo de cocção, sendo possível perceber que com o aumento deste tempo, há uma ligeira elevação do teor deste elemento potencialmente tóxico. O feijão que apresentou as maiores concentrações de selênio foi o caupi (Figura 2a).

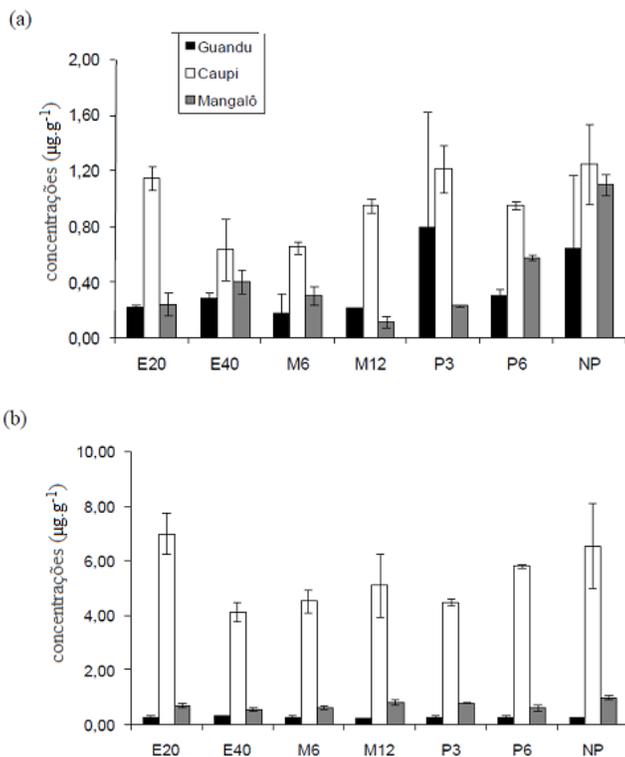


Figura 2 - Concentrações de selênio (a) e molibdênio (b) nas amostras de caupi, guandu e mangalô.

Quanto ao arsênio, verificou-se expressiva diferença na concentração deste elemento nas amostras de mangalô processadas e não processadas termicamente (NP). A Figura 1b apresenta a comparação dos teores de As nas amostras estudadas. As amostras de mangalô, processadas em panela de pressão por 6 min. (P6), apresentaram um teor relativamente superior ao verificado nas amostras processadas no micro-ondas (M6 e M12) e na estufa (E20 e E40). Este valor também foi maior que o das amostras que não foram tratadas termicamente.

As amostras NP de caupi apresentaram maiores concentrações de As. Nas amostras de guandu, é possível afirmar que não houve diferença significativa ($P > 0,05$) das concentrações de arsênio entre as amostras não processadas (NP) e as processadas termicamente. Neste feijão observa-se maior alteração da concentração com o tempo de cocção, sendo possível perceber que com o aumento deste tempo, há uma ligeira elevação do teor deste elemento potencialmente tóxico. O feijão que apresentou as maiores concentrações de selênio foi o caupi (Figura 2a).

As amostras de mangalô não processadas (NP) apresentaram um maior

concentração de Se. Comportamento semelhante observa-se nas amostras de guandu e caupi. O caupi foi o feijão que apresentou as maiores concentrações de molibdênio (Figura 2b). O teor deste elemento, no geral, foi maior nas amostras NP do feijão caupi. Quanto aos diferentes tempos de cocção, é possível observar que para o caupi, na medida em que o tempo do aquecimento elevou-se, a concentração de Mo aumentou. Além disso, não foram observadas, nas outras espécies, significativas variações ($p>0,05$) dos teores de Mo entre as amostras processadas e não processadas termicamente.

De acordo com a Figura 3a, em geral, as amostras de caupi que apresentaram as maiores concentrações de cádmio foram as NP. Quanto ao tempo do aquecimento, é possível perceber que na maioria das amostras processadas deste feijão, com exceção do processamento em micro-ondas (M6 e M12), com o aumento do tempo, houve uma redução do teor de cádmio

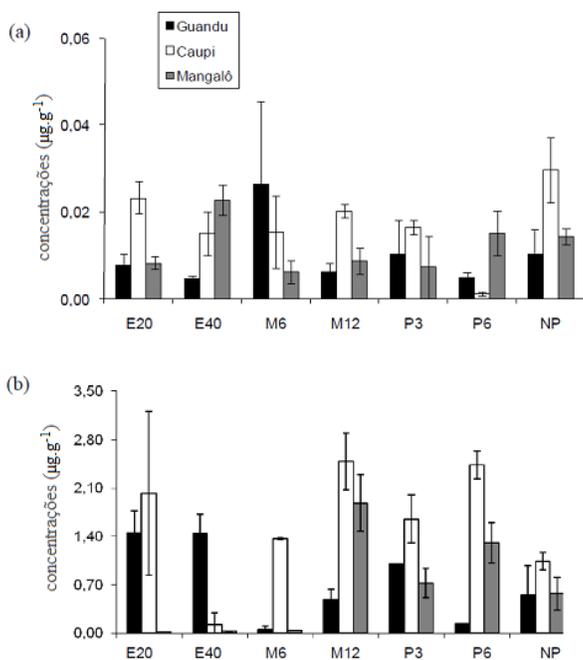


Figura 3 - Concentrações de cádmio (a) e de estanho (b) nas amostras de caupi, guandu e mangalô.

Nas amostras de guandu não houve diferença ($p>0,05$) entre as concentrações de Cd nas amostras NP e processadas termicamente, exceto quanto às amostras processadas em micro-ondas por 6 min (M6). Nestas amostras foram obtidas as maiores concentrações de cádmio em relação aos teores existentes nas outras amostras. Quanto ao tempo de cocção, verificou-se que predominantemente havia redução do teor de Cd

com o aumento do tempo. Comportamento semelhante foi constatado para mangalô, sendo a maior concentração de Cd na amostra processada em estufa com duração de 40 min (E40). Quanto ao tempo, em todos os tipos de processamentos, maior concentração de Cd foi obtida para maiores tempos de cocção. As maiores concentrações de Sn (Figura 3b) foram verificadas no caupi. Com exceção das amostras processadas em estufa por 40min. (E40), as amostras processadas do caupi apresentaram os mais elevados teores de Sn. Quanto ao tempo de aquecimento, pode-se observar que, em geral, maior tempo resultou na elevação do teor de Sn. O mangalô apresentou teores relativamente baixos de estanho nas amostras E20, E40 e M6. O guandu apresentou maiores teores de estanho para as amostras processadas termicamente. Quanto ao tempo de aquecimento, nos processados em estufa do guandu não se verificou variações significativas ($p>0,05$) das concentrações de estanho. Nas amostras processadas em micro-ondas, com o aumento do tempo houve elevação da concentração e o contrário foi verificado nos processados em panela de pressão.

O feijão que apresentou as maiores concentrações de bário foi o guandu (Figura 4a). As amostras de guandu não apresentaram variações ($p>0,05$) de concentrações de bário. Já para o caupi, em geral, os maiores teores de bário foram observados nas amostras não processadas. Com relação às variações relativas às distintas formas e durações de aquecimento, nessa espécie de feijão, em geral, não foram significativas ($p>0,05$). Comportamento análogo ao do guandu foi observado para o mangalô. A Figura 4b apresenta a comparação das concentrações de Hg nas amostras estudadas. As amostras do guandu processadas termicamente apresentaram, em geral, menores concentrações deste elemento potencialmente tóxico que as amostras não tratadas termicamente. Nas amostras desta leguminosa também é possível perceber que, em geral, com o aumento do tempo de cocção houve um aumento da concentração de mercúrio. Nas amostras de mangalô é possível detectar que os maiores teores de Hg estão presentes nas amostras NP, com exceção das amostras tratadas em micro-ondas por 12 min (M12) e em panela de pressão por 3 min (P3). Comportamento antagônico foi observado nas amostras de caupi. Quanto ao tempo de cocção nas amostras de mangalô e caupi, é possível constatar que, com o aumento do tempo de cocção houve um aumento da concentração de mercúrio.

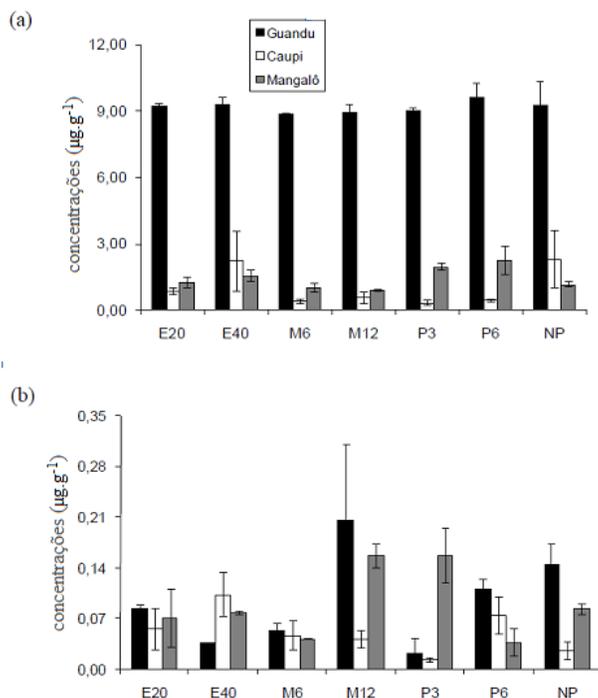


Figura 4 - Concentrações de bário (a) e de mercúrio (b) nas amostras de caupi, guandu e mangalô.

A Figura 4b apresenta a comparação das concentrações de Hg nas amostras estudadas. As amostras do guandu processadas termicamente apresentaram, em geral, menores concentrações deste elemento potencialmente tóxico que as amostras não tratadas termicamente. Nas amostras desta leguminosa também é possível perceber que, em geral, com o aumento do tempo de cocção houve um aumento da concentração de mercúrio. Nas amostras de mangalô é possível detectar que os maiores teores de Hg estão presentes nas amostras NP, com exceção das amostras tratadas em micro-ondas por 12 min (M12) e em panela de pressão por 3 min (P3). Comportamento antagônico foi observado nas amostras de caupi. Quanto ao tempo de cocção nas amostras de mangalô e caupi, é possível constatar que, com o aumento do tempo de cocção houve um aumento da concentração de mercúrio.

3.3 Conclusão

Com a análise dos resultados é possível observar que há variação das concentrações conforme o fato das amostras estarem ou não processadas termicamente e de acordo com a duração da cocção. Este fato foi observado porque o tratamento térmico pode influenciar na forma, isto é, na especiação com a qual a espécie química se apresenta no

alimento. A partir dessa influência o processamento térmico pode alterar a mobilidade e a solubilidade dos elementos nas condições do trato gastrointestinal, interferindo, portanto na bioacessibilidade.

A capacidade de alteração da especiação dos elementos também justifica as observações relativas às variações das concentrações dos analitos conforme a duração do aquecimento tenha sido maior ou menor. Com a elevação do tempo de aquecimento, maior é o fornecimento de energia e, portanto, mais propenso é a mudança de especiação. Na maioria das amostras foi verificado que quanto maior foi o tempo do processamento térmico, em geral, maior foram as concentrações dos analitos nas amostras de leguminosas.

Conclui-se que o processamento térmico pode afetar as concentrações dos elementos investigados nas amostras das espécies vegetais estudadas. Este fato decorre da capacidade do aquecimento alterar a especiação dos elementos químicos. Com a alteração da especiação pode haver modificação da mobilidade e solubilidade da espécie química nas condições do trato gastrointestinal, o que altera a bioacessibilidade. Pode-se concluir que o processo de cozimento doméstico pode influenciar no potencial nutricional e toxicológico das matrizes alimentares investigadas.

4 | CONSIDERAÇÕES FINAIS

Portanto, o conhecimento do teor total das espécies química investigadas não é o suficiente para avaliação do potencial nutricional e toxicológico dos componentes presentes numa matriz alimentar. Esta avaliação seria estimada através da determinação da biodisponibilidade dos nutrientes ou bioativos ou espécies químicas de interesse. A proposição e validação de métodos que objetivam a determinação desses componentes nos alimentos é uma área de estudos em desenvolvimento.

REFERÊNCIAS

BOSSO, S. T.; ENZWEILER, J. **Ensaio para determinar a (bio)disponibilidade de chumbo em solos contaminados: revisão**. Química Nova, v.31, p 394-400, 2008.

COZZOLINO, S. M. F. **Biodisponibilidade de nutrientes**. 4a edição, Editora Manole, São Paulo, 2010.

COZZOLINO, S. M. F.; COLLI, C. **Novas recomendações de nutrientes, interpretação e utilização. Usos e aplicações das DIRs**. ILSI Brasil, São Paulo, 47 p., 2009.

DeLUCIA, R.; PLANETA, C. S.; GALLACCI, M.; de AVELLAR, M.C. W.; de OLIVEIRA FILHO, R.M. **Farmacologia Integrada: uso racional de medicamentos**, São Paulo: Clube de Autores, 2014.

DUEIK, V.; BOUCHON, P. **Development of polyphenol-enriched vacuum and atmospheric fried matrices: Evaluation of quality parameters and in vitro bioavailability of polyphenols**. Food Research International, p.166-172, 2016.

FENNEMA, O.R. **Química de alimentos**. 4ªed., Editora Artmed, 2010.

IQBAL, A., KHALIL I. A., ATEEQ N., KHAN M. S. **Nutritional quality of important food legumes**. Food Chemistry, n.97, p. 331-335, 2006.

KAHLON, T. S.; SMITH, G. E.; SHAO, Q. **In vitro binding of acids by kidney bean (*Phaseolus vulgaris*), black gram (*Vigna mungo*), Bengal gram (*Cicer arietinum*) and moth bean (*Phaseolus aconitifolius*)**. Food Chemistry, v. 90, p 241- 246, 2005.

NANO, R.M.W.; ROY, E. B.; FERREIRA, S. L. C.; BACCAN, N.; SOUSA, R. A.; CADORE, S.. **Statistical mixture design development of digestion methods for Oyster tissue using inductively coupled plasma optical emission spectrometry for the determination of metallic ions**. Talanta, v. 80, p. 559-564, 2009.

NAYAK, B.; NAIR, M. **In vitro bioavailability of iron from wheat flour fortified with ascorbic acid, EDTA and sodium hexametaphosphate, with or without iron**. Food Chemistry, v. 80, p. 545-550, 2003.

NORDBERG, M.; DUFFUS, J. H.; Templeton, D. M. **Explanatory dictionary of key terms in toxicology: Part II (IUPAC Recommendations 2010)**. Pure Appl. Chem., Vol. 82, N. 3, pp. 679-751, 2010.

O'DELL, B.L. **Bioavailability of Trace Elements**. Nutr Ver., v.42, p.301-308, 1984.

OOMEN, A. G.; HACK, A.; MINEKUS, M.; ZEIJDNER, E.; CORNELIS, S. C., SCHOETERS, G.; VERSTRAETE, W.; VAN DER WIELE, T.; WRAGG J.; ROMPELBERG, C. J. M.; SIPSE A.; VAN WIJNEN J. H.; **Comparison of five in-vitro digestion model to study the bioaccessibility of soil contaminants**. Environment Science Technology, v. 36, p. 3326, 2002.

RUBY, M.V.; SCHOOF, R.; BRATTIN, W.; GOLDADE, M.; POST, G.; HARNOIS, M.; MOSBY, D.E.; CASTEEL S.W.; BERTI, W.; CARPENTER, M.; EDWARDS, D.; CRAGIN, D.; CHAPPELL, W. **Advances in evaluating the oral bioavailability of inorganics in soil for use in human health risk assessment**. Environment Science Technology, v. 33, n. 21, p.3697-3705, 1999.

SILVERTHORN. **Fisiologia Humana: Uma Abordagem Integrada**, 2017.

TOKAHOGLU, S.; CLOUGH, R.; FOULKES, M.; WORSFOLD, P. **Bioaccessibility of Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Mo, Se and Zn from nutritional supplements by the unified BARGE method**. Food Chemistry, v.150, p.321-7, 2014

WATZKE, H. J. **Impact of processing on bioavailability examples of minerals in food. Review**. Trends in Food Science & Technology, v. 9, p. 320-327, 1998.F

METAIS POTENCIALMENTE TÓXICOS E SEUS IMPACTOS NA ÁGUA E NOS ALIMENTOS: UM OLHAR PARA A LITERATURA

Geilson Rodrigues da Silva

Universidade Federal de Mato Grosso do Sul
UFMS

Hygor Rodrigues de Oliveira

Instituto Federal de Mato Grosso do Sul
IFMS

João Vítor de Andrade dos Santos

Instituto Federal de Mato Grosso do Sul
IFMS

Jussara de Oliveira Ferreira

Instituto Federal de Mato Grosso do Sul
IFMS

Daniely Alves de Souza

Instituto Federal de Mato Grosso do Sul
IFMS

Angela Kwiatkowski

Instituto Federal de Mato Grosso do Sul
IFMS

Ramon Santos de Minas

Instituto Federal de Mato Grosso do Sul
IFMS

Mariana Messias Soares

Instituto Federal de Mato Grosso do Sul
IFMS

Mariane Ocanha

Instituto Federal de Mato Grosso do Sul
IFMS

RESUMO: A água é o principal recurso necessário para o desenvolvimento de vida em nosso Planeta, contudo, a atividade industrial e mineradora se assentou-se nas últimas décadas. Nesse sentido, um dos principais contaminantes despejados nos rios e que também contaminam os alimentos são os metais potencialmente tóxicos, dentre esses metais, elegemos os seguintes por estarem presente em diversos trabalhos voltados para a discussão dos impactos ambientais e também a contaminação de alimentos que são: Cromo, Chumbo, Cádmiio, Mercúrio e Arsênio. Para isso, adotamos um levantamento bibliográfico nas plataformas Scielo e Google Acadêmico no período de 1993 a 2020. Obtendo-se trabalhos que apontaram as aplicações na sociedade, bem como, os riscos da exposição inadequada, evidenciando as implicações biológicas para as pessoas. Sendo assim é importante que as resoluções e normativas sejam utilizadas para auxiliar na mitigação da utilização de metais potencialmente tóxicos na água e nos alimentos.

PALAVRAS-CHAVE: Impactos Ambientais, Levantamento Bibliográfico, normativas.

ABSTRACT: Water is the main resource necessary for the development of life in our Planet, however, industrial and mining activity has been based in recent decades. In this sense, one of the main contaminants dumped in rivers and that also contaminate food is the potentially toxic metals, among these metals, we chose the following because they are present in several works aimed at discussing environmental impacts and also the contamination of foods that are :

Chromium, Lead, Cadmium, Mercury and Arsenic. For this, we adopt a bibliographic survey on the Scielo and Google Scholar platforms from 1993 to 2020. Obtaining works that pointed out the applications in society, as well as the risks of inadequate exposure, highlighting the biological implications for people. Therefore, it is important that resolutions and regulations are used to help mitigate the use of potentially toxic metals in water and food.

KEYWORDS: Environmental Impacts, Bibliographic Survey, Regulatory.

1 | INTRODUÇÃO

O Brasil é banhado pela Bacia do Rio Amazonas um dos maiores rios do mundo, porém de acordo com Simões (2008), a maioria das cidades brasileiras de grande porte encontram-se instalados próximos a grandes rios o que acarreta em contaminação por dejetos industriais, esgoto doméstico, dentro outros. Nessa bacia há um agravamento que de acordo com Lima (2013), que se assentou nas últimas décadas pois, além dos contaminantes industriais e domésticos despejados nos afluentes do Rio Amazonas, essa região apresenta larga atividade mineradora, que é responsável pelo derramamento de toneladas de metais potencialmente tóxicos todos os anos nesses rios. Essa situação da região amazônica se repete em praticamente todos os estados do Brasil, pois a atividade industrial descarta metais potencialmente tóxicos em larga escala em diversos rios do Brasil, acarretando sérios desastres ambientais.

Afim de normatizar e impedir o aumento descontrolado dos contaminantes temos legislações que regem os parâmetros para a qualidade de águas utilizados para consumo humano e para as demais atividades, dentre estas destacam-se algumas portarias que estipulam valores máximo de contaminantes na água, sendo a Resolução do Conama (Conselho Nacional de Meio Ambiente) N. 357, de 17 de Março de 2005, assim como, a portaria nº 2914 de 12 de dezembro de 2011 do Ministério da Saúde. Ambas portarias reiteram que quaisquer contaminações podem trazer risco à saúde.

Já a Resolução de diretoria colegiada (RDC) nº 42, de 29 de agosto de 2013, do Agência Nacional de Vigilância Sanitária expõe valores máximos permitidos de metais potencialmente tóxicos em diversos grupos de alimentos (BRASIL, 2013).

Ancorados em tais reflexões, um dos principais contaminantes de sistema aquáticos, tratam-se dos metais potencialmente tóxicos, que será retratado as suas principais características.

2 | MATERIAIS E MÉTODOS

A pesquisa foi realizada em novembro de 2020 nas bases de dados de periódicos científicos. Para realização deste trabalho foi realizado um levantamento da literatura que continham informações científicas relacionadas a presença e impactos ambientais de metais potencialmente tóxicos em amostras de água e alimentos. Foram selecionados

artigos científicos disponibilizados em plataformas e ferramentas de busca eletrônica como Scielo, Google Acadêmico que abordam os principais impactos dos metais potencialmente tóxicos, no período compreendido entre os anos de 1993 a 2020, utilizando as palavras chaves: metais potencialmente tóxicos, contaminação aquática e impactos ambientais por metais potencialmente tóxicos em alimentos e água como pode ser observado na figura 1. Os resultados foram organizados em uma descrição textual em formato de *crônica* que busca descrever o que cada trabalho produziu em suas investigações.

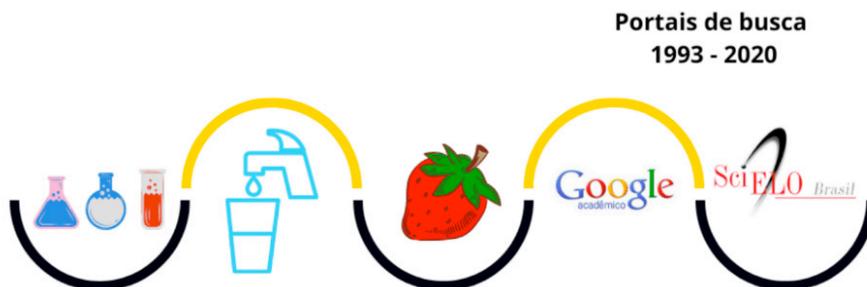


Figura 1. Esquematização da metodologia utilizada no trabalho.

Fonte: Os autores (2020).

3 | RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 Metais potencialmente tóxicos e suas consequências para água e alimentos

Lima e Merçon (2011), apontaram os metais potencialmente tóxicos como qualquer metal que possua número atômico maior que vinte, porém para os devidos fins dessas pesquisas foi considerado os seguintes metais potencialmente tóxicos, o Cromo, Chumbo, Cádmio, Mercúrio, Arsênio, como também suas relações com alimentos e água.

3.2 Cromo

A utilização do cromo nas indústrias perpassa pela metalurgia, para aumentar a resistência conta a corrosão assim como em aço inoxidável. Nesse sentido o óxido de cromo é empregado ainda para a produção de corantes e tintas, destaca-se ainda a utilização do óxido de cromo⁺³ para a conservação de madeiras para indústria moveleira (BROW et al., 2009).

Os mamíferos dependem de quantidade traços de Cr⁺³ para a manutenção da glicose no sangue. Quando apresenta deficiência da concentração desse metal no organismo a velocidade da eliminação da glicólise no sangue é reduzida, alguns problemas de diabetes

estão relacionados com o metabolismo do Cr (LEE, 1999).

Apesar de ter aplicações biológicas o cromo, é classificado de acordo com Nunes, Oliveira e Benini (2012) como uma substância com potencial carcinogênica e de efeitos toxicológicos à saúde humana. O cromo é ainda empregado para eletrodeposição, na indústria. A agropecuária utiliza-se desse metal para o processo de curtimento pois no estado de oxidação mais comum, ou seja, o Cr^{+3} , este liga-se a proteína, para formar o couro que apresenta elevada resistência à degradação.

A maior parte dos couros curtidos na indústria utilizam sulfato básico de cromo no estado trivalente sendo os efluentes do processo descartado em rios que em condições oxidantes transforma-se em Cromo⁺⁴, que é altamente tóxico para plantas peixes e seres humanos. (BAIRD e CANN, 2011; PERALTA, 2014)

A situação agrava-se devido ao Brasil ter um dos maiores rebanhos de gado de corte do mundo, que segundo Gannen (2007), nosso país já é um grande exportador de couro curtido sendo que a Região Centro-Oeste é uma das áreas que vem ocorrendo maior expansão com o Mato Grosso do Sul respondendo por 6% da produção nacional. Portanto observa-se que essas indústrias estão presentes, em cenário estadual pois encontram-se associadas a grandes aglomerações de gado de corte.

Nesse sentido, Souza et al. (2010), relata que os curtumes nos países em desenvolvimento não possuem alta tecnologia de tratamento de resíduos, logo os efluentes representam entraves pois possui, compostos com sulfetos e nos reservatórios fica alojado o cromo, assim como, diversos detritos orgânicos. De acordo com Contador (2004), o lançamento desses contaminantes nos rios geram reações que produzem gás sulfídrico, que inutilizam as águas superficiais e subterrâneas diminuindo o oxigênio dissolvido, acarretando em sérios danos ambientes para o ecossistema e para a população que depende das águas dos rios para a sobrevivência.

A ingestão do cromo pode ocorrer por via área ou oral pela ingestão de alimentos, a organização mundial de Saúde OMS, (1998), indica concentrações para a adultos em concentrações na ordem de $5 - 200 \mu\text{g Cd.dia}^{-1}$, ou seja, observa-se que o cromo é um micronutriente em excesso o este metal provoca câncer de pulmão e complicações respiratórias (DE LIMA ROCHA e CAVALCANTE, 2019).

3.3 Chumbo

Desde tempos remotos as civilizações utilizam o chumbo com grande destaque para a metalurgia, porém com o advento da revolução industrial a utilização desse metal cresceu-se exponencialmente com aplicações na industrial automobilista, na produção de fertilizantes, plásticos, tintas. Apesar de possui vasta utilização na sociedade atual o chumbo não possui efeito biológico benéfico nos organismos vivos, sendo bioacumulativo nos tecidos vitais, as fontes mais comuns de contaminação são a água o ar e os alimentos. Sendo facilmente introduzido no meio ambiente por uma série de processos e produtos

humanos: plásticos, tintas, pigmentos, indústrias metalúrgicas e aditivos da gasolina (OLIVEIRA, 2007).

De acordo com Baird e Cann (2011) relataram que a forma mais estável do chumbo é a espécie Pb^{+2} , contudo em ambientes que favoreçam, o chumbo pode formar o ion^{+4} que pode formar o óxido de chumbo PbO_2 empregado em baterias de automóveis. Uma das formas mais comuns de contaminação pelo chumbo ocorre em águas e sedimentos isto ocorre devido a deposição por escoamento de áreas contaminadas durante o período chuvoso.

A situação agrava-se quando o chumbo se encontra em águas superficiais complexados com matéria orgânica-ácido húmico, aumentando em até 60 vezes a concentração de chumbo no sistema aquático (PAOLIELLO e CHASIN, 2001). Esse metal interfere na cadeia alimentar apresentando biomagnificação, ou seja, aumenta-se sua concentração conforme subimos no nível trófico nos peixes o chumbo aloja-se principalmente nas brânquias, fígado e rins, com isso as populações que utilizam desses animais para consumo apresentam elevado grau de intoxicação. Na Tabela 1 visualiza-se as principais fontes de emissão de chumbo em nível mundial. É notório a alta concentração de chumbo devido a mineração e a industrialização que lança toneladas desse metal tóxico para sistemas fluviais.

Categoria da Fonte	Taxa de Emissão (t³)
Resíduo doméstico	
- Central	0,9 – 7,2
- Não central	0,6 – 4,8
Energia elétrica	0,24 – 4,2
Mineração	0,25 – 2,5
Refinamento	
- Ferro e aço	1,4 – 2,8
- Metais não ferrosos	1,0 – 6,0
Processos de manufatura	
- Metais	2,5 – 22
- Agentes químicos	0,4 – 3,0
- Papel	0,01 – 0,9
Sedimentação da atmosfera	87 – 115
Depósito de resíduo de esgoto	2,9 – 16
Contribuição total para a água	97 – 180
Valor médio	41

Tabela 1: Emissão de chumbo proveniente de várias fontes.

Fonte: PAOLIELLO e CHASIN, 2001.

A maior parte do chumbo absorvido pelos seres humanos encontra-se no sangue, depositando-se principalmente no cérebro. Em excesso o chumbo é altamente tóxico atingindo o metabolismo e alojando-se por anos em ossos humanos. Ao longo da vida a acumulação de chumbo no organismo pode atingir valores entre 200 e 500 mg, principalmente em indivíduos vítimas de intoxicação ocupacional. A maioria desse chumbo pode se acumular nos rins e no fígado (PARK et al., 2015).

Portanto observa-se a necessidade de diminuir a emissão de chumbo e de todos os metais potencialmente tóxicos, pois a sua toxicidade para o meio ambiente em geral é elevada.

De acordo com Koari Haga, Da Silva e Aparecido de Sales (2020), não existem níveis seguros de exposição ao chumbo pois afeta todos os órgãos do corpo humano provocando, degeneração celular pois substituir alguns metais microessenciais tais como o zinco e ferro alterando a constituição química das células provocando inibição de funções biológicas.

No sistema nervoso central (SNC), o chumbo age como inibidor das bombas de sódio e potássio, o que dificulta a comunicação entre os neurônios e as demais partes do corpo humano, levando a desordens motoras e distúrbios mentais (PANDA, UPADHYAY, NATH, 2010).

3.4 Cádmi

O cádmio foi descoberto em 1817, e apresenta diversas aplicações industriais, sendo frequentemente utilizado como pigmento. Os fabricantes de tintas vêm usando pigmentos de sulfeto de cádmio em tintas para produzir cores amarelas brilhantes há 150 anos. O cádmio é emitido para o ambiente mediante a incineração de produtos que contém plásticos e outros materiais que o utilizem como pigmento ou estabilizante. Além disso, ocorre emissão para a atmosfera quando o aço laminado com cádmio é reciclado, já que o elemento quando aquecido é razoavelmente volátil (BAIRD, CANN, 2011).

Devido as suas propriedades químicas serem semelhantes com o zinco, as plantas absorvem cádmio das águas de irrigação. O uso nos campos agrícolas de fertilizantes de fosfatos, que contem cádmio iônico, contamina a natureza, e o lodo de esgoto contaminado com o cádmio emitido pelas indústrias aumenta o nível desse elemento no solo e conseqüentemente nas plantas que crescem sobre ele. O solo também recebe cádmio por deposição atmosférica (BAIRD, CANN, 2011). Em relação aos alimentos, em particular nas ostras, mariscos e plantas a concentração de cádmio pode atingir valores entre 100 e 1000 µg/kg. A carne, o peixe e os frutos podem conter entre 1 a 50 µg/kg, enquanto as sementes entre 10 a 150 µg/kg de cádmio. O organismo humano possui mecanismos de defesa contra esse metal tóxico principalmente devido à metalotioneína que controla o metabolismo do zinco, porém se a ingestão for elevada de Cd²⁺ estes ficam alojados no fígado e nos rins (MAGNA et al., 2013).

3.5 Mercúrio

A utilização do mercúrio é reconhecida desde a antiguidade clássica para o processo de amálgama do ouro, de acordo com Straaten (2000), este metal, possui propriedades de formar ligas como o chumbo, aumentando a toxicidade do ambiente no qual está exposto.

Existe diversos estados de oxidação do Mercúrio conforme afirma Souza e Barbosa (2000) tais como, Hg^0 e duas variedades oxidadas Hg_2^+ o íon mercurioso e Hg^{2+} denominado mercúrico. A utilização em escala industrial desse metal é ampla desde pilhas, baterias, detonadores de explosivos, fungicida, germicida e amálgama em implantes odontológicos, contudo a sua utilização na mineração de ouro é notável, devido a estas utilizações, Damas, Bertoldo e Costa (2014), especificaram o mercúrio como constituinte principal dos poluentes devido ao seu alto teor de toxicidade, o que levanta grande preocupação ambiental devido este metal tóxico ter propriedades bioacumulativas ao longo da cadeia alimentar.

Além disso, Dama, Bertoldo e Costa (2014) corrobora a pesquisa de Hylander (2000) e indica que a mineração de ouro contribui significativamente para o aumento da concentração de mercúrio no solo e nos rios. Esse fato se agrava ao longo de bacias hidrográficas que possuem jazidas minerais, pois há contaminação de sedimentos em rios e afluentes nas zonas de mineração, assim como a fauna e flora da região acaba por sofrer contaminação assim como a população da região, que segundo o trabalho de Lima (2013) a alta concentração de metais potencialmente tóxicos pode ser responsável pelo óbito de alguns pacientes que moram em uma região mineradora do estado do Amapá.

Nesse sentido, diversos pesquisadores liderados por Miranda et al. (2007), indicaram que em sistemas aquáticos o mercúrio apresenta formas metálicas, iônicas e as metiladas. Dentre estas destacam-se a formação de metilmercúrio, sendo extremamente tóxica, cujo ciclo de produção é mediado por organismos vivos, esta forma é agressiva para seres pluricelulares por rompem as membranas seletivas que regulam a entrada e saída de compostos químicas nas células. Por poder se propagar ao longo da cadeia alimentar o metilmercúrio está presente em alimentos principalmente os pescados que quando consumidos pelos seres humanos atingem o sistema nervoso central provocando redução da visão, diminuição da capacidade cerebral além de paralisia e a morte.

Esse fato se agrava ao longo de bacias hidrográficas que possuem jazidas minerais, pois há contaminação de sedimentos em rios e afluentes próximos as zonas de mineração, assim como, a fauna e flora da região acaba por sofrer contaminação, bem como, a população da região que segundo trabalho de Lima (2013) a alta concentração de metais potencialmente tóxicos pesados pode ser responsável pelo óbito de alguns pacientes que moram na região mineradora.

3.6 Arsênio

A utilização do arsênio e de seus derivados tais como trióxido de arsênio As_2O_3

foi amplamente utilizado em assassinatos e tentativas de suicídio desde a idade média. (COTRIN, 2006) já na idade contemporânea Oliveira (2007) resalta que os compostos de arsênio foram amplamente usados como pesticidas, contudo após a segunda guerra mundial passou-se a substituir este metal por compostos orgânicos nos agrotóxicos. Apesar de conhecido potencial toxicológico deste metal, ainda se utiliza em algumas regiões da África subsaariana defensivos agrícolas com teores de sais de arsênio.

As principais fontes de arsênio para o ambiente advêm da emissão durante a mineração e os processos de fundição de ouro, chumbo, cobre e níquel, assim como a produção de ferro e aço e a queima do carvão mineral, a lixiviação dessas minas abandonadas mesmo após séculos de exauridas as jazidas minerais ainda constituem fonte de contaminação de arsênio em sistemas aquáticos. (BAIRD e CANN, 2011)

Arsênio em águas superficiais ocorre na forma de As^{3+} (arsenito), As^{5+} (arseniato) além dos íons monometilarsênico (MMA) e o íon dimetilarsínico (DMA), as águas subterrâneas apresentam arsênio, arsenito e arseniato. Nos oceanos e mares pode ocorrer biometilação e o arsenito e arseniato ocorrem associado aos MMA e DMA. De acordo com Baird e Cann (2011) a ordem decrescente de toxicidade dos compostos de arsênio é a seguinte: arsina > arsenito > arseniato > ácidos alquilarsênicos > compostos de arsônio > arsênio elementar. O arsênio no seu estado de oxidação⁺³ o (arsenito) é sessenta vezes mais tóxico do que a forma oxidada ⁺⁵ (arseniato).

Por sua vez os compostos inorgânicos são aproximadamente cem vezes mais tóxicos do que as formas parcialmente metiladas que são o MMA e DMA, respectivamente. A principal forma de contaminação por arsênio é a ingestão de água, especialmente a subterrânea. O consumo de águas subterrâneas contaminados por arsênio é considerado por Massahud (2008), como um dos elementos mais tóxicos para a saúde humana. Em muitos lugares do planeta a água subterrânea constitui praticamente a única forma de obter esse líquido potável (BAIRD e CANN, 2011).

O arsênio não possui função biológica, uma vez no interior do organismo humano o íon arsenato (H_2AsO_4^-) se comporta de forma análoga ao íon fosfato (H_2PO_4^-) portanto o arsenato compete com os sítios de ligação interferindo no ciclo do ácido cítrico interferindo na respiração celular inibindo a ação da enzima piruvato desidrogenase, e ligando-se a adenosina difosfato o (ADP), formando um complexo Bioinorgânico, permitindo o desacoplamento e a fosforilação oxidativa tendo como consequência a supressão da respiração mitocondrial no qual a mitocôndria depende para realizar a produção de energia para as células, portanto as organelas que compõem a matriz celular não recebem energia e cessam a atividade biológica levando ao desequilíbrio metabólico tendo como consequência o óbito do organismo (PANDA, UPADHYAY, NATH, 2010).

O mecanismo de toxicidade dos metais potencialmente tóxicos que é amplamente elucidado é a inativação de enzimas. Os metais de transição reagem instantaneamente com o grupo amino e com o grupo das sulfidrilas das proteínas. Esses metais tendem a competir

com as enzimas de cunho essencial para o organismo e substituí-los no metabolismo. A maior parte desses metais tende a degradar as células, por atuarem como anti-metabólicos ou mesmo por formarem precipitados e quelatos com os agentes metabólicos essenciais. Alloway e Ayres (1993), classificam estes metais como não-essenciais, pois não se conhece até o presente momento, nenhuma função bioquímica essencial. A Anvisa regulamentou a partir da RDC nº 42, de 29 de agosto de 2013, valores máximos permitidos de arsênio em alimentos, como pode ser visto na tabela 2 a seguir.

Categorias	Limite máximo (mg/kg)
Açúcares	0,10
Leite fluído pronto para o consumo e produtos lácteos sem adição	0,05
Óleos e Gorduras comestíveis de origem vegetal e ou animal	0,10
Pasta de cacau	0,50
Trigo e seus derivados exceto óleo	0,20
Arroz e seus derivados exceto óleo	0,30
Bebidas alcoólicas (excluídos os sucos)	0,05
Frutas frescas, excluídas as de bagos e pequenas	0,30
Sucos e néctares de frutas	0,10
Ovos e produtos de ovos	0,50
Peixes crus, congelados ou refrigerados	1,00
Carnes de bovinos, ovinos, suínos	0,50
Gelos comestíveis	0,01
Hortaliças leguminosas	0,10
Legumes (sementes secas das leguminosas) exceto soja	0,10

Tabela 2. Valores máximo permitidos de Arsênio em alimentos.

Fonte: Brasil, 2013.

Outros grupos de alimentos são descritos na RDC nº 42, de 29 de agosto de 2013, com o principal objetivo de atribuir valores máximos desses metais potencialmente tóxicos em alimentos, afim de garantir a manutenção da saúde, bem como a minimização de riscos gerais relacionados a ingestão de alimentos contaminados por esses compostos químicos.

4 | CONCLUSÕES

A utilização de metais potencialmente tóxicos pelos seres humanos remonta ao desenvolvimento das primeiras grandes civilizações e com o advento da industrialização o leque de aplicações desses metais tornaram-se maior. Sendo necessário a conscientização

ambiental aliada a resoluções e normativas que mitigam a utilização de metais potencialmente tóxicos na água e nos alimentos.

REFERÊNCIAS

ALLOWAY, B.J.; AYRES, D.C.; **Chemical principles of Environment Pollution**. Blackie Academic & Professional, Glasgow, U.K.; 1993.

BAIRD, C.; CANN, M.; **Química Ambiental**. 4 ed. Bookman, 2011.

BRASIL. **Resolução RDC nº 42 de 29 de agosto de 2013**. Dispõe sobre o Regulamento Técnico MERCOSUL sobre Limites Máximos de Contaminantes Inorgânicos em Alimentos. Diário Oficial da União da República Federativa do Brasil; Brasília, DF, 30 ago. 2013.

BROW, T, L.; et al. **Química a Ciência Central**. 9 ed. Pearson, São Paulo, 2009.

CONTADOR JR. O. **Tecnologia e Proteção Ambiental nas Indústrias do Couro e Calçados na Região de Jaú - SP**, 2004. 155f. Dissertação (Mestrado em Desenvolvimento Regional e Meio Ambiente) – Centro Universitário de Araraquara, Universidade de Araraquara, Araraquara, 2004.

COTRIM, M, E, B.; **Avaliação da Qualidade da água na bacia hidrográfica do ribeira de Iguape com vistas ao abastecimento público**. 2006. 250 f. Tese de Doutorado, Departamento de Ciências de Materiais. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares associada à Universidade de São Paulo. São Paulo, 2006.

DAMAS, G.B.; BERTOLDO, B.; COSTA, L, T.; Mercúrio: da Antiguidade aos Dias Atuais. **Revista Virtual de Química**, v. 6, n.4, p. 1010-1020, 2014.

DE LIMA ROCHA, Ana Gleyciane; CAVALCANTE, Jorge Luis Pereira. Consumo de cromo e estado nutricional de universitários em Sobral, Ceará, Brasil. **Revista de Medicina**, v. 98, n. 5, p. 298-303, 2019.

GAMEN, R, S.; **Curtumes aspectos ambientais**. Consultoria Legislativa, Câmara dos deputados, 2007.

HYLANDER, L, D. et al. Fish mercury concentration in the Alto Pantanal, Brazil: influence of season and water parameters. **The Science of the Total Environment**, v.261, p. 9-20, 2000.

KAORI HAGA, Eliane; DA SILVA, Fábio Henrique; APARECIDO DE SALES, Ricardo. Aplicação da amostragem multi-incremento para avaliar os riscos à saúde humana em área suspeita de contaminação por chumbo. **InterfacEHS**, v. 15, n. 1, 2020.

LEE, J.D.; **Química Inorgânica**. 5 ed. Edgar Blucher, 1999.

LIMA, V. F.; MERÇON, F; Metais Pesados no Ensino de Química. **Química Nova na Escola**. v. 33, n. 4, 2011.

LIMA, D, P.; **Avaliação Da Contaminação Por Metais Pesados Na Água E Nos Peixes Da Bacia Do Rio Cassiporé, Estado Do Amapá, Amazônia, Brasil**. 2013. 147f, Dissertação de Mestrado, Departamento de Ecologia e Meio Ambiente, Universidade Federal do Amapá, Macapá, 2013.

MAGNA, G. A. M et al. Chumbo e cádmio detectados em alimentos vegetais e gramíneas no município de Santo Amaro-Bahia. **Química Nova**, v. 36, n. 7, p. 989-997, 2013.

MASSAHUD, R, T,L,R.; **Avaliação de Risco a arsênio, Chumbo e Cádmio na Região Aurífera Delita, Cuba**. 2008. 149 f. Tese de Doutorado, Ciência do Solo, Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2008.

MIRANDA, M. R.; et.al. Mercúrio em Sistemas Aquáticos: Fatores Ambientais que Afetam a Metilação. **Oecologia Brasilienses**, v. 11, p. 240- 251, 2007.

NUNES, R, M.; OLIVEIRA, R, M, S.; BENINI, S, M.; Avaliação Do Risco Do Cromo Presente No Lodo De Indústrias De Curtume. **VIII Fórum Ambiental da Alta Paulista**. V. 8, n.12, p. 222-233, 2012.

OLIVEIRA, M, R.; **Investigação da Contaminação por Metais Pesados da Água e do Sedimento de Corrente nas margens do Rio São Francisco e tributários, a jusante da Represa da Cemig, no município de Três Marias, Minas Gerais**. 2007. 172 f, Tese de Doutorado, Instituto de Geociências, Departamento de Geologia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2007.

ORGANIZAÇÃO MUNDIAL DE SAÚDE – OMS, 1998. **Elementos traço na nutrição e saúde humana**. Genebra.

PERALTA, M, M, C.; **Uso de um lodo de cromo proveniente da indústria de curtume na fabricação de vidros sodo-cálcicos**. 2014. 121f, Tese de Doutorado, Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2014.

PAOLIELLO, M. M. B. CHASIN, A. A. M. **Ecotoxicologia do chumbo e seus compostos**. Salvador: CRA, 2001. 144p. (Cadernos de referência ambiental, v. 3).

PANDA, S.K.; UPADHYAY, R.K.; NATH, S. Arsenic Stress in Plants: a review. **Journal Agronomy e Crop Science**. V.196, N.3, p. 161-174, 2010. DOI: 10.1111/j.1439-037X.2009.00407.

SPIRO, T, G.; STIGLIANI, W, M.; **Química Ambiental**. 2 ed. Pearson, 2009.

SOUZA, J, R, S.; BARBOSA, A, C.; Contaminação por mercúrio e o caso da Amazônia. **Química Nova na Escola**. N.12. p.3-7, 2000.

SOUZA, E, G.; et al.; Considerações Sobre Impactos Ambientais No Setor Couro calçadista Em Campina Grande-PB. In Encontro Nacional De Engenharia De Produção. 2010, São Carlos, **Anais**, Encontro Nacional De Engenharia De Produção, 2010, p. 1-14.

STRAATEN, P, V.; Human exposure to mercury due to small-scale gold mining in N-Tanzania. **Science of the Total Environment**, V.259, N.2, p. 105-133, 2000.

TOMAZELLI, A, C.; **Estudo comparativo das concentrações de cádmio, chumbo, e mercúrio em seis bacias hidrográficas do estado de São Paulo**. 2003. 144 f, Tese de Doutorado, Departamento de Filosofia, Ciência e Letras, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2003.

CAPÍTULO 15

SIMULAÇÃO DE UM SISTEMA DE OSMOSE DIRETA: ALTERAÇÃO DA COR E CONDUTIVIDADE TÉRMICA DE UMA SOLUÇÃO DE CORANTE UTILIZANDO-SE UMA MEMBRANA PERMEÁVEL DE ACETATO DE CELULOSE

Data de submissão: 06/11/2020

Eduardo Miranda Ethur

Universidade do Vale do Taquari
Lajeado – Rio Grande do Sul
<http://lattes.cnpq.br/0536800052883688>

Ani Caroline Weber

Universidade do Vale do Taquari
Lajeado – Rio Grande do Sul
<http://lattes.cnpq.br/8238624023188773>

Lucélia Hoehne

Universidade do Vale do Taquari
Lajeado – Rio Grande do Sul
<http://lattes.cnpq.br/1088266827926373>

Sabrina Grando Cordeiro

Universidade do Vale do Taquari
Lajeado – Rio Grande do Sul
<http://lattes.cnpq.br/2337098282279202>

Bruna Costa

Universidade do Vale do Taquari
Lajeado – Rio Grande do Sul
<http://lattes.cnpq.br/1326502291238152>

Aline Botassoli Dalcorso

Universidade do Vale do Taquari
Lajeado – Rio Grande do Sul
<http://lattes.cnpq.br/2193241770863850>

Gabriela Vettorello

Universidade do Vale do Taquari
Lajeado – Rio Grande do Sul
<http://lattes.cnpq.br/4439234706040091>

Aline Viana

Universidade do Vale do Taquari
Lajeado – Rio Grande do Sul
<http://lattes.cnpq.br/7126870130905683>

Elisete Maria de Freitas

Universidade do Vale do Taquari
Lajeado – Rio Grande do Sul
<http://lattes.cnpq.br/7345668866571738>

RESUMO: O processo de osmose corresponde a difusão de um solvente devido a diferença de concentração de duas soluções, comumente separadas por uma membrana, sendo o fluxo de solvente do meio mais diluído para o meio mais concentrado em íons, tendendo ao equilíbrio. As membranas permeáveis seletivas correspondem àquelas que permitem a passagem do solvente, mas não do soluto, ou seja, atuam seletivamente. Uma forma de se observar em experimentos práticos o conceito de osmose é por meio de um sistema de células interligadas por uma membrana permeável seletiva, que pode ser de acetato de celulose ou outro material desejado, a depender da necessidade. Em processos biotecnológicos, são muito utilizadas as simulações de osmose. Desta forma, este trabalho teve por objetivo verificar a alteração da coloração e condutividade de uma solução de corante laranja devido a osmose utilizando-se uma membrana permeável seletiva feita de acetato de celulose. Para isto, duas células de acrílico foram elaboradas, a fim de comportar a água (solvente) e a solução de corante, estando entre as duas células a membrana utilizada.

Verificou-se a condutividade e a absorvância de ambas as células ao longo de 120 minutos. Pode-se observar que a condutividade e a absorvância da solução de corante tiveram um decréscimo até os 90 minutos, tempo onde houve perda da eficiência da membrana utilizada, possivelmente devido à saturação. Já para a água, verificou-se que à medida que os íons se concentravam, devido a passagem da água para a outra célula, os valores de absorvância e condutividade aumentaram. Pode-se concluir que a osmose da água provocou um decréscimo da absorvância e da condutividade da solução de corante. Ainda, conclui-se que é possível verificar na prática o conceito da osmose, utilizando-se um sistema simples e de fácil execução.

PALAVRAS-CHAVE: Osmose. Membrana permeável seletiva de acetato de celulose. Corante.

SIMULATION OF A DIRECT OSMOSIS SYSTEM: COLOR CHANGE AND THERMAL CONDUCTIVITY OF A DYE SOLUTION USING A PERMEABLE CELLULOSE ACETATE MEMBRANE

ABSTRACT: The osmosis process corresponds to the diffusion of a solvent due to the difference in concentration of two solutions, commonly separated by a membrane, with the solvent flow from the medium more diluted to the medium more concentrated in ions, tending to equilibrium. The selective permeable membranes correspond to those that allow the solvent to pass, but not the solute, that is, they act selectively. One way of observing in practical experiments the concept of osmosis is through a system of cells interconnected by a selective permeable membrane, which can be cellulose acetate or other desired material, depending on the need. In biotechnological processes, osmosis simulations are widely used. Thus, this work aimed to verify the change in color and conductivity of an orange dye solution due to osmosis using a selective permeable membrane made of cellulose acetate. For this, two acrylic cells were made in order to hold the water (solvent) and the dye solution, with the membrane used between the two cells. The conductivity and absorbance of both cells were checked over 120 minutes. The conductivity and absorbance of the dye solution decreased until 90 minutes, a time when there was a loss in the efficiency of the membrane used, possibly due to saturation. As for water, it was found that as the ions were concentrated, due to the passage of water to the other cell, the values of absorbance and conductivity increased. It can be concluded that water osmosis caused a decrease in the absorbance and conductivity of the dye solution. Still, it is concluded that it is possible to verify in practice the concept of osmosis, using a simple and easy to execute system.

KEYWORDS: Osmosis. Cellulose acetate selective permeable membrane. Dye.

1 | INTRODUÇÃO

A osmose corresponde a um fenômeno físico presente e explorado pelos seres humanos desde os primórdios, que perceberam a possibilidade da utilização de sal para dessecação de alimentos, conservando-os por um longo período, pois bactérias, fungos e outros microrganismos desidratam-se em ambiente salino, morrendo ou tornando-se inativados. De uma forma geral, a osmose consiste no movimento líquido da água através

de uma membrana permeável seletiva, devido a uma diferença da pressão osmótica entre duas soluções. O fluxo da água vai de uma região de maior potencial químico da água (hipotônico) para outra de menor potencial químico da água (hipertônico), ou ainda, descrito de outro modo, da solução com a menor concentração de íons/moléculas para a com maior concentração. As membranas permeáveis seletivas permitem a passagem de solvente (água) e impedem a passagem de solutos, sejam eles na forma de moléculas e/ou íons. Atualmente, a osmose está presente em diversas áreas, como tratamento da água, processamento de alimentos e geração de energia (CATH; CHILDRESS; ELIMELECH, 2006; PERIN; MANCINI, 2019)

O processo de osmose foi reconhecido pela primeira vez como uma forma de separação viável há aproximadamente 80 anos, sendo sua aplicabilidade na concentração de sucos demonstrada há 50 anos. No entanto, somente na última década a osmose recebeu maior atenção, devido as propriedades como alta rejeição do soluto, baixo consumo de energia e baixa propensão a causar incrustações em relação a osmose reversa e nanofiltração, permitindo a recuperação da membrana por meio de limpezas físicas (AWAD et al., 2019).

Para a osmose, qualquer material denso, não poroso e seletivamente permeável pode ser utilizado como uma membrana. Para a escolha adequada de uma membrana, devem ser levados em consideração a espessura, densidade da camada ativa para alta rejeição do soluto, possibilidade do maior fluxo de água, hidrofiliicidade para fluxo aprimorado e incrustação reduzida, além de alta resistência mecânica. Um exemplo de membranas seletivas permeáveis são as membranas de acetato de celulose, comumente utilizadas para filtração de água, incluindo processos de dessalinização (CATH; CHILDRESS; ELIMELECH, 2006; IM et al., 2020).

Tendo em vista a importância da osmose em nossa vida e em diferentes processos, este estudo teve por objetivo verificar a alteração da coloração e condutividade de uma solução de corante devido a osmose direta utilizando-se uma membrana permeável de acetato de celulose.

2 | MATERIAIS E MÉTODOS

Para realização do experimento, preparou-se uma solução aquosa de corante alimentício laranja e realizou-se uma varredura no espectrofotômetro UV-Visível para escolha do melhor comprimento de onda. Ajustou-se a solução para esta estar com absorvância próxima de 1. Em seguida, montou-se a célula utilizando-se dois recipientes de acrílico, similar a Figura 1, alterando-se apenas o tipo de corante utilizado, com uma membrana permeável de acetato de celulose entre ambas. Adicionou-se sincronicamente a solução de corante em um dos recipientes da célula e água deionizada no outro e monitorou-se a condutividade e a absorvância de ambas soluções a cada trinta minutos

por um período de duas horas.



Figura 1 – Célula de acrílico conectada por membrana permeável de acetato de celulose contendo solução de corante amarelo

Fonte: Dos autores (2020).

3 I RESULTADOS E DISCUSSÃO

Utilizou-se como comprimento de onda 482 nm, pois foi aquele que forneceu a maior absorbância. A Figura 2 traz a relação entre tempo (minutos) e condutividade ($\mu\text{S}/\text{cm}$) a 21 °C para a solução de corante e a água deionizada.

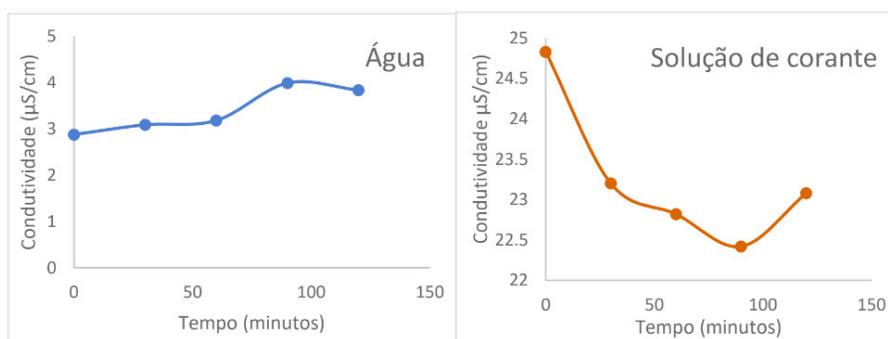


Figura 2 - Tempo versus condutividade para a solução de corante laranja e para a água deionizada

Fonte: Dos autores (2020).

A partir da Figura 2, pode-se observar que a solução de corante apresentou um decréscimo da condutividade por conta da diluição da solução, devido a osmose da água,

sendo de $24,83 \mu\text{S}/\text{cm}$ no tempo zero, $22,42 \mu\text{S}/\text{cm}$ em 90 minutos e de $23,08 \mu\text{S}/\text{cm}$ aos 120 minutos. Já para a água, houve aumento da condutividade, devido ao aumento da concentração dos íons presentes, tendo em vista que a água estava passando para a solução de corante, de modo que a condutividade inicial da água observada foi de $2,876 \mu\text{S}/\text{cm}$ e ao final, $3,833 \mu\text{S}/\text{cm}$. Pode-se verificar ainda que aos 120 minutos a membrana já estava com sua eficiência comprometida, resultando em um aumento da condutividade da solução de corante.

Na Figura 3, estão os valores obtidos para a absorbância da água e da solução de corante verificadas ao longo do tempo.

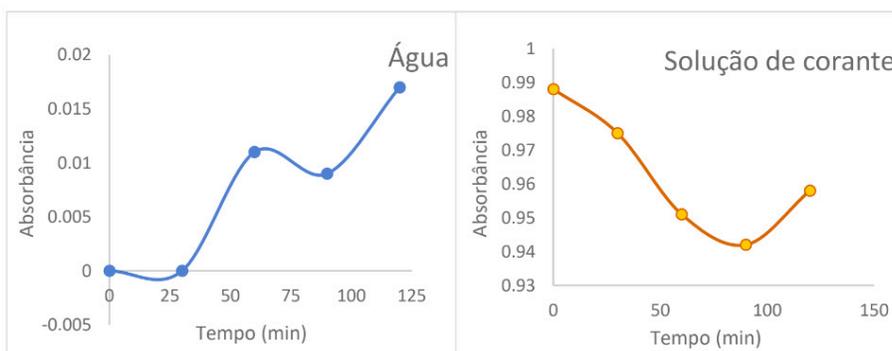


Figura 3 – Tempo versus absorbância para a água e para a solução de corante ($\lambda = 482 \text{ nm}$)

Fonte: Da autora (2020).

Assim como observado para a condutividade, verifica-se uma diminuição na absorbância do corante, devido a incorporação de água da célula vizinha. A água por sua vez, sofre pequenas variações na absorbância, sendo um pouco mais pronunciada após a membrana perder sua eficiência (120 min). Estes resultados demonstraram a teoria de que o solvente permeia a membrana do meio mais diluído para o meio mais concentrado até se atingir um equilíbrio termodinâmico.

Este estudo demonstra a empregabilidade da osmose e de membranas permeáveis seletivas no tratamento de efluentes, como o de indústrias têxteis, que possuem altas cargas de corantes e ainda a presença de compostos tóxicos aos microrganismos, dificultando o tratamento convencional. Ainda, o tratamento por meio da osmose é uma opção ambientalmente melhor (Li et al., 2019).

4 | CONCLUSÃO

Conclui-se que a osmose da água provocou um decréscimo da absorbância e da

condutividade da solução de corante, ao passo que um aumento da condutividade e da absorvância da água foram observados. Ainda, conclui-se que é possível verificar na prática o conceito da osmose, utilizando-se um sistema simples e de fácil execução, de modo que os conceitos teóricos puderam ser contemplados na prática. Por fim, nota-se que a membrana perdeu sua eficiência após 90 minutos, sendo este fato mais pronunciado aos 120 minutos. Estes estudos podem auxiliar tanto em simulações de tratamentos de efluentes, quanto para produtos para verificar sua absorção nos organismos vivos.

REFERÊNCIAS

AWAD, Abdelrahman M.; JALAB, Rem; MINIER-MATAR, Joel; ADHAM, Samer; NASSER, Mustafa S.; JUDD, S. J. The status of forward osmosis technology implementation. **Desalination**, v. 461, p. 10-21, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.desal.2019.03.013>. Acesso em: 06 nov. 2020.

CATH, Tzahi Y.; CHILDRESS, Amy E.; ELIMELECH, Menachem. Forward osmosis: principles, applications, and recent developments. **Journal of Membrane Science**, v. 281, n. 1-2, p. 70-87, 2006. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.desal.2019.03.013>. Acesso em: 06 nov. 2020.

IM, Sung-Ju; JEONG, Ganghyeon; JEONG, Sanghyun; CHO, Jaeweon; JANG, Am. Fouling and transport of organic matter in cellulose triacetate forward-osmosis membrane for wastewater reuse and seawater desalination. **Chemical Engineering Journal**, v. 384, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.123341>. Acesso em: 06 nov. 2020.

LI, Meng; WANG, Xi; PORTER, Cassandra J.; CHENG, Wei; ZHANG, Xuan; WANG, Lianjun; ELIMELECH, Menachem. Concentration and recovery of dyes from textile wastewater using a self-standing, support-free forward osmosis membrane. **Environ. Sci. Technol.**, v. 53, p. 3078-3086, 2019. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/acs.est.9b00446>. Acesso em: 06 nov. 2020.

PERIM, Samyra Cardozo Santos; MANCINI, Karina Carvalho. Aprendendo por osmose. **Kiri-kerê: pesquisa em ensino**, dossiê n. 2, p. 26-30, 2019. Disponível em: <https://periodicos.ufes.br/kirikere/article/view/28352/20400>. Acesso em: 06 nov. 2020.

COMPARAÇÃO DA DEGRADAÇÃO DE FÁRMACOS EM ÁGUAS SUPERFICIAIS POR PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS

Cleiseano Emanuel da Silva Paniagua

Universidade Federal de Uberlândia
Instituto de Química
Uberlândia – Minas Gerais
<http://lattes.cnpq.br/12970002659897780>

Ivo Amildon Ricardo

Universidade Federal de Uberlândia
Instituto de Química
Uberlândia – Minas Gerais
Universidade Save, Departamento de Ciências
Naturais e Matemática
Chongoene, Gaza, Moçambique
<http://lattes.cnpq.br/9989207441519479>

Eduardo Oliveira Marson

Universidade Federal de Uberlândia
Instituto de Química
Uberlândia – Minas Gerais
<http://lattes.cnpq.br/0241315934207520>

Vinicius Alexandre Borges de Paiva

Universidade Federal de Uberlândia
Instituto de Química
Uberlândia – Minas Gerais
<http://lattes.cnpq.br/4502335336027294>

Alam Gustavo Trovó

Universidade Federal de Uberlândia
Instituto de Química
Uberlândia – Minas Gerais
<http://lattes.cnpq.br/7274761440886112>

naproxeno (NAP) foi avaliada pelos processos de fotólise (UV-C), peroxidação fotoassistida ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-C}$), fotocatalise heterogênea ($\text{TiO}_2/\text{UV-A}$) e foto-Fenton modificado ($\text{FeOx}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-A}$) em água de superfície (AS) – rio Uberabinha, Uberlândia. Inicialmente, foi avaliada a influência da fotólise em diferentes valores iniciais de pH (4,0; 6,2 e 7,0) com radiação UV-C, apresentando melhor eficiência em pH 6,2 (natural da água do Rio Uberabinha). Para o processo $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-C}$, foi avaliada a influência da concentração de H_2O_2 (2,0; 4,0 e 6,0 mg L^{-1}), tendo sido obtida melhor eficiência de degradação com 4,0 mg L^{-1} do oxidante após 30 min de irradiação. No processo $\text{TiO}_2/\text{UV-A}$, foi avaliada a influência da concentração de TiO_2 (50, 100, 150 e 200 mg L^{-1}) e a da concentração de H_2O_2 (1,0; 3,0; 6,0 e 9,0 mg L^{-1}) obtendo-se melhor eficiência ao se empregar 150 mg L^{-1} de TiO_2 e 6,0 mg L^{-1} de H_2O_2 , atingindo 87% de degradação da mistura após 120 min de tratamento. Para o processo $\text{FeOx}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-A}$, foi avaliada a influência da concentração de FeOx (18, 54 e 89 $\mu\text{mol L}^{-1}$), obtendo-se melhor resultado ao se empregar 54 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de FeOx na proporção molar de 1:9 de ferro/oxalato na presença de 4,0 mg L^{-1} de H_2O_2 . Sob tais condições experimentais, as concentrações dos compostos-alvo ficaram abaixo do limite de detecção (0,0033 $\mu\text{mol L}^{-1}$ para NAP e 0,01 $\mu\text{mol L}^{-1}$ para GEM e HCTZ) após 15 min de irradiação. O tempo de meia-vida ($t_{1/2}$) para o processo $\text{FeOx}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-A}$ foi 5,2 vezes menor em relação ao processo $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-C}$ e 16,7 vezes menor em relação ao processo $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-A}$. Além disso, apresentou o menor custo de tratamento por m^3 de água contaminada. Assim,

RESUMO: A degradação da mistura dos fármacos gemfibrozil (GEM) hidroclorotiazida (HCTZ) e

o processo foto-Fenton pode ser utilizado como alternativa de tratamento para a degradação desses contaminantes.

PALAVRAS-CHAVE: Foto-Fenton modificado; ferrioxalato; fotocatalise heterogênea; peroxidação fotoassistida; radiação.

COMPARISON OF PHARMACEUTICALS DEGRADATION IN SURFACE WATER BY ADVANCED OXIDATION PROCESSES

ABSTRACT: The degradation of the mixture of the pharmaceutical drugs gemfibrozil (GEM) hydrochlorothiazide (HCTZ) and naproxen (NAP) by photolysis (UV-A and UV-C), photo-assisted peroxidation ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-C}$), heterogeneous photocatalysis ($\text{TiO}_2/\text{UV-A}$) and modified photo-Fenton ($\text{FeOx}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-A}$) was evaluated in surface waters (SW, Uberabinha river, Uberlândia). Initially, the influence of different pH values (4.0, 6.2 and 7.0) on photolysis under UV-C radiation was evaluated, and better efficiency was obtained at pH 6.2 (natural pH of Uberabinha river surface water). For the $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-C}$ process, different H_2O_2 concentrations (2.0, 4.0 and 6.0 mg L^{-1}) were evaluated, and the best degradation efficiency was obtained using 4.0 mg L^{-1} of the oxidant within 30 min of irradiation. In the $\text{TiO}_2/\text{UV-A}$ process, the influence of different concentrations of TiO_2 (50, 100, 150 e 200 mg L^{-1}) and H_2O_2 (1.0; 3.0; 6.0 and 9.0 mg L^{-1}) were evaluated. The best efficiency was achieved using 150 mg L^{-1} of TiO_2 and 6.0 mg L^{-1} of H_2O_2 , which reached 87% degradation of the mixture after 120 min of treatment. For the $\text{FeOx}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-A}$ process, various FeOx concentrations (18, 54 and 89 $\mu\text{mol L}^{-1}$) were evaluated, and the best result was obtained using 54 $\mu\text{mol L}^{-1}$ of FeOx in a molar ratio of 1:9 iron/oxalate in the presence of 4.0 mg L^{-1} of H_2O_2 . Under such conditions, concentrations of target compounds were below the detection limit (0.0033 $\mu\text{mol L}^{-1}$ for NAP and 0.01 $\mu\text{mol L}^{-1}$ for GEM and HCTZ) after 15 min of irradiation. Half-life time ($t_{1/2}$) calculated for the $\text{FeOx}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-A}$ process was 5.2 times lower than that obtained for the $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-C}$ process, and 16.7 times lower than the $t_{1/2}$ obtained for the $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-A}$ process. Thus, the photo-Fenton process can be used as an alternative treatment for the degradation of these contaminants.

KEYWORDS: Modified photo-Fenton, ferrioxalate, heterogeneous photocatalysis; photo-assisted peroxidation; radiation.

1 | INTRODUÇÃO

O crescimento da economia global aliado ao aumento populacional tem sido apontado como precursor na expansão de atividades industriais e no aumento da produção agrícola. Essas atividades são as principais consumidoras de recursos hídricos e geram grande quantidade de resíduos, alguns dos quais com características recalcitrantes (SHUKLA et al., 2010). No entanto, a disposição e o tratamento inadequado desses resíduos geram impactos ambientais sobre o meio biótico e abiótico (MONTAGNER; VIDAL; ACAYABA, 2017).

Diferentes classes de compostos como fármacos, produtos de higiene pessoal, esteróides, hormônios, detergentes, pesticidas, plásticos, drogas ilícitas e metabólitos de degradação desses compostos têm sido detectados em estudos de monitoramento

ambiental (BÖGER et al., 2021; LÓPEZ-GARCÍA et al., 2021) e fazem parte dos poluentes denominados de contaminantes de interesse emergente (CIE). Os CIE são substâncias químicas de origem antrópica e natural, cuja ocorrência ou relevância no ambiente foi constatada a partir do início da década de 1990, com potencial ou real ameaça à saúde humana e/ou ambiente e que não possuem legislação que estabeleça tanto os padrões de potabilidade ou níveis de toxicidade seguro (MONTAGNER; VIDAL; ACAYABA, 2017; STARLING; AMORIM; LEÃO, 2019).

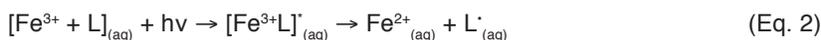
Existem várias fontes de entrada dos CIE em compartimentos aquáticos: (i) efluente doméstico e lançamento de efluentes contendo fármacos por indústrias farmacêuticas e hospitais, (ii) eliminação de medicamentos vencidos ou não consumidos, (iii) uso de fezes de animais como adubo para o solo e (iv) contaminação do solo, pela aplicação de lodos provenientes de estação de tratamento de esgoto a campos agrícolas, com posterior escoamento para águas superficiais (STARLING; AMORIM; LEÃO, 2019).

Em relação aos fármacos, vale ressaltar que muitos são lipossolúveis e apresentam baixa volatilidade e biodegradabilidade, que favorecem a sua bioacumulação e persistência no ambiente, contribuindo para o desencadeamento de alguns efeitos deletérios a biota aquática (BUENO et al., 2012). Dentre eles, destacam-se o gemfibrozil (GEM), a hidroclorotiazida (HCTZ) e o naproxeno (NAP) pelo fato de terem sido detectados em concentrações acima de $1 \mu\text{g L}^{-1}$ em águas superficiais (CAHILL et al., 2012; DODGEN et al., 2017; MARSIK et al., 2017). Assim, é importante avaliar alternativas para a degradação desses compostos.

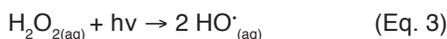
Uma das alternativas promissoras para remoção de CIE em matrizes aquosas são os processos de oxidação avançada (POA), que consistem na geração de radicais hidroxilas (HO^\cdot) (BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR, 2014) e sulfato ($\text{SO}_4^{\cdot-}$) (MIRALLES-CUEVAS et al., 2019) que, devido aos altos valores de seus potenciais padrão de redução ($E^\circ = +2,6\text{-}3,1\text{V}$), são capazes de oxidar e mineralizar uma diversificada classe de compostos orgânicos (MIRALLES-CUEVAS et al., 2019). Os POA são classificados em sistemas homogêneos ou heterogêneos e podem ocorrer na presença ou ausência da radiação.

Neste trabalho, atenção especial é dada aos processos que envolvem a radiação para geração de radicais HO^\cdot , em específico os processos foto-Fenton modificado ($\text{FeOx}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-A}$), peroxidação foto-assistida ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-C}$) e fotocatalise heterogênea ($\text{TiO}_2/\text{UV-A}$ e $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-A}$). A principal desvantagem do processo Fenton (equação 1) é a sua faixa restrita de pH (2,5-3,0), pois, a precipitação de Fe(III) como hidróxidos insolúveis ocorre em pH acima de 3,0, diminuindo drasticamente a sua interação com o H_2O_2 e, conseqüentemente, há baixa produção de radicais HO^\cdot . Por outro lado, em valores de pH abaixo de 2,5, apesar de as espécies de ferro permanecerem solúveis, a velocidade de degradação também diminui, devido aos íons H^+ em altas concentrações atuarem como sequestradores de radicais HO^\cdot (LAL; GARG, 2017; PAIVA et al., 2018). Portanto, o processo foto-Fenton modificado ($\text{FeOx}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-A}$) caracterizado pelo uso de ligantes orgânicos de

Fe(III) (equação 2) como ferrioxalato (FeOx), tem sido apontado como alternativa para superar a limitação referente ao pH no processo Fenton clássico. O uso desses ligantes permitem aplicar o processo foto-Fenton em valores de pH próximos à neutralidade devido à geração de complexos orgânicos de Fe(III) solúveis e fotossensíveis (CLARIZIA et al., 2017).



A fotoperoxidação, um POA baseado na combinação da radiação UV-C com o H_2O_2 , aumenta a eficiência de degradação quando comparado ao uso isolado de radiação UV-C devido à geração de radicais hidroxilas através da quebra homolítica de H_2O_2 (equação 3) (LEYVA et al., 2017; MONDAL; SAHA; SINHA, 2018).



Além disso, o H_2O_2 é estável, solúvel em água e disponível comercialmente, o que torna o processo H_2O_2 /UV-C vantajoso em relação a outros POA e, não há formação de lodo no final do processo (MATAFONOVA; BATOEVI, 2018).

Aliados aos outros POA, a fotocatalise heterogênea, um processo que consiste na excitação eletrônica de um óxido semiconductor, pela luz solar ou luz artificial, gera radicais HO^\cdot que são responsáveis pela oxidação da matéria orgânica (NEZAR; LAOUFI, 2018). Vários semicondutores podem ser utilizados na fotocatalise heterogênea, tais como: Fe_2O_3 , ZnO, ZnS, CdS e TiO_2 (IBHADON; FITZPATRICK, 2013). Contudo, o TiO_2 é o mais amplamente utilizado devido a algumas propriedades, entre as quais: (i) insolubilidade em água; (ii) fotoestabilidade e (iii) estabilidade química em uma ampla faixa de pH (6,5 a 8,0) (KHAKI et al., 2017). Como apenas 3-5% da radiação solar incidente na superfície da Terra corresponde à luz UV, o uso de TiO_2 é limitado. Devido ao valor da sua energia de gap (+3,2 eV), o TiO_2 precisa de radiação UV (300-400 nm) para se tornar fotoativado (DEWIL et al., 2017; MAZIVILA et al., 2019).

Vários trabalhos avaliando a degradação dos compostos-alvo em meio ácido pelo processo Fenton e foto-Fenton (GIMENO et al., 2016) em água desionizada e, em concentrações na ordem de mg L^{-1} por diferentes POA (PAN et al., 2018) foram publicados. Contudo, após revisão da literatura, observou-se uma escassez de trabalhos que reportassem estudos de degradação simultânea destes três fármacos em água de rio e em concentrações mais próximas as detectadas nessa matriz aquosa.

Assim, o presente estudo visa avaliar a degradação da mistura dos fármacos GEM, HCTZ e NAP em água superficial do rio Uberabinha por diferentes POAs ($\text{FeOx}/\text{H}_2\text{O}_2$ /UV-A, H_2O_2 /UV-C e TiO_2 /UV-A) em condições mais próximas às reais e, comparar o potencial

e a eficácia de cada processo avaliado como alternativa para a degradação deste tipo de poluente.

2 | MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Reagentes

Todas as soluções foram preparadas em água desionizada e com reagentes de grau analítico. Os padrões de GEM, HCTZ e NAP com grau de pureza de 99% (m/m), foram adquiridos da Sigma-Aldrich. As análises cromatográficas foram realizadas em um HPLC-DAD, utilizando metanol grau HPLC-UV 99,9% (v/v). Os demais reagentes utilizados neste trabalho foram: NH_4VO_3 , H_2O_2 (30% v/v), $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ e $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Vetec); $\text{C}_4\text{K}_2\text{O}_9\text{Ti} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich $\geq 90\%$ m/m); $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, Na_2SO_3 , 1, 10-fenantrolina (Synth); $\text{K}_3\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} - \text{FeOx}$, CH_3COONa (Panreac) e o TiO_2 P-25 (Evonik Corporation).

2.2 Água superficial – rio Uberabinha

A matriz da água do rio Uberabinha (água bruta) foi coletada na Estação de Tratamento de Água (ETA Bom Jardim), a qual abastece a população de Uberlândia – Minas Gerais (Brasil). A coleta foi efetuada antes dos processos de tratamento e, as amostras foram armazenadas e mantidas sob refrigeração a 4 °C durante 3 semanas até a execução dos experimentos. Os parâmetros físico-químicos e biológicos foram fornecidos pelo Departamento Municipal de Água e Esgoto (DMAE).

2.3 Preparo da solução estoque da mistura dos fármacos

Preparou-se uma solução estoque dos fármacos (18 mmol L⁻¹) em metanol grau HPLC. A partir dessa solução foi feita a fortificação na matriz real para resultar na concentração desejada dos compostos-alvo (1,8 μmol L⁻¹ de cada composto), a qual corresponde a concentrações comuns de 451 μg L⁻¹ de GEM, 536 μg L⁻¹ de HCTZ e 413 μg L⁻¹ de NAP.

2.4 Determinação da concentração dos fármacos HCTZ, NAP e GEM

A concentração da mistura de fármacos (GEM, HCTZ e NAP) foi determinada usando um cromatógrafo líquido Shimadzu – (LC-6AD), equipado com injetor automático (SIL-10AF) utilizando uma coluna C-18 fase reversa - Phenomenex (5 μm, 250 x 4,60 mm) e detector UV-DAD, SPD-M20A – Shimadzu. Em todos processos avaliados, os resultados de degradação foram apresentados em função das médias das concentrações normalizadas dos compostos-alvo em cada instante (equação 4).

$$C_{(t)} = \frac{C_{\text{GEM}(t)} + C_{\text{HCTZ}(t)} + C_{\text{NAP}(t)}}{3} \quad (\text{Eq. 4})$$

Onde, $C_{(t)}$: média das concentrações dos compostos-alvo em cada tempo de

amostragem; $C_{GEM(t)}$, $C_{HCTZ(t)}$ e $C_{NAP(t)}$: concentração normalizada, respectivamente, de GEM, HCTZ e NAP em cada tempo de amostragem.

A determinação da concentração dos compostos-alvo foi feita conforme metodologia descrita em Paiva et al. (2018). Os limites de detecção (LD) obtidos para cada composto foram $0,0033 \mu\text{mol L}^{-1}$ para NAP e $0,01 \mu\text{mol L}^{-1}$ para GEM e HCTZ.

3 | RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 Processo UV-C

Antes da aplicação dos POA, foi avaliada a influência da fotólise direta usando a radiação UV-C em diferentes valores iniciais de pH (4,0; 6,2 e 7,0) (Figura 1). Neste processo, a solução contendo a mistura de fármacos foi irradiada durante 30 min, utilizando-se duas lâmpadas germicidas de 8 W.

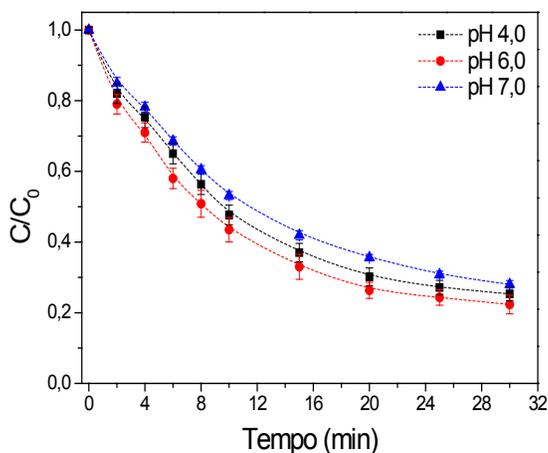


Figura 1: Influência do pH na degradação da mistura dos fármacos por fotólise UV-C. Condições iniciais: $[\text{GEM}] = [\text{HCTZ}] = [\text{NAP}] = 1,8 \mu\text{mol L}^{-1}$.

A Figura 1 mostra que os compostos-alvo são passíveis à fotodegradação na presença de radiação UV-C, sendo obtido 78% de degradação após 30 min de irradiação em pH 6,2 (natural da matriz). Além disso, não houve diferença significativa para os valores de pH avaliados (entre 4,0 e 7,0). Assim, os experimentos seguintes combinando H_2O_2 foram feitos em pH natural dessa solução.

3.2 Processo $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UVC}$

A combinação da radiação UV-C com diferentes concentrações de H_2O_2 foi avaliada

(Figura 2). Houve uma melhora na eficiência de degradação da mistura dos fármacos na presença de H_2O_2 devido à geração de radicais HO^\cdot através da quebra hemolítica de H_2O_2 (equação 3).

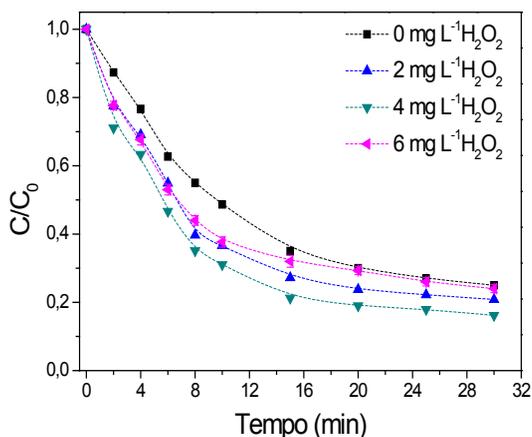


Figura 2: Influência da concentração de H_2O_2 na degradação da mistura dos fármacos pelo processo $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-C}$. Condições iniciais: $[\text{GEM}] = [\text{HCTZ}] = [\text{NAP}] = 1,80 \mu\text{mol L}^{-1}$ e $\text{pH} = 6,2$.

O melhor resultado de degradação ocorreu com o emprego de $4,0 \text{ mg L}^{-1}$ de H_2O_2 ; uma eficiência máxima de 84% foi alcançada após 30 min de irradiação (Figura 2). Para a maior concentração de H_2O_2 ($6,0 \text{ mg L}^{-1}$) avaliada ocorreu uma redução na degradação da mistura (Figura 2), a qual pode ser atribuída tanto a ocorrência de reações paralelas que atuam como sequestradores de radicais HO^\cdot (MONDAL; SAHA; SINHA, 2018), quanto por reações de recombinação entre estes radicais (LIU et al., 2016), levando a formação dos radicais hidroperoxila (HO_2^\cdot) que, devido ao seu menor potencial padrão de redução (+1,42 V) quando comparado ao radical HO^\cdot (+2,80 V), diminuem a eficiência de degradação (LIU et al., 2016).

3.3 Processo $\text{TiO}_2/\text{UV-A}$

A influência da concentração do catalisador TiO_2 P-25 ($50, 100, 150$ e 200 mg L^{-1}) na presença de radiação UV-A foi avaliada e comparada ao processo isolado UV-A (Figura 3).

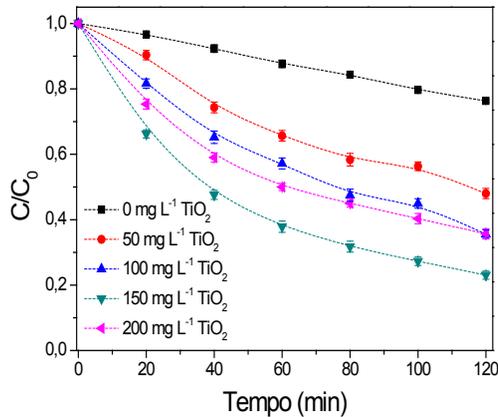


Figura 3: Influência da concentração de TiO₂ P-25 na degradação da mistura dos fármacos pelo processo TiO₂/UV-A. Condições iniciais: [GEM] = [HCTZ] = [NAP] = 1,80 μmol L⁻¹ e pH 6,2.

A degradação da mistura dos fármacos foi de apenas 24% após 120 min de irradiação na presença isolada de irradiação UV-A (Figura 3). Por outro lado, um aumento expressivo na eficiência de degradação foi obtido ao combinar radiação UV-A com TiO₂ até uma concentração de 150 mg L⁻¹, atingindo-se 67% de eficiência de degradação. Em concentrações maiores (200 mg L⁻¹ de TiO₂), houve uma redução na eficiência de degradação (Figura 3). Este comportamento pode ser atribuído à: (i) redução da quantidade de fotoenergia que é transferida para o meio em função da maior turbidez conferida pelas partículas do catalisador que possui um efeito inibidor sobre a penetração da luz, em função da diminuição da quantidade de fótons que serão efetivamente transferidos (KOLTSAKIDOU et al., 2017) e, (ii) agregação das partículas do catalisador em suspensão, diminuindo a área superficial que contém os sítios ativos (GOMES JÚNIOR et al., 2017).

O uso de diferentes concentrações de H₂O₂ combinado ao processo TiO₂/UV-A também foi avaliado (Figura 4).

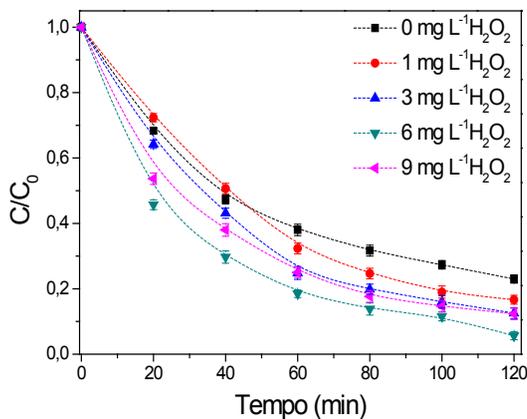


Figura 4: Influência da concentração de H_2O_2 na degradação da mistura dos fármacos pelo processo $\text{TiO}_2/\text{UV-A}$. Condições iniciais: $[\text{GEM}] = [\text{HCTZ}] = [\text{NAP}] = 1,80 \mu\text{mol L}^{-1}$; $[\text{TiO}_2] = 150 \text{ mg L}^{-1}$ e $\text{pH} = 6,2$.

Um aumento na eficiência de degradação da mistura dos fármacos foi observado ao se adicionar o oxidante H_2O_2 , chegando a 94% com $6,0 \text{ mg L}^{-1}$ do oxidante (Figura 4). Na presença de $9,0 \text{ mg L}^{-1}$ de H_2O_2 , houve uma redução na eficiência do processo (Figura 4). Isto pode ser atribuído ao excesso de H_2O_2 que pode: (i) adsorver sobre a superfície do catalisador, ocasionando alterações tanto na superfície quanto em sua atividade catalítica; (ii) competir com os compostos-alvo e outras substâncias presentes na composição da matriz pelos radicais HO^\bullet ou (iii) reagir com os sítios de adsorção, ocasionando a diminuição na eficiência (NOSAKA; NOSAKA, 2017).

3.4 Processo foto-Fenton

A influência da concentração de FeOx (18 , 54 e $89 \mu\text{mol L}^{-1}$), no processo foto-Fenton modificado na presença de uma concentração inicial de $4,0 \text{ mg L}^{-1}$ de H_2O_2 e em pH natural dessa matriz ($\text{pH} 6,2$) foi avaliada (Figura 5).

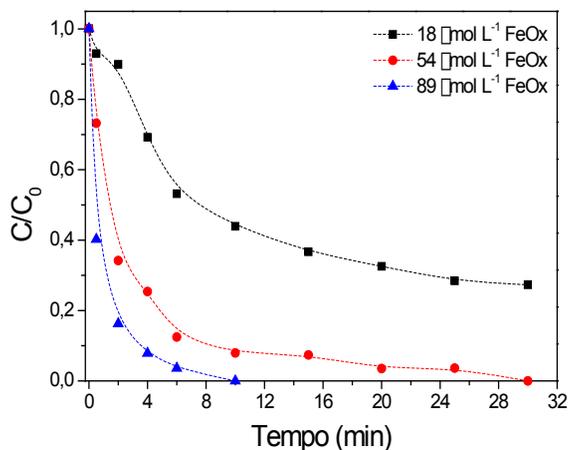


Figura 5: Efeito da concentração de FeOx na degradação da mistura dos fármacos pelo processo foto-Fenton modificado. Condição inicial: [GEM] = [HCTZ] = [NAP] = $1,80 \mu\text{mol L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 4,0 \text{ mg L}^{-1}$ e $\text{pH} = 6,2$.

O aumento da concentração de FeOx, de 18 para $54 \mu\text{mol L}^{-1}$, influenciou significativamente a cinética e a eficiência de degradação alcançando concentrações abaixo do LD ($0,0033 \mu\text{mol L}^{-1}$ para NAP e $0,01 \mu\text{mol L}^{-1}$ para GEM e HCTZ) após 30 min de reação (Figura 5). Contudo, a melhor eficiência de degradação foi obtida ao se utilizar $89 \mu\text{mol L}^{-1}$ de FeOx, pois as concentrações ficaram abaixo do LD ($0,0033 \mu\text{mol L}^{-1}$ para NAP e $0,01 \mu\text{mol L}^{-1}$ para GEM e HCTZ) dos compostos-alvo após 10 min de irradiação. No entanto, a concentração de $54 \mu\text{mol L}^{-1}$ foi escolhida para avaliar a influência da proporção ferro/ligante, representada como $\text{Fe}^{3+}:\text{Ox}$, na degradação da mistura dos fármacos, a fim de avaliar melhor a influência do excesso do oxalato (1:3; 1:6; 1:9 e 1:12) no perfil da cinética do decaimento da concentração dos fármacos (Figura 6).

Melhores resultados foram obtidos na proporção molar de $\text{Fe}^{3+}:\text{Ox}$ de 1:9, visto que as concentrações dos compostos-alvos ficaram abaixo dos respectivos LD ($0,0033 \mu\text{mol L}^{-1}$ para NAP e $0,01 \mu\text{mol L}^{-1}$ para GEM e HCTZ) após 15 min de reação. Por outro lado, na presença da maior proporção de $\text{Fe}^{3+}:\text{Ox}$ (1:12), houve uma redução na degradação (Figura 6). Isso pode ser atribuído ao excesso do oxalato, o qual compete com os compostos-alvo pelos radicais HO^\bullet (CLARIZIA et al., 2017).

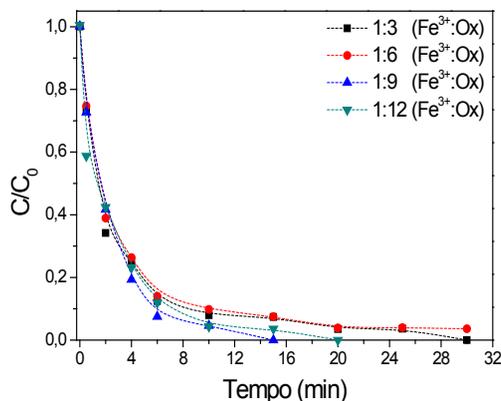


Figura 6: Influência da proporção molar Fe^{3+} : Ox na degradação da mistura dos fármacos. Condições iniciais: $[\text{GEM}] = [\text{HCTZ}] = [\text{NAP}] = 1,8 \mu\text{mol L}^{-1}$; $[\text{Fe}^{3+}] = 54 \mu\text{mol L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 4,0 \text{ mg L}^{-1}$.

3.5 Estudos cinéticos

Os estudos cinéticos da mistura dos compostos-alvo foram feitos em condições otimizadas dos POA avaliados. Em todos os processos, o estudo sugeriu um modelo cinético de primeira ordem e o coeficiente de correlação (R^2) foi calculado ajustando os dados por regressão linear a um modelo cinético de pseudo-primeira ordem. Os valores da constante cinética da reação (k), o tempo de meia-vida ($t_{1/2}$) e o coeficiente de correlação (R^2) são apresentados na Tabela 1.

Processos	FeOx ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	TiO_2 (mg L^{-1})	H_2O_2 (mg L^{-1})	k (min^{-1})	R^2	$t_{1/2}$ (min)	Custo (R\$)
FeOx/ H_2O_2 /UV-A	54	486	-	4	0,33	0,95	2,1	38
TiO_2 / H_2O_2 /UV-A	-	-	150	6	0,020	0,92	35	1231
H_2O_2 /UV-C	-	-	-	4	0,062	0,95	11	54

Tabela 1. Parâmetros cinéticos obtidos durante a degradação da misturados fármacos por diferentes POA em condições otimizadas. Condições iniciais: $[\text{GEM}] = [\text{HCTZ}] = [\text{NAP}] = 1,8 \mu\text{mol L}^{-1}$; pH 6,2.

Maiores valores de constantes de velocidade (k) e menores valores de tempo de meia-vida ($t_{1/2}$) foram obtidos usando o processo foto-Fenton ($\text{FeOx}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-A}$) seguido de fotoperoxidação ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-C}$) e fotocatalise heterogênea ($\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-A}$), Tabela 1. O $t_{1/2}$ para o processo foto-Fenton foi 5,2 vezes menor em relação ao processo $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-C}$ e 16,7 vezes menor em relação ao processo $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-A}$ (Tabela 1). Além disso, apresentou o menor custo de tratamento por m^3 (Tabela 1), considerando a redução da concentração

inicial de cada composto em uma ordem de magnitude (BOLTON et al., 2001). Assim, o processo foto-Fenton pode ser utilizado como alternativa de tratamento para a degradação desses contaminantes.

4 | CONCLUSÕES

A degradação da mistura dos fármacos GEM, HCTZ e NAP foi influenciada diretamente pela fotólise UV-C, fotoperoxidação ($H_2O_2/UV-C$), fotocatalise heterogênea ($TiO_2/UV-A$ e $TiO_2/H_2O_2/UV-A$) e foto-Fenton modificado ($FeOx/H_2O_2/UV-A$), sendo obtido melhores resultados de degradação pelo processo $FeOx/H_2O_2/UV-A$. Maiores valores de constante de velocidade e menores valores de tempo de meia-vida foram obtidos usando o processo $FeOx/H_2O_2/UV-A$. Além disso, este processo apresentou o menor custo de tratamento quando comparado aos outros POA avaliados, o que permite inferir que o processo foto-Fenton é uma alternativa viável de tratamento para a degradação desses contaminantes. Além disso, o uso de radiação solar pode ser aplicado e contribuir para reduzir o custo do tratamento.

REFERÊNCIAS

BABUPONNUSAMI, A.; MUTHUKUMAR, K. A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 2, n. 1, p. 557–572, 2014.

BÖGER, B. et al. Occurrence of antibiotics and antibiotic resistant bacteria in subtropical urban rivers in Brazil. **Journal of Hazardous Materials**, v. 402, n. July 2020, p. 123448, 2021.

BOLTON, J. R. et al. Figures-of-merit for the technical development and application of advanced oxidation technologies for both electric- and solar-driven systems. **Pure and Applied Chemistry**, v. 73, n. 4, p. 627–637, 2001.

BUENO, M. J. M. et al. Occurrence and persistence of organic emerging contaminants and priority pollutants in five sewage treatment plants of Spain: Two years pilot survey monitoring. **Environmental Pollution**, v. 164, p. 267–273, 2012.

CAHILL, M. G. et al. A critical evaluation of liquid chromatography with hybrid linear ion trap-Orbitrap mass spectrometry for the determination of acidic contaminants in wastewater effluents. **Journal of Chromatography A**, v. 1270, p. 88–95, 2012.

CLARIZIA, L. et al. Applied Catalysis B : Environmental Homogeneous photo-Fenton processes at near neutral pH : A review. **Applied Catalysis B, Environmental**, v. 209, p. 358–371, 2017.

DEWIL, R. et al. New perspectives for Advanced Oxidation Processes. **Journal of Environmental Management**, v. 195, p. 93–99, 2017.

DODGEN, L. K. et al. Characterizing pharmaceutical, personal care product, and hormone contamination in a karst aquifer of southwestern Illinois, USA, using water quality and stream flow parameters. **Science of the Total Environment**, v. 578, p. 281–289, 2017.

GIMENO, O. et al. Removal of emerging contaminants from a primary effluent of municipal wastewater by means of sequential biological degradation-solar photocatalytic oxidation processes. **Chemical Engineering Journal**, v. 290, p. 12–20, 2016.

GOMES JÚNIOR, O. et al. Optimization of fipronil degradation by heterogeneous photocatalysis: Identification of transformation products and toxicity assessment. **Water Research**, v. 110, p. 133–140, 2017.

IBHADON, A. O.; FITZPATRICK, P. Heterogeneous photocatalysis: Recent advances and applications. **Catalysts**, v. 3, n. 1, p. 189–218, 2013.

KHAKI, M. R. D. et al. Application of doped photocatalysts for organic pollutant degradation - A review. **Journal of Environmental Management**, v. 198, p. 78–94, 2017.

KOLTSAKIDOU, A. et al. Cytarabine degradation by simulated solar assisted photocatalysis using. **Chemical Engineering Journal**, v. 316, p. 823–831, 2017.

LAL, K.; GARG, A. Utilization of dissolved iron as catalyst during Fenton-like oxidation of pretreated pulping effluent. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 111, p. 766–774, 2017.

LEYVA, E. et al. A Review on Chemical Advanced Oxidation Processes for Pharmaceuticals with Paracetamol as a Model Compound. Reaction Conditions, Intermediates and Total Mechanism. **Current Organic Chemistry**, v. 22, n. 1, p. 2–17, 2017.

LIU, Y. et al. Degradation kinetics and mechanism of oxytetracycline by hydroxyl radical-based advanced oxidation processes. **Chemical Engineering Journal**, v. 284, p. 1317–1327, 2016.

LÓPEZ-GARCÍA, E. et al. Drugs of abuse and their metabolites in river sediments: Analysis, occurrence in four Spanish river basins and environmental risk assessment. **Journal of Hazardous Materials**, v. 401, n. April 2020, p. 123312, 2021.

MARSIK, P. et al. Non-steroidal anti-inflammatory drugs in the watercourses of Elbe basin in Czech Republic. **Chemosphere**, v. 171, p. 97–105, 2017.

MATAFONOVA, G.; BATOEV, V. Recent advances in application of UV light-emitting diodes for degrading organic pollutants in water through advanced oxidation processes: A review. **Water Research**, v. 132, p. 177–189, 2018.

MAZIVILA, S. J. et al. A review on advanced oxidation processes: From classical to new perspectives coupled to two- and multi-way calibration strategies to monitor degradation of contaminants in environmental samples. **Trends in Environmental Analytical Chemistry**, v. 24, p. 1–10, 2019.

MIRALLES-CUEVAS, S. et al. EDDS as complexing agent for enhancing solar advanced oxidation processes in natural water: Effect of iron species and different oxidants. **Journal of Hazardous Materials**, v. 372, n. March 2018, p. 129–136, 2019.

MONDAL, S. K.; SAHA, A. K.; SINHA, A. Removal of ciprofloxacin using modified advanced oxidation processes: Kinetics, pathways and process optimization. **Journal of Cleaner Production**, v. 171, p. 1203–1214, 2018.

MONTAGNER, C. C.; VIDAL, C.; ACAYABA, R. D. Contaminantes emergentes em matrizes aquáticas do Brasil: Cenário atual e aspectos analíticos, ecotoxicológicos e regulatórios. **Química Nova**, v. 40, n. 9, p. 1094–1110, 2017.

NEZAR, S.; LAOUFI, N. A. Electron acceptors effect on photocatalytic degradation of metformin under sunlight irradiation. **Solar Energy**, v. 164, n. March, p. 267–275, 2018.

NOSAKA, Y.; NOSAKA, A. Y. Generation and Detection of Reactive Oxygen Species in Photocatalysis. **Chemical Reviews**, v. 117, n. 17, p. 11302–11336, 2017.

PAIVA, V. A. B. et al. Simultaneous degradation of pharmaceuticals by classic and modified photo-Fenton process. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, n. 1, 2018.

PAN, M. et al. Environmental Science Emerging investigators series : comparative study of naproxen degradation by the UV / chlorine and. **Environmental Science: Water Research & Technology** n. 1, p. 1219–1230, 2018.

SHUKLA, P. et al. Adsorption and heterogeneous advanced oxidation of phenolic contaminants using Fe loaded mesoporous SBA-15 and H₂O₂. **Chemical Engineering Journal**, v. 164, n. 1, p. 255–260, 2010.

STARLING, M. C. V. M.; AMORIM, C. C.; LEÃO, M. M. D. Occurrence, control and fate of contaminants of emerging concern in environmental compartments in Brazil. **Journal of Hazardous Materials**, v. 372, n. April 2018, p. 17–36, 2019.

SOBRE O ORGANIZADOR

CLEISEANO EMANUEL DA SILVA PANIAGUA - Técnico em química pelo Colégio Profissional de Uberlândia (2008), Bacharel em Química pela Universidade Federal de Uberlândia (2010), Licenciado em Química pela Universidade de Uberaba (2011). Especialista em Metodologia do Ensino de Química e em Docência do Ensino Superior pela Faculdade JK Serrana em Brasília (2012). Mestre em Química pela Universidade Federal de Uberlândia (2015), com ênfase em desenvolvimento de um bioadsorvente para remoção dos íons metálicos As(V), Sb (III) e Se (IV) em diferentes matrizes aquáticas. Doutor em Química pela Universidade Federal de Uberlândia (2018), com ênfase em Processos Oxidativos Avançados [fotocatálise heterogênea ($\text{TiO}_2/\text{UV-A}$ e $\text{TiO}_2/\text{Solar}$, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-C}$) para remoção de contaminantes de interesse emergente (CIE) em diferentes matrizes aquáticas. Atualmente realiza Pós-doutorado na Universidade Federal de Uberlândia com ênfase em aplicação de novos agentes oxidantes empregando radiação solar para remoção de CIE em efluentes provenientes de estação de tratamento de esgoto. Possui 11 anos de experiência como técnico em química no Instituto Federal de Goiás, tendo atuado como responsável por análises de parâmetros físico-químicos e biológicos de águas e efluentes provenientes de estação de tratamento de esgoto. Atualmente, vem atuando nas seguintes linhas de pesquisa: (i) Desenvolvimento de novas metodologias para tratamento e recuperação de resíduos químicos gerados em laboratórios de instituições de ensino e pesquisa; (ii) Estudos de monitoramento de CIE; (iii) Desenvolvimento de novas tecnologias avançadas para remoção de CIE em diferentes matrizes aquáticas; (iv) Aplicação de processos oxidativos avançados ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-C}$, $\text{TiO}_2/\text{UV-A}$ e foto-Fenton e outros) para remoção de CIE em efluentes provenientes de estação de tratamento de esgoto para fins de reutilização; (v) Estudo e desenvolvimento de novos bioadsorventes para remediação ambiental de CIE em diferentes matrizes aquáticas e (vi) Educação Ambiental.

ÍNDICE REMISSIVO

A

- Abióticos 35
- Ácidos graxos 30, 34, 35, 36, 37, 38, 39, 40, 41
- Águas residuais 43, 53, 58, 115
- Amperometria 43
- Analito 4, 60, 62, 79, 89, 94, 132, 133, 156
- Ânions 43, 46, 47, 48, 74, 118
- Antibióticos 73, 74
- Anti-inflamatório 22
- Antimicrobiano 1
- Antioxidantes 1, 2, 22, 40
- Área superficial 74, 87, 91, 191
- Atividade biológica 14, 34, 174

B

- Bióticos 35

C

- Cascas 24, 25, 26, 29, 32
- Cátions 43, 46, 47, 48, 74, 118
- Células 35, 101, 102, 155, 157, 172, 173, 174, 175, 178, 179
- Celulose 66, 178, 179, 180, 181
- Chá 1, 2, 3, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 145, 146, 147
- Compostos voláteis 24, 26
- Condutividade 58, 65, 74, 87, 94, 178, 179, 180, 181, 182, 183
- Contaminação ambiental 74
- Contaminação de alimentos 167
- Contaminante emergente 73
- Corante 178, 179, 180, 181, 182, 183
- Cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas 24
- Curva analítica 52, 60, 65, 73, 76, 80, 81, 86, 89, 90, 95, 132, 133, 135, 137

D

- Desvio padrão relativo 57, 67, 81
- Doenças crônicas 2, 12

E

Eletrocatalítica 112, 123

Eletr deposição 44, 99, 100, 101, 102, 104, 105, 106, 108, 109, 170

Eletr odo modificado 52, 56, 57, 60, 63, 65, 68, 72, 73, 76, 86, 95, 112, 116, 117, 119, 121, 123, 124, 125

Eletrólito suporte 46, 47, 48, 60, 76, 112, 115, 119, 120, 125

Eletr o-oxidação 101

Eletr oquímica 43, 44, 45, 47, 51, 57, 58, 60, 63, 70, 74, 76, 85, 89, 90, 93, 99, 101, 102, 103, 112, 115, 117

Exatidão 4, 128, 131, 133, 135, 136, 137

F

Fármacos 53, 73, 144, 146, 147, 184, 185, 186, 187, 188, 189, 190, 191, 192, 193, 194, 195

Figuras de mérito 7, 9, 10, 11, 128, 131, 133, 135, 136, 137, 139

Filme híbrido 116, 117, 123, 124, 125

Folhas 3, 14, 15, 16, 17, 19, 20, 21, 22, 24, 25, 32, 76, 77, 92

Fotocatálise heterogênea 184, 185, 186, 187, 194, 195, 198

H

Hidrodestilação 14, 15, 16, 21, 22, 24, 27, 28, 29, 30, 31

L

Limite de detecção 8, 43, 53, 66, 80, 86, 95, 132, 184

Limite de quantificação 53, 80, 86, 95

M

Matrizes ambientais 73

Mecanismos de adsorção 87, 157, 158

Metais 3, 11, 43, 44, 45, 48, 99, 100, 112, 114, 115, 116, 167, 168, 169, 171, 172, 173, 174, 175, 176, 177

Métodos analíticos 1, 74, 112, 133, 136, 138, 139, 150

Microscopia eletrônica de varredura 88, 99, 103, 109

O

Óleos essenciais 14, 15, 16, 20, 21, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33

Osmose 178, 179, 180, 181, 182, 183

P

Peroxidação foto-assistida 186

Pesticidas 45, 142, 144, 145, 151, 174, 185

Planejamento experimental 128, 131, 137

Potencialmente tóxicos 153, 154, 158, 167, 168, 169, 172, 173, 174, 175, 176

Precisão 4, 7, 8, 61, 68, 76, 81, 128, 131, 133, 135, 136, 137

Preparo de amostra 58, 130, 140, 142, 148, 151

Processos metabólicos 35, 153, 155

Processos oxidativos avançados 198

Produtos naturais 2, 24, 35

Q

QuEChERS 140, 142, 143, 144, 148, 149, 150, 151

Química verde 140, 141, 142, 145, 146, 147, 148, 150, 151

Quimiometria 1, 4

R

Radiação 4, 32, 103, 132, 184, 185, 186, 187, 189, 190, 191, 195, 198

Repetibilidade 57, 61, 67, 73, 76, 81

Reprodutibilidade 57, 61, 67, 73, 76, 81

Resíduos 58, 74, 116, 140, 141, 142, 144, 147, 148, 150, 170, 185, 198

S

Sensibilidade 4, 7, 56, 58, 62, 73, 74, 78, 94, 132, 135, 140

Sensor 54, 56, 57, 59, 66, 67, 68, 69, 70, 72, 73, 83, 84, 85, 86, 97, 98, 126, 127

Sensor eletroquímico 56, 59, 72, 85, 86

Solvente 16, 27, 28, 29, 31, 58, 131, 144, 147, 178, 180, 182

V

Voltametria cíclica 43, 46, 50, 53, 101, 112, 116, 120, 125

Voltametria de pulso diferencial 56, 60, 76, 86, 89

Voltamograma 99, 105, 106, 121

Trabalhos nas Áreas de Fronteira da Química 2

- 🌐 www.atenaeditora.com.br
- ✉ contato@atenaeditora.com.br
- 📷 @atenaeditora
- 📘 www.facebook.com/atenaeditora.com.br



Trabalhos nas Áreas de Fronteira da Química 2

- 🌐 www.atenaeditora.com.br
- ✉ contato@atenaeditora.com.br
- 📷 @atenaeditora
- 📘 www.facebook.com/atenaeditora.com.br

