



Cleiseano Emanuel da Silva Paniagua
(Organizador)

Química:

Desvendando propriedades e
comportamentos da matéria


Atena
Editora
Ano 2021



Cleiseano Emanuel da Silva Paniagua
(Organizador)

Química:

Desvendando propriedades e
comportamentos da matéria


Ano 2021

Editora chefe

Profª Drª Antonella Carvalho de Oliveira

Editora executiva

Natalia Oliveira

Assistente editorial

Flávia Roberta Barão

Bibliotecária

Janaina Ramos

Projeto gráfico

Camila Alves de Cremo

Daphynny Pamplona

Luiza Alves Batista

Maria Alice Pinheiro

Natália Sandrini de Azevedo

Imagens da capa

iStock

Edição de arte

Luiza Alves Batista

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.

Open access publication by Atena Editora



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 Exatas e da Terra e Engenharias

Prof. Dr. Adélio Alcino Sampaio Castro Machado – Universidade do Porto

Profª Drª Ana Grasielle Dionísio Corrêa – Universidade Presbiteriana Mackenzie

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

Profª Drª 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
Profª Drª Érica de Melo Azevedo – Instituto Federal do Rio de Janeiro
Prof. Dr. Fabrício Menezes Ramos – Instituto Federal do Pará
Profª Dra. Jéssica Verger Nardeli – Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho
Prof. Dr. Juliano Carlo Rufino de Freitas – Universidade Federal de Campina Grande
Profª Drª 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
Profª Drª Neiva Maria de Almeida – Universidade Federal da Paraíba
Profª Drª Natiéli Piovesan – Instituto Federal do Rio Grande do Norte
Profª Drª Priscila Tessmer Scaglioni – Universidade Federal de Pelotas
Prof. Dr. Sidney Gonçalo de Lima – Universidade Federal do Piauí
Prof. Dr. Takeshy Tachizawa – Faculdade de Campo Limpo Paulista

Química: desvendando propriedades e comportamentos da matéria

Diagramação: Camila Alves de Cremo
Correção: Gabriel Motomu Teshima
Indexação: Amanda Kelly da Costa Veiga
Revisão: Os autores
Organizador: Cleiseano Emanuel da Silva Paniagua

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

Q6 Química: desvendando propriedades e comportamentos da matéria / 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 978-65-5983-635-2

DOI: <https://doi.org/10.22533/at.ed.352211211>

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; 6. Autorizam a edição da obra, que incluem os registros de ficha catalográfica, ISBN, DOI e demais indexadores, projeto visual e criação de capa, diagramação de miolo, assim como lançamento e divulgação da mesma conforme critérios da Atena Editora.

DECLARAÇÃO DA EDITORA

A Atena Editora declara, para os devidos fins de direito, que: 1. A presente publicação constitui apenas transferência temporária dos direitos autorais, direito sobre a publicação, inclusive não constitui responsabilidade solidária na criação dos manuscritos publicados, nos termos previstos na Lei sobre direitos autorais (Lei 9610/98), no art. 184 do Código Penal e no art. 927 do Código Civil; 2. Autoriza e incentiva os autores a assinarem contratos com repositórios institucionais, com fins exclusivos de divulgação da obra, desde que com o devido reconhecimento de autoria e edição e sem qualquer finalidade comercial; 3. Todos os e-book são *open access*, desta forma não os comercializa em seu site, sites parceiros, plataformas de *e-commerce*, ou qualquer outro meio virtual ou físico, portanto, está isenta de repasses de direitos autorais aos autores; 4. Todos os membros do conselho editorial são doutores e vinculados a instituições de ensino superior públicas, conforme recomendação da CAPES para obtenção do Qualis livro; 5. Não cede, comercializa ou autoriza a utilização dos nomes e e-mails dos autores, bem como nenhum outro dado dos mesmos, para qualquer finalidade que não o escopo da divulgação desta obra.

APRESENTAÇÃO

O e-book: “Química: Desvendando propriedades e comportamentos da matéria” é constituído por nove capítulos de livro que foram organizados em função da temática avaliada.

Os capítulos I e II apresentam a importância de se analisar as propriedades terapêuticas e os efeitos biológicos adversos provenientes das espécies Jatobá-da-mata (*Hymenaea courbaril*) e a Camomila-Vulgar (*Matricaria recutita*) que são bastante utilizadas na medicina popular e na formulação de fármacos. A primeira possui propriedades anti-inflamatória e antifúngica e uso em caso de doenças respiratórias. Já a segunda, é utilizada na formulação de cosméticos, aromatizantes e propriedades terapêuticas: tratamento da insônia, ansiedade, dispepsia e perturbações estomacais.

O capítulo III apresenta a excelente iniciativa por parte de professores e alunos do IFMT *campus* avançado de Sinop, que relataram os detalhes da iniciativa de produzir quase 4100 L de sabonete líquido destinado a atender a demanda de Centro de Referência de Assistência Social (CRAS), setores e serviços públicos, grupos comunitários e a comunidade interna do IFMT.

Os capítulos de IV a VI procuraram avaliar a eficiência de remoção de poluentes presentes em diferentes matrizes ambientais, respectivamente, a eficiência da enzima *Lacase* na captação e oxidação de corantes em efluentes têxteis, nanopartículas de ferro com extrato orgânico de *Azadirachta indica* para adsorção de mercúrio em águas e aplicação de catalisadores do tipo Perovskita para conversão de poluentes atmosféricos. Os resultados apresentados foram bastante promissores e demandam continuidade das pesquisas com o intuito de ser aplicado em larga escala.

O capítulo VII avaliou a síntese e caracterização de nano compósito magnético funcionalizado com óxido de zinco na superfície pelo método solvotermal assistido por micro-ondas (SAM), que apresentaram resultados promissores para tecnologia em estudos de ótica, catálise e piezoelectricidade. Já o capítulo VIII procurou avaliar os biomarcadores como processos biológicos que podem ocorrer de forma saudável e de forma patogena, podendo desencadear efeitos adversos, entre os quais: obesidade, pré-diabetes e diabetes *mellitus*; indicar e associar doenças como esquizofrenia, asma, Alzheimer, fibrose cística e diversos tipos de cânceres a produção de alguns gases poluentes e presentes na atmosfera. Por fim, o capítulo IX investigou as possíveis causas de derramamento de petróleo em plataformas localizadas no Golfo do México, apontando as possíveis causas que promovem o derramamento e os efeitos adversos a fauna e até mesmo a saúde humana de quem pode vir a ficar exposto a locais de derramamento.

Nesta perspectiva, a Atena Editora vem trabalhando com o intuito de estimular e incentivar os pesquisadores brasileiros e de outros países a publicarem seus trabalhos

com garantia de qualidade e excelência em forma de livros e capítulos de livros que são disponibilizados no site da Editora e em outras plataformas digitais com acesso gratuito. A associação destes e outros fatores fazem desta Editora, a maior do Brasil em relação à publicação de livros e capítulos de livros resultantes de trabalhos técnicos - científico em todas as áreas do conhecimento.


Cleiseano Emanuel da Silva Paniagua

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1..... 1

Hymenaea courbaril: ANÁLISE DE PROPRIEDADES TERAPÊUTICAS E EFEITOS BIOLÓGICOS DESCRITOS NA LITERATURA


Lidiany Damacena Cruvinel
Guilherme Costa Silva
Histeffany de Souza Arantes Dias
Camila Regina do Vale

 <https://doi.org/10.22533/at.ed.3522112111>

CAPÍTULO 2..... 6

Matricaria recutita: ANÁLISE DE PROPRIEDADES TERAPÊUTICAS E EFEITOS BIOLÓGICOS DESCRITOS NA LITERATURA


Guilherme Costa Silva
Lidiany Damacena Cruvinel
Juliano Kenzo Watanabe Santana
Camila Regina do Vale

 <https://doi.org/10.22533/at.ed.3522112112>

CAPÍTULO 3..... 11

O ESSENCIAL: O SABONETE QUE LAVA, HIGIENIZA E PROTEGE


Gilma Silva Chitarra
Fernanda Assis de Oliveira Nascimento
Hélio Coelho de Ornellas
Emerson Rodrigo Coletto
Tony Vicente de Oliveira
Senilde Solange Catelan
Cristiane Silva Chitarra
Bruno Rafael da Silva
Renata Luiza de Castilho Rossoni
Geise Ferreira

 <https://doi.org/10.22533/at.ed.3522112113>

CAPÍTULO 4..... 21

IMOBILIZAÇÃO DE ENZIMA LACASE E SUA EFICIÊNCIA NA OXIDAÇÃO E CAPTAÇÃO DE CORANTES TÊXTEIS

Verônica Távilla Ferreira Silva
Pedro Nascimento
Alex Fernando de Almeida
Ezequiel Marcelino da Silva


 <https://doi.org/10.22533/at.ed.3522112114>

CAPÍTULO 5..... 35

SÍNTESES DE NANOPARTÍCULAS DE HIERRO (FeNPs) CON EXTRACTO ORGÁNICO DE *Azadirachta indica* (NEEM) PARA LA ADSORCIÓN DEL MERCURIO EN EL AGUA

Marcel Oswaldo Méndez Mantuano
Gregorio Humberto Vásquez Montúfar


Ida Ivete Campi Mayorga
Bayardo David Caicedo González

 <https://doi.org/10.22533/at.ed.3522112115>

CAPÍTULO 6..... 61

ESTUDO DE CATALISADORES TIPO PEROVSKITA VISANDO A CONVERSÃO DE POLUENTES


Júlia Alanne Silvino dos Santos
Symone Leandro de Castro
Davidson Nunes de Oliveira
Filipe Martel de Magalhães Borges

 <https://doi.org/10.22533/at.ed.3522112116>

CAPÍTULO 7..... 74

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANO COMPÓSITO SUPERPARAMAGNÉTICO FUNCIONALIZADO COM WURTZITA POR MÉTODO SOLVOTERMA ASSISTIDO POR MICRO-ONDAS


Felipe Abreu da Silva
Marcelo Pereira da Rosa
Sergio da Silva Cava
Paulo Henrique Beck

 <https://doi.org/10.22533/at.ed.3522112117>

CAPÍTULO 8..... 82

POTENCIALIDADE DA TÉCNICA FOTOACÚSTICA PARA A DETECÇÃO DE BIOMARCADORES RESPIRATÓRIOS


Liana Genuncio Silva
Arthur George Tissi Batista
Rosana dos Santos Pereira
Leonardo Mota
Marcelo Silva Sthel
Marcelo Gomes da Silva
Maria Priscila Pessanha de Castro

 <https://doi.org/10.22533/at.ed.3522112118>

CAPÍTULO 9..... 98

CAUSAS DE DERRAMES PETROLEROS EN PLATAFORMAS SEMISUMERGIBLES EN EL GOLFO DE MEXICO

María Patricia Torres Magaña
Eduardo Enoch Galindo Sánchez
Miguel Guardado Zavala
Ana Laura Fernández Mena
María Rivera Rodríguez
Karina González Izquierdo

 <https://doi.org/10.22533/at.ed.3522112119>

SOBRE O ORGANIZADOR..... 106

ÍNDICE REMISSIVO 107

CAPÍTULO 1

Hymenaea courbaril: ANÁLISE DE PROPRIEDADES TERAPÊUTICAS E EFEITOS BIOLÓGICOS DESCRITOS NA LITERATURA

Data de submissão: 04/10/2021

Lidiany Damacena Cruvinel

Instituto Federal Goiano, Curso Técnico em Química Integrado ao Ensino Médio, Campus Iporá- Goiás
<http://lattes.cnpq.br/0575579461575208>

Guilherme Costa Silva

Instituto Federal Goiano, Curso Técnico em Química Integrado ao Ensino Médio, Campus Iporá- Goiás
<http://lattes.cnpq.br/8345903460056968>

Histeffany de Souza Arantes Dias

Instituto Federal Goiano, Curso Técnico em Química Integrado ao Ensino Médio, Campus Iporá- Goiás
<http://lattes.cnpq.br/9837511223225365>

Camila Regina do Vale

Instituto Federal Goiano, Campus Iporá- Goiás
<http://lattes.cnpq.br/626308475671910>

RESUMO: O emprego de plantas para prevenção ou tratamento de doenças é uma prática comum em diversas regiões brasileiras. Dentre as espécies usadas na medicina tradicional brasileira podemos inserir a *Hymenaea courbaril*, conhecida popularmente como jatobá-da-mata. Na medicina popular *H. courbaril* é empregada como anti-inflamatória, antifúngica. Apesar do amplo uso de plantas para fins terapêuticos, muitas espécies podem

ser genotóxicas e apresentar potencial risco à saúde. Diante disso o objetivo desse estudo foi realizar uma análise e levantamento de dados na literatura acerca das características biológicas e utilidades terapêuticas de *H. courbaril*. A revisão da literatura foi feita nos sites *Google Scholar* e *Science Direct*. Foram selecionados artigos escritos em português e preferencialmente com datas de publicação recentes. Foi feita uma análise dos achados em cada artigo para compor esse trabalho. Espera-se que o presente estudo possa embasar trabalhos futuros acerca da espécie.

PALAVRAS-CHAVE: Plantas Medicinais, Jatobá-da-Mata, Jatobá, *Hymenaea. courbaril*.

Hymenaea courbaril: ANALYSIS OF THERAPEUTIC PROPERTIES AND BIOLOGICAL EFFECTS DESCRIBED IN LITERATURE

ABSTRACT: The use of plants for disease prevention or treatment is a common practice in several Brazilian regions. Among the species used in traditional Brazilian medicine, we can include the *Hymenaea courbaril*, commonly known as jatobá-da-mata. In popular medicine *H. courbaril* is used as an anti-inflammatory, antifungal. Despite the widespread use of plants for therapeutic purposes, many species can be genotoxic and present a potential health risk. Therefore, the aim of this study was to carry out an analysis and survey of data in the literature about the biological characteristics and therapeutic uses of *H. courbaril*. The literature review was carried out on the Google Scholar and Science Direct websites. Articles written in Portuguese

and preferably with recent publication dates were selected. An analysis of the findings in each article was made to compose this work. It is expected that the present study may support future work on the species.

KEYWORDS: Medicinal Plants, Jatobá-da-mata, Jatobá, *Hymenaea courbaril*.

1 | INTRODUÇÃO

As plantas são usadas para prevenção ou tratamento de doenças desde a antiguidade (OLIVEIRA *et al.*, 2014). Segundo a Organização Mundial de Saúde (OMS) 65-80% da população dos países em desenvolvimento dependem de plantas medicinais para cuidados básicos de saúde (JUNIOR *et al.*, 2005). Dentre as espécies usadas na medicina tradicional brasileira podemos inserir a *Hymenaea courbaril*, conhecida popularmente como jatobá-da-mata.

H. courbaril pertence à família Fabaceae e é nativa do Paraná, Centro Oeste e floresta tropical amazônica (LORENZI e MATOS, 2002). Essa espécie é empregada na medicina popular como anti-inflamatória, antifúngica, para doenças respiratórias, dentre outras (AGUIAR, 2009; GUARIM-NETO e MORAIS, 2003; LORENZI e MATOS, 2002).

Apesar do amplo uso de plantas para fins terapêuticos, diversos estudos demonstram que muitas espécies utilizadas pela população podem ser tóxicas ou apresentar risco à saúde. Diante desse cenário, observa-se a necessidade de profissionais especializados para avaliação e orientação sobre as reações adversas e uso seguro de espécies vegetais (OLIVEIRA *et al.*, 2014). Destaca-se a importância do presente estudo, visto que a espécie já é utilizada pela população e pode apresentar princípios ativos com diversas atividades biológicas.

Devido a sua vasta utilização de *H. courbaril* na medicina alternativa e pela possibilidade de desenvolvimento de drogas utilizando seus princípios ativos, faz-se necessário o estudo de suas características biológicas. Diante disso, o objetivo desse estudo foi realizar uma revisão na literatura acerca das características biológicas e utilidades terapêuticas da *H. courbaril* e embasar futuras pesquisas acerca da espécie.

2 | METODOLOGIA

A análise e levantamento de dados da literatura aqui apresentada foi realizada nos sites *Google Scholar* e *Science Direct*. Foram selecionados artigos escritos em português e preferencialmente com datas de publicação recentes. Foi feita uma análise dos achados em cada artigo para compor o presente trabalho.

3 | CARACTERÍSTICAS BIOLÓGICAS E USOS DE *Hymenaea courbaril*

O território brasileiro é marcado pela presença da espécie *H. courbaril*,

especificamente na Mata Atlântica. Se tratando de uma árvore frutífera, essa colabora diretamente para a sobrevivência da fauna local. Além disso, o jatobá é considerado por muitas comunidades uma planta medicinal (COSTA *et al.*, 2011).

A utilização do jatobá para fins terapêuticos teve início pelo uso popular. Na maioria dos casos, esse uso ocorre sem prévio conhecimento de sua composição química e efeitos em sistemas biológicos. Devido a isso é essencial a interdisciplinaridade entre o conhecimento popular e o científico, buscando a disseminação de informações científicas junto a descoberta dos compostos presente nesta planta. Os resultados poderiam inclusive auxiliar no desenvolvimento de novos fármacos (BEZERRA, 2013).

A espécie também é empregada nos setores de construção civil e na fabricação de móveis, havendo grande demanda por sua madeira. A resina de sua casca é usada como matéria prima para incenso, combustível, verniz vegetal e impermeabilizador. A utilidade do Jatobá é abrangente, alcançando até mesmo a culinária brasileira, na fabricação de farinha (COSTA *et al.*, 2011). Devido a isso o Jatobá tornou-se uma árvore cobiçada por diferentes setores da sociedade que dependem de sua matéria-prima.

Dentre as características morfológicas do Jatobá, destaca-se sua altura com variação de 30 a 45 metros, sustentado por um caule cilíndrico e reto, composta por uma casca externa de coloração oscilante entre bege, cinza e marrom claro. A madeira possui uma coloração predominantemente vermelha e marrom-claro (COSTA *et al.*, 2011).

A madeira é formada pelo cerne (parte interna) e alborno (parte externa), sendo essa segunda, revestida por uma casca onde se esvai uma resina transparente, utilizada e comercializada, principalmente, como verniz (COSTA *et al.*, 2011). Em relação às folhas, elas são bifoliadas, retêm uma coloração verde, e quando secas são bege. São muito aplicadas desde o uso popular medicinal até o farmacêutico.

Segundo Costa e colaboradores (2011), as flores do fruto de Jatobá expressam as seguintes características: actinomorfas, hermafroditas, unicarpelares e uniloculares. Elas produzem néctar e mel, tendo origem a um de seus nomes populares, jataíba (Jataí + iba) = árvore da abelha nativa Jataí.

Referente aos frutos, estes possuem diferentes coloração, dependendo do seu estado de maturação, variando entre 8 a 15 cm de comprimento, contendo 2 a 6 sementes, majoritariamente escuras, dentro do próprio fruto, pois ele se trata de uma árvore frutífera indeiscente, ou seja, que não se abre quando alcança a sua maturação. No entanto, quando ele expressa uma coloração marrom indica seu estado de maturação, onde o endocarpo apresentará uma coloração amarelada, sendo esse, possuidor de uma textura farinácea, utilizado na culinária brasileira (COSTA *et al.*, 2011)

Devido a ampla utilização do jatobá, muito presente na medicina popular, é viável a realização de experimentos, visando a o bem-estar populacional assim como abranger o conhecimento sobre a espécie *H. courbaril* (CIPRIANO *et al.*, 2014).

4 | CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS DE *Hymenaea courbaril*

Estudos acerca dessa espécie detectaram a presença de compostos fenólicos, como a astilbina e triterpenóides, que podem ser responsáveis pelos seus efeitos terapêuticos. O extrato hidroacetônico de folhas de jatobá mostrou ser rico em flavonóides (BEZERRA, 2013).

5 | APLICAÇÃO MEDICINAL DE *Hymenaea courbaril*

A técnica de uso do *Hymenaea courbaril* como planta medicinal foi ensinada pelos indígenas e repassada por gerações, através do preparatório de remédios caseiros, seja na textura de extratos, pós, pasta ou suspensões (SALES, 2014). Por meio de estudos e informações extraídas do conhecimento popular e testado cientificamente, foi comprovado a eficiência do *H. courbaril* contra anemia, tosse, bronquite, dor intestinal, tuberculose, doenças hepáticas, diarreia e problemas nas vias urinárias e renais, além de ser cicatrizante, analgésico, antimicrobiano e anti-inflamatório. Pois, foram detectados em seus frutos, resina, casca e folhas compostos que atenuam essas doenças (LEANDRO *et al.*, 2017).

Na casca de caule encontra-se compostos fenólicos, astilbina e triterpenóides. Esses compostos são descritos como antioxidantes, antiasmáticos e anti-inflamatórios. Já em suas folhas, foi identificado a presença de flavonóides que podem estar relacionados a atividades antifúngicas, anticolinesterásicas e vem sendo estudado para tratamento de Alzheimer (BEZERRA, 2013). A “farinha” de seu fruto também apresenta características antioxidante e antimicrobiana. Essa ação antimicrobiana resulta da danificação ao envoltório nuclear bacteriano, causando a perda do material genético e a inibição da produção de macromoléculas, especificamente, em bactérias gram-positivas patogênicas para humanos (SALES, 2014).

6 | CONCLUSÃO

Foi realizada uma análise dos achados em cada artigo nos sites *Google Scholar* e *Science Direct*. Através da revisão bibliográfica é explícito como o jatobá (*Hymenaea courbaril*) está presente em diversas áreas, desse modo, podemos considerar que essa árvore é essencial para as necessidades humana, ambiental e animal. No entanto, é de suma importância a preservação desta, pois, apesar de sua alta demanda não podemos desconsiderar o impacto que sua degradação causa à natureza em geral. Além que, os investimentos em mais estudos são essenciais para a descoberta de novos compostos químicos com potencial terapêutico nesta espécie.

FINANCIADORES

Trabalho desenvolvido por aluno de Iniciação Científica Júnior com auxílio (bolsa)

concedida pelo **CNPq**.

REFERÊNCIAS

AGUIAR, J.C.D. **Estudo fitoquímico e biológico de *Hymenaea courbaril* L.** 2009 Dissertação (Mestrado). Universidade Federal do Paraná, Paraná 2009.

BEZERRA, G. **Estudo Farmacoquímico bioguiado pela atividade miorrelaxante do extrato etanólico das cascas do caule de *Hymenaea courbaril* L (jatobá).** 2013. Dissertação (Mestrado em Ciências Farmacêuticas) Universidade Federal do Ceará. Fortaleza.

COSTA, W. *et al.* **Ecologia, manejo, silvicultura e tecnologia de espécies nativas da mata atlântica.** Minas Gerais: Universidade Federal de Viçosa, 2011.

CIPRIANO, J. *et al.* O gênero *Hymenaea* e suas espécies mais importantes do ponto de vista econômico e medicinal para o Brasil. **Cad. Pes.** v 26, n. 2, p. 41-51, 2014.

GUARIM NETO, G.; DE MORAIS, R.G.; Recursos Medicinais de espécies do Cerrado de Mato-Grosso: um estudo bibliográfico. **Acta Bot. Bras.**, v.17, n.4, p. 561 - 584, 2003.

JUNIOR, V. F. V. *et al.* Plantas medicinais: Cura segura? **Quí. nova.** v. 28, n. 3. p 519-528, 2005.

LEANDRO, Y. *et al.* Uso de plantas medicinais nos cuidados de saúde dos moradores de assentamento no município de Anapu, Pará, Brasil. **Biodiversidade**, v. 16, n. 2, p. 30-44, 2017.

LORENZI, H.; MATOS, F.J.A. **Plantas medicinais no Brasil: nativas e exóticas cultivadas.** São Paulo: Instituto Plantarum , 2002.

OLIVEIRA, L.A.R. *et al.* Levantamento sobre o uso de plantas medicinais com a terapêutica anticâncer por pacientes da Unidade Oncológica de Anápolis. **Rev. Bras. Pl. Med.** v.16, n.1, p.32-40, 2014.

SALES, G. **Avaliação da atividade antimicrobiana e do mecanismo de ação do óleo essencial extraído da casca de frutos da *Hymenaea courbaril*.** 2014. Dissertação (Mestrado em Ciências Farmacêuticas) Universidade Federal do Ceará. Fortaleza, 2014.

Matricaria recutita: ANÁLISE DE PROPRIEDADES TERAPÊUTICAS E EFEITOS BIOLÓGICOS DESCRITOS NA LITERATURA

Data de submissão: 04/10/2021

Guilherme Costa Silva

Instituto Federal Goiano, Curso Técnico em Química Integrado ao Ensino Médio, Campus Iporá- Goiás
<http://lattes.cnpq.br/8345903460056968>

Lidiany Damacena Cruvinel

Instituto Federal Goiano, Curso Técnico em Química Integrado ao Ensino Médio, Campus Iporá- Goiás
<http://lattes.cnpq.br/0575579461575208>

Juliano Kenzo Watanabe Santana

Instituto Federal Goiano, Curso Técnico em Química Integrado ao Ensino Médio, Campus Iporá- Goiás
<http://lattes.cnpq.br/6089514241268611>

Camila Regina do Vale

Instituto Federal Goiano, Campus Iporá- Goiás
<http://lattes.cnpq.br/626308475671910>

RESUMO: O emprego de plantas para prevenção ou tratamento de doenças é uma prática comum em diversas comunidades brasileiras. A espécie *Matricaria recutita* conhecida como Camomila-Vulgar é bem adaptada a climas temperados e consumida abundantemente como um medicamento natural/alternativo, de várias maneiras, por todo o planeta. Além de ser aplicada em cosméticos, aromatizantes e ornamentos. Na medicina popular *M. recutita* é

empregada, na forma de infusão, para tratamento de insônia, ansiedade, dispepsia e perturbações estomacais. Diante disso o objetivo desse estudo foi realizar uma análise e levantamento de dados na literatura acerca das características biológicas e utilidades terapêuticas *M. recutita*. A revisão da literatura foi feita nos sites *Google Scholar* e *Science Direct*. Foram selecionados artigos escritos em português e preferencialmente com datas de publicação recentes. Foi feita uma análise dos achados em cada artigo para compor esse trabalho. Espera-se que o presente estudo possa embasar trabalhos futuros acerca da espécie.

PALAVRAS-CHAVE: Camomila-Vulgar, *Matricaria recutita*, Medicina natural, Camomila, Análise na literatura.

Matricaria recutita: ANALYSIS OF THERAPEUTIC PROPERTIES AND BIOLOGICAL EFFECTS DESCRIBED IN LITERATURE

ABSTRACT: The species *Matricaria recutita* known as Chamomille-Vulgaris is adapted to temperate climates and consumed as an alternative medicine all throughout the planet. In addition, it has practical applications in cosmetics, flavorings and ornaments. In folk medicine *M. recutita* is used in infusion form to treat insomnia, anxiety, dyspepsia and stomach disorders. Therefore, the aim of this study was to perform an analysis and survey of data in the literature about the biological characteristics and therapeutic uses of *M. recutita*. The literature review was carried out on Google Scholar and

Science Direct websites. Articles written in Portuguese and preferably with recent publication dates were selected. An analysis of the findings in each article was made to compose this work. It is expected that the present study may support future work on the species.

KEYWORDS: Chamomile-Vulgaris, *Matricaria recutita*, Natural medicine, Chamomile, Literature review.

1 | INTRODUÇÃO

O emprego das plantas para prevenção ou tratamento de doenças é uma prática muito antiga e atualmente ainda continua significativo (OLIVEIRA *et al.*, 2014). Segundo a Organização Mundial de Saúde (OMS) 65-80% da população dos países em desenvolvimento dependem de plantas medicinais para cuidados básicos de saúde (JÚNIOR *et al.*, 2005). Dentre as espécies usadas na medicina tradicional brasileira podemos inserir a *Matricaria recutita*, conhecida popularmente como camomila e pertencente a família *Asteraceae* (USDA, 2012).

O termo “Camomila” é proveniente do grego “*chamaimelon*” e significa, literalmente, macieira rasteira (FERREIRA, 2010) Outros nomes populares utilizados são camomila-vulgar, camomila-alemã, camomila-dos-alemães ou camomila. Essa espécie é amplamente utilizada na medicina natural para o tratamento de inflamações, ansiedade, insônia, espasmos musculares, úlceras, enjoos, distúrbios intestinais, reumatismo, cólicas menstruais e hemorróidas (VIEIRA *et al.*, 2009; ALVES, 2014). Sendo assim, devido a sua vasta utilização na medicina alternativa e pela possibilidade de desenvolvimento de drogas baseadas em seus princípios ativos, faz-se necessário o estudo de suas características biológicas bem como a análise da eficácia e segurança da espécie

Apesar do amplo uso de plantas para fins terapêuticos, diversos estudos demonstram que muitas espécies utilizadas pela população podem ser tóxicas ou apresentar potencial risco à saúde. Diante desse cenário, observa-se a necessidade de profissionais especializados para avaliação e orientação sobre as reações adversas e uso seguro de espécies vegetais (OLIVEIRA *et al.*, 2014).

Devido a vasta utilização de *M. recutita* na medicina alternativa e pela possibilidade de desenvolvimento de drogas utilizando seus princípios ativos, faz-se necessário o estudo de suas características biológicas, eficácia e segurança desse uso. Diante disso, o objetivo desse estudo foi realizar uma análise e levantamento de dados na literatura acerca das características biológicas e utilidades terapêuticas *M. recutita*. Ressalta-se a importância do presente estudo em contribuir e embasar estudos e pesquisas futuras acerca da espécie.

2 | METODOLOGIA

A análise e levantamento de dados da literatura aqui apresentada foi realizada nos sites *Google Scholar* e *Science Direct*. Foram selecionados artigos escritos em português

e preferencialmente com datas de publicação recentes. Foi feita uma análise dos achados em cada artigo para compor o presente estudo.

3 | CARACTERÍSTICAS BIOLÓGICAS E USOS DE *Matricaria recutita*

A *Matricaria recutita* é uma planta herbácea, isto é, rasteira, de caule macio e maleável. Esta espécie é caracterizada por: pequeno porte (entre 30 cm e 50 cm); caule ereto, glabro, ramificado, folhas verdes, lisas na parte superior e recortadas em segmentos afilados, inflorescências do tipo capítulo, ou seja, centro amarelo com coroa simples de pétalas brancas e sua floração acontece no verão e na primavera. Além disso, apresenta um perfume intenso e doce, o que a atribui uma ação repelente (BARBOSA, 2019).

A espécie é empregada para diversos fins como: cosméticos, aromáticos, ornamentais e, principalmente, na medicina natural. Suas propriedades terapêuticas são advindas de seus princípios ativos hidrofílicos, substâncias polares que possuem afinidade com a água, e lipofílicos, que por sua vez são apolares o que atribui a afinidade com lipídios em geral (LORENZI e MATOS, 2008).

4 | CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS DE *Matricaria recutita*

São exemplos de compostos químicos encontrados na Camomila-Vulgar: óleos essenciais, sesquiterpenos, flavonóides, éteres bicíclicos, azulenos (especificamente camazuleno), vitamina c, cumarinas, taninos, ácidos fenólicos, angélicos, monossacarídeos, matricina, resinas, lactonas, mucilagem, polissacarídeos, princípios amargos e ácidos orgânicos (FLORIEN, 2005 Al-Dabbagh et al., 2019).

5 | EFEITOS TERAPÊUTICOS DE *Matricaria recutita*

A camomila pode ser consumida em forma de extratos diluídos, que proporciona um efeito refrescante e adstringente, na forma de cremes, sendo um anti-inflamatório e anestésico leve. Nessa perspectiva, os extratos aquosos teriam atividades espasmolíticas, enquanto o extrato alcoólico seria antiflogístico (anti-inflamatório). Atividades antioxidante e antitumoral também são descritas recentemente na literatura (PANIZZA, 1997; Al-Dabbagh et al., 2019).

A presença de camazuleno incumbe a espécie uma capacidade anti-inflamatória que é reforçada pela matricina e alfa-bisabolol, que também é um antibactericida, amebicida e antimicótico (Hajaji *et al.*, 2017; Göger *et al.*, 2018). Tem-se indícios que, a causa da ação espasmolítica deve-se a flavonóides e cumarinas. As cumarinas também são antiflogísticas. As mucilagens absorvem e retêm água que ocasiona uma ação emoliente e protetora de peles secas e delicadas, devido a formação de uma fina película de água sobre a pele (AVILA e Grinberg, 2005).

Além do efeito supracitado a apigenina é responsável pelo efeito ansiolítico da camomila-alemã; ansiolíticos são drogas capazes de apaziguar a ansiedade e o estado de alerta, relaxando os músculos, em particular os músculos lisos (Oliveira, 2016). Sánchez e colaboradores (2020) realizaram uma revisão de estudos realizados acerca da espécie e relataram ainda efeitos atenuadores de diabetes, hipertensão e dor.

Ao se aplicar a Camomila topicamente acredita-se que flavonóides, taninos e compostos fenólicos atuem como captadores de radicais livres (AVILA e Grinberg, 2005). Radicais livres são átomos ou moléculas que tem sua camada de valência constituída por um número ímpar de elétrons, fato este que os torna extremamente reativo e instáveis (FERREIRA e MATSUBARA, 1997).

Há radicais livres de origem endógena que são produzidos de maneira natural pelo organismo e radicais livres de origem exógena, que são formados devido a influências externas como: radiação solar, drogas, poluição e maus hábitos alimentares. Quando não encontram outro radical para se ligarem, eles se voltam a moléculas/células saudáveis e retiram o elétron que as mantêm estáveis ou se liga a elas, afetando suas estruturas, inclusive o DNA. Esse acontecimento leva a mutações nas células devido ao DNA defeituoso o que, por sua vez, pode gerar uma reação em cadeia (FERREIRA e MATSUBARA, 1997). Dessa forma esses compostos presentes na espécie podem atuar como antioxidantes reduzindo os efeitos danosos dos radicais livres.

Apesar destes benefícios a *Matricaria recutita* apresenta algumas contra indicações, a cumarina é um potencializador dos efeitos de medicamento anticoagulantes o que pode levar a hemorragias internas. seu consumo é contraindicado para gestantes e lactantes (Oliveira, 2016).

6 | CONCLUSÃO

Foi realizada uma análise dos achados em cada artigo nos sites *Google Scholar* e *Science Direct*. A Partir da revisão na literatura, pode-se concluir que a *M. recutita* dispõe de diversas possíveis aplicações como: anti-inflamatório, antisséptico, antiespasmódico, calmante, entre outros. E que o óleo essencial, flavonóides e terpenóides são os principais responsáveis pelas capacidades farmacológicas. Ainda assim, a Camomila deve ser ingerida de maneira moderada, especialmente por grávidas e lactantes. Faz-se mister salientar que, são escassos os estudos que avaliam a toxicidade, citogenotoxicidade, dessa espécie.

FINANCIADORES

Trabalho desenvolvido por aluno de Iniciação Científica Júnior com auxílio (bolsa) concedida pelo **CNPq**.

REFERÊNCIAS

Al-Dabbagh, B. *et al.* Atividades antioxidante e anticâncer da camomila (*Matricaria recutita* L.). **BMC Res Notes**, v. 12, n. 3, p. 3-8, 2019.

ALVES, R.V. **Matricaria recutita L. (Camomila): Planta Medicinal ou Fitoterápico?** 2013 Monografia (Graduação). Faculdade de Educação e Meio Ambiente. Ariquemes, 2014.

Avila, W. S.; Grinberg, M. Anticoagulação, Gravidez e Cardiopatia. Uma Tríade, três Domínios e cinco Momentos. **Arquivos Brasileiros de Cardiologia**, v. 84, n. 1, p. 44 a 48, 2005.

BARBOSA, B.B. **Plantas medicinais: camomila.** Piracicaba: ESALQ - Divisão de Biblioteca, 2019.

FERREIRA, Aurélio Buarque de Holanda. **Dicionário Aurélio** . 5 ed. São Paulo: Positivo, 2010.

FERREIRA, A.L.A.; MATSUBARA, L.S. Radicais livres: conceitos, doenças relacionadas, sistema de defesa e estresse oxidativo . **Revista da Associação Médica Brasileira**, v. 43, n. 1, p. 61 a 68, 1997.

Göger, G. *et al.* Antimicrobial and toxicity profiles evaluation of the Chamomile (*Matricaria recutita* L.) essential oil combination with standard antimicrobial agents. **Industrial Crops and Products**, v. 120, p. 279-275, 2018.

Hajaji, S. *et al.* Atividade amebicida do α -bisabolol, o principal sesquiterpeno do óleo essencial de camomila (*Matricaria recutita* L.) contra o estágio trofozoíta de *Acanthamoeba castellanii* Neff. **Acta Parasit**, v. 62, p. 290–295, 2017.

JUNIOR, V. F. V. *et al.* Plantas medicinais: Cura segura? **Quí. nova**. vol. 28, n. 3, p 519-528, 2005.

LORENZI, H.; MATOS, J. F. A. **Plantas Medicinais No Brasil - Nativas e Exóticas.** 2 ed. Nova Odessa, SP: Instituto Plantarum, 2008.

OLIVEIRA, L.A.R. *et al.* Levantamento sobre o uso de plantas medicinais com a terapêutica anticâncer por pacientes da Unidade Oncológica de Anápolis. **Rev. Bras. Pl. Med**, v.16, n.1, p.32-40, 2014.

Oliveira, D. A. *et al.* Potencial Teratogênico e Abortivo das Plantas Medicinais Utilizadas por Gestantes de Campina Grande-PB, **Anais I CONBRACIS**, 1 ed. Paraíba: Editora Realiza, 2016.

PANIZZA, S. **Plantas que curam.** 28 ed. São Paulo: IBRASA, 1997.

Sánchez, M.; González-Burgos, E; Gómez-Serranillos, P. The pharmacology and clinical efficacy of *matricaria recutita* L.: a systematic review of in vitro, in vivo studies and clinical trials, **Food Reviews International**, v.107, p. 1-35, 2020.

USDA - United States Department of Agriculture, Classification: *Matricaria recutita* L. Disponível em:< <http://plants.usda.gov/java/profile?symbol=MARE6>>. Acesso em: 09 mai. 2019.

VIEIRA, A. *et al.* Efeito genotóxico da infusão de capítulos florais de camomila. **Revista Trópica**. vol. 3. n. 1, p. 8-13. 2009.

CAPÍTULO 3

O ESSENCIAL: O SABONETE QUE LAVA, HIGIENIZA E PROTEGE

Data de submissão: 16/08/2021

Gilma Silva Chitarra

Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Mato Grosso (IFMT), Campus Avançado Sinop
Sinop – MT
<http://lattes.cnpq.br/4366607320469305>

Fernanda Assis de Oliveira Nascimento

Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Mato Grosso (IFMT) - Campus Avançado Sinop
Sinop – MT
<http://lattes.cnpq.br/0747934663311903>

Hélio Coelho de Ornellas

Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Mato Grosso, Campus Avançado Sinop, Mato Grosso, Brasil
<http://lattes.cnpq.br/1592078125978934>

Emerson Rodrigo Coletto

Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Mato Grosso (IFMT) - Campus Avançado Sinop
Sinop – MT
<http://lattes.cnpq.br/6929545878524121>

Tony Vicente de Oliveira

Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Mato Grosso (IFMT) - Campus Avançado Sinop
Sinop – MT
<http://lattes.cnpq.br/5471764531444021>

Senilde Solange Catelan

Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Mato Grosso (IFMT) - Campus Avançado Sinop.
Sinop – MT
<http://lattes.cnpq.br/3326596019074492>

Cristiane Silva Chitarra

Profissional autônomo em Medicina Veterinária
Cuiabá – MT
<http://lattes.cnpq.br/7960894672524382>

Bruno Rafael da Silva

Analista de gestão de laboratórios da Embrapa Agrossilvipastoril
Sinop – MT
<http://lattes.cnpq.br/7305572192891267>

Renata Luiza de Castilho Rossoni

Doutoranda em Administração. Escola Superior de Propaganda e Marketing- ESPM
São Paulo – SP
<http://lattes.cnpq.br/1714622492739843>

Geise Ferreira

Orientadora Educacional. Colégio Marista Santo Antônio
Sinop - MT
<http://lattes.cnpq.br/4061504315639829>

RESUMO: Uma das formas para o combate à COVID-19 é o ato de lavagem das mãos com água e sabonete/sabão como medida eficaz para evitar a contaminação. Por outro lado, famílias brasileiras em vulnerabilidade social passam por dificuldades financeiras, por perdas de emprego e outras impossibilitadas de trabalhar, tendo como resultado a redução da renda familiar.

Na pandemia a primeira opção de gasto é com alimentação, ficando como segunda opção a aquisição de produtos de higiene pessoal e limpeza. Diante disso, servidores do IFMT Campus Avançado Sinop e profissionais voluntários se uniram para produzir sabonete líquido para distribuição às Instituições filantrópicas e famílias em situação de vulnerabilidade socioeconômica em Sinop/MT. O sabonete foi produzido no Laboratório Multidisciplinar do Campus, sendo os reagentes químicos misturados em tanque, avaliando-se os parâmetros físico-químicos de controle de qualidade. Na sequência, o mesmo foi envasado em frascos de 500 ml e galões de 5 litros e posterior rotulagem. Foram produzidos 4075 litros de sabonete líquido e distribuídos ao Centro de Referência de Assistência Social, Setores e Serviços públicos, Grupos comunitários e Público interno do Instituto. Proporcionou-se à população a consciência sobre a lavagem das mãos para proteger a saúde como medida essencial para a prevenção e o controle do coronavírus (Covid-19).

PALAVRAS-CHAVE: Coronavírus, doações, prevenção, sabão.

THE ESSENTIAL: THE SOAP THAT WASHES, SANITIZES AND PROTECTS

ABSTRACT: One of the ways to fight against COVID-19 virus is the act of washing hands with water and soap as an effective measure to avoid contamination. On the other hand, Brazilian families that are in a social vulnerability experience financial difficulties and job losses, resulting in a reduction in family income. In the pandemic the first option of spending is with food, being as second option the acquisition of personal care and cleaning products. Therefore, IFMT Advanced Campus Sinop servers and volunteer professionals joined to produce liquid soap for distribution to philanthropic institutions and families in a situation of socioeconomic vulnerability in Sinop/MT. The soap was produced in the Campus Multidisciplinary Laboratory and the chemical reagents were mixed in a tank, evaluating the physical chemical parameters of quality control. The soap was bottled in 500 ml bottles and 5 liter gallons and subsequent later labelling. 4075 liters of liquid soap were produced and distributed to the Reference Center of Social Assistance, Sectors and Public Services, Community groups and the internal public of Institute. The population was given awareness about hand washing to protect health as an essential measure for the prevention and control of coronavirus (Covid-19).

KEYWORDS: Coronavirus, donation, prevention, soap.

1 | INTRODUÇÃO

Os primeiros coronavírus humanos foram isolados em 1937, no entanto, somente em 1965 que o vírus foi descrito dessa forma em decorrência do perfil na microscopia, parecendo uma coroa. A maioria das pessoas se infecta com o coronavírus ao longo da vida, sendo o mais comum o alpha coronavírus (229E e NL63) e beta coronavírus (OC43 e HKU1). As crianças, entre os humanos, são as mais propensas a se infectar com alpha e beta coronavírus.

Em 2020, a Organização Mundial da Saúde (OMS) declarou o surto da Covid-19, uma doença causada pelo novo coronavírus (SARS-CoV2), avançando para epidemia e depois para pandemia, ou seja, é encontrado em todos os hemisférios do planeta. O novo coronavírus causa infecções respiratórias e infecção pulmonar, levando a um quadro

clínico severo quando associado a pacientes com doenças crônicas. Outra forma clínica, a forma mais branda, é a apresentação de sintomas leves como resfriados e ausência de olfato e paladar.

Algumas ações de enfrentamento ao coronavírus no Brasil durante a pandemia foram regulamentadas num cenário recente. Sendo a Lei 13.979 de 6 de fevereiro de 2020 (BRASIL, 2020) que dispõe sobre as medidas para o enfrentamento da emergência de saúde pública de importância internacional decorrente do coronavírus, responsável pelo surto de 2019 iniciado na China. A Instrução Normativa nº19 de 12 de março de 2020, dentre as medidas de prevenção estabelecidas pelo Ministério da Saúde, em seu Art. 2º:

“Os órgãos e entidades integrantes do SIPEC deverão organizar campanhas de conscientização dos riscos e das medidas de prevenção para enfrentamento da emergência de saúde pública de importância internacional decorrente do coronavírus (COVID-19), observadas as informações e diretrizes estabelecidas pelo Ministério da Saúde (BRASIL, 2020)”.

Higienizar as mãos com sabão/sabonete líquido é uma das medidas de prevenção de transmissões cruzadas de microrganismos, entre eles, o coronavírus, pois remove a microbiota transitória e evita que esses microrganismos sejam levados para as mucosas, como nariz, olhos e boca. Esse simples ato de lavagem das mãos é considerado um ato efetivo e comprovado por vários estudos. Essa medida simples é tão essencial que a Organização Mundial da Saúde (OMS) elegeu, em 2020, o dia 5 de maio como o “Dia Mundial de Higiene das Mãos” e data de divulgação da campanha “Salve vidas: higienize suas mãos” (ANVISA, 2020; PADOVEZE, 2020; TODT, 2021).

Diversos são os agentes químicos que possibilitam a destruição do vírus COVID-19, como o álcool 70%, hipoclorito de sódio, detergentes ácidos e alcalinos, dentre outros, mas o mais acessível à população ainda é o sabão (CORRÊA et al., 2020). O sabão ou sabonete são substâncias que agem quebrando os compostos lipídicos, o vírus COVID-19 possui um envelope viral o qual é composto por lipídio, sendo assim o sabão/sabonete se conectam no envelope do vírus desmontando a estrutura do mesmo, resultando em sua morte (BORGES, 2021).

A atenção com higiene pessoal (lavagem das mãos), deve ser dobrada e realizada por toda a população, pois o COVID-19 trata-se de um agente infeccioso o qual tem um poder de letalidade relativamente baixo, entretanto sua capacidade de contaminação e disseminação é altíssima.

Por outro lado, neste momento de pandemia uma grande parte das famílias brasileiras passam por dificuldades financeiras. Harari (2020) faz uma prospecção de como um colapso econômico pode acontecer em situações de pandemia, decorrentes de fechamentos prolongados de comércios e cidades inteiras, sem solucionar a situação. Muitos componentes das famílias perderam o emprego, outras com atividade informal ficaram impossibilitadas de trabalhar, resultando em redução da renda familiar.

Para uma família em vulnerabilidade social uma simples lavagem das mãos, que agora deve ser realizada com mais frequência, feita com água e sabonete/sabão, passa a ser um problema financeiro. A decisão do gasto do dinheiro se concentra na compra de alimentos para a nutrição da família, ficando como segunda opção a aquisição de produtos de higiene e limpeza.

Além das famílias que se encontram em vulnerabilidade social, há também as instituições assistenciais que sofrem com a redução de doações recebidas da comunidade, seja pelo fato da necessidade do distanciamento social que dificulta o acesso, ou ainda pelo fato de que as pessoas que contribuem regularmente estão em condição de incerteza econômica. Além disso, essas instituições enfrentam dificuldades de gastos em materiais essenciais como higiene e limpeza, principalmente na condição de pandemia, que exige cuidados redobrados.

O trabalho desenvolvido por Lima-Costa et al. (2020) verificando a prevalência dos comportamentos preventivos relacionados à transmissão do coronavírus demonstram que 97% da população brasileira entrevistada fizeram o uso de máscara ao sair de casa e realizaram a higienização das mãos, porém, o distanciamento social não foi respeitado tendo apenas 32,8%, sendo que as principais razões para sair de casa são: para comprar medicamentos (74,2%), para trabalhar (25,1%), para pagar contas (24,5%), para atendimento de saúde (10,5%), para fazer exercícios (6,2%) e para encontrar familiares ou amigos (8,8%).

Nesse contexto, foi de extrema importância a mobilização do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Mato Grosso e Secretaria de Educação Profissional e Tecnológica, representados por servidores do Campus Avançado Sinop e profissionais voluntários para a realização deste trabalho com o intuito de prover condições à população vulnerável, que necessitam adotar medidas de prevenção no combate ao COVID-19, entre elas, a lavagem das mãos com sabonete/sabão.

Esse projeto objetivou produzir e distribuir sabonete líquido como medida preventiva à comunidade em situação de vulnerabilidade no município de Sinop, e conscientização sobre a lavagem das mãos como medida essencial para a prevenção do Covid-19.

2 | MATERIAIS E MÉTODOS

A produção do sabonete líquido artesanal “O essencial: O sabonete que Lava, Higieniza e Protege” foi planejada e organizada pela equipe do projeto, sob supervisão do processo de fabricação de um químico devidamente registrado no Conselho Regional de Química da região, participante da equipe do projeto de extensão. O mesmo ficou responsável pela elaboração e controle de qualidade do produto, de forma a garantir a padronização e segurança do produto. O restante da equipe foi envolvida em todas as etapas do processo. O trabalho foi realizado em 5 etapas: Produção, Envasamento,

Rotulagem, Armazenamento e Distribuição.

2.1 Produção

O processo de fabricação do sabonete líquido artesanal foi realizado no laboratório multidisciplinar, do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Mato - IFMT, Campus Avançado Sinop, na cidade de Sinop-MT, durante o período de abril a outubro de 2020.

Primeiro foram realizados lotes piloto com menor quantidade dos reagentes para o ajuste das melhores condições de produção do sabonete líquido quanto à viscosidade, aspecto e pH. O processo de produção iniciou-se pelo enchimento do tanque misturador até a metade, com 50 L de água potável. Em seguida, foram adicionados 6 L de lauril sulfato de sódio (27%) e 3 L de amida 60%, sob agitação. Após homogeneização da solução, adicionou-se sob agitação constante 500 g de cloreto de sódio dissolvido em água, 100 mL de essência de erva doce, 20 mL de cloreto de benzalcônio e 50 mL de corante verde (10 % v/v em água). O pH do sabonete líquido foi corrigido com ácido cítrico (aproximadamente 250 g). A mistura foi mantida em agitação por 5 minutos até completa homogeneização. O volume do tanque foi ajustado para 100 L com água potável e coletada uma amostra para controle de qualidade.

Após o processo de mistura no tanque, verificou-se viscosidade, textura e o pH, fazendo os acertos para a padronização (Figura 1).



Figura 1. Análise química do sabonete líquido, medição do pH.

Quando houve mudança de lotes dos ingredientes durante o processo de produção, novas análises eram realizadas após o processo de mistura.

2.2 Envase

O sabonete líquido produzido foi envasado em frascos de 500 ml e galões de 5 litros com tampa (Figura 2). Após essa etapa, o sabonete líquido envasado era levado a um local para a etapa de rotulagem.



Figura 2. Envase do sabonete líquido.

2.3 Rotulagem

O rótulo confeccionado apresenta o nome do produto “O essencial: o sabonete que lava, higieniza e protege”, figura representativa de lavagem das mãos, informações dos ingredientes, modo de uso e proibição de venda do produto artesanal. Também apresenta a logo do IFMT, endereço do Campus, número do edital: 047/2020 de enfrentamento à COVID-19 de financiamento do projeto, nome do responsável técnico e prazo de validade (Figura 3).



Figura 3. Frascos de 500mL e galão de 5 Litros rotulados.

2.4 Armazenamento

Foram reservadas salas de aula do Campus Avançado Sinop que serviram como ambiente de armazenamento (Figura 4), aguardando a etapa de distribuição do produto, incluindo o empacotamento e entrega do produto.



Figura 4. Armazenamento dos sabonetes líquidos envasados.

2.5 Distribuição

Foi feito um levantamento das Instituições filantrópicas, setores e serviços públicos,

grupos comunitários e famílias em vulnerabilidade social que pudessem receber o produto direto ou indiretamente.

3 | RESULTADOS E DISCUSSÕES

O IFMT por meio das ações de extensão se mobilizou para estimular atividades para mitigar os efeitos negativos resultantes da pandemia de COVID-19, como a produção de sabonete líquido realizada no Campus Avançado Sinop.

Tendo em vista o gerenciamento das aquisições de ingredientes para realização desse trabalho, com compras oriundas das empresas locais que apresentaram melhores preços por sensibilizarem com o objetivo do projeto: doações de sabonete líquido para instituições filantrópicas e famílias em vulnerabilidade social, foi possível produzir 4075 litros de sabonete líquido, atingindo a meta do trabalho.

A distribuição foi realizada para diversos setores, tais como, Centro de Referência de Assistência Social-CRAS de Sinop, com 750 litros (18,4%); o público interno do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Mato Grosso com 837,5 litros (20,56%); os grupos comunitários com 1005,5 litros (24,67%); e Setores e Serviços Públicos com 1482 litros (36,37%) totalizando 4075 litros (Figura 5).

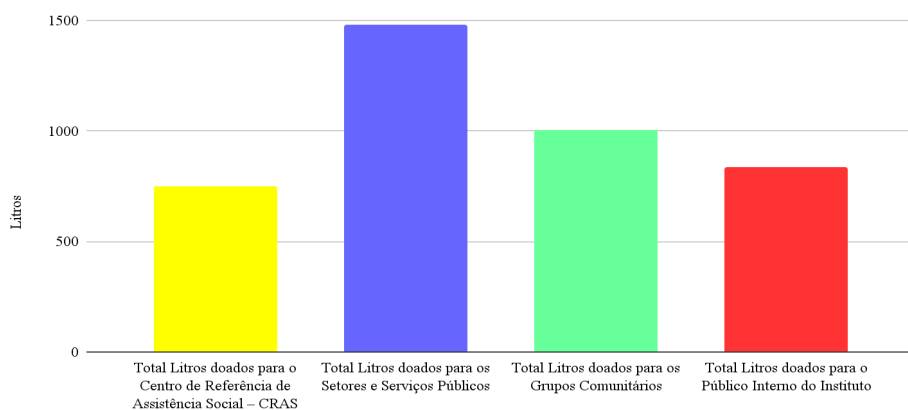


Figura 5. Doações do sabonete líquido por segmentos: Centro de Referência de Assistência Social; Setores e Serviços Públicos; Grupos Comunitários e Público Interno do IFMT.

As famílias em situação de vulnerabilidade social foram contempladas com a ajuda da distribuição do sabonete pelo Centro de Referência de Assistência Social, pelos Grupos comunitários, por Instituições filantrópicas e por projetos que atendem esse público. Outros setores puderam ser contemplados, tais como, órgãos de segurança, emergências, educação e assistência médica. Proporcionou-se à população a consciência sobre a lavagem das mãos para proteger a saúde como medida essencial para a prevenção e o

controle do coronavírus (Covid-19).

4 | CONCLUSÃO

Com o presente trabalho pode-se observar que famílias em situação de vulnerabilidade social do município de Sinop-MT foram beneficiadas, o qual auxiliou na prevenção do coronavírus pela lavagem das mãos. Cumpriu-se a meta de produção de 4075 litros de sabonete líquido, tendo em vista o aporte financeiro recebido. Durante o momento das doações à população, fez-se a consciência sobre a lavagem das mãos para proteger a saúde como medida essencial para a prevenção e o controle do coronavírus (Covid-19).

AGRADECIMENTOS

Agradecemos ao IFMT/SETEC pelo apoio financeiro para a realização desse Projeto de Extensão, o apoio dos voluntários e o suporte técnico da Empresa Triol, Sinop/MT.

REFERÊNCIAS

ANVISA (Agência de Vigilância Sanitária), Ministério da Saúde. **Salve vidas: limpe suas mãos!** Notícia, 05/05/2020. Disponível em: <https://www.gov.br/anvisa/pt-br/assuntos/noticias-anvisa/2020/salve-vidas-limpe-suas-maos>. Acesso em 10/08/2021.

BRASIL. **Instrução Normativa nº 19, de 12 de março de 2020**. Estabelece orientações aos órgãos e entidades do Sistema de Pessoal Civil da Administração Pública Federal - SIPEC, quanto às medidas de proteção para enfrentamento da emergência de saúde pública de importância internacional decorrente do coronavírus (COVID-19). D.O.U 13/03/2020. Disponível em <http://www.in.gov.br/en/web/dou/-/instrucao-normativa-n-19-de-12-de-marco-de-2020-247802008>. Acesso em 30/03/2020.

BRASIL. **Lei 13.979 de 6 de fevereiro de 2020**. que dispõe sobre as medidas para o enfrentamento da emergência de saúde pública de importância internacional decorrente do coronavírus responsável pelo surto de 2019. DOU 07,02,2020, Disponível em http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_Ato2019-2022/2020/Lei/L13979.htm. Acesso em 30/03/2020.

BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Guia de controle de qualidade de produtos cosméticos** / Agência Nacional de Vigilância Sanitária. 2ª edição, revista – Brasília : Anvisa, 2008.

BORGES, J. C. **Coronavírus: Saiba o que torna o sabão eficiente contra vírus**. Entrevista publicada no site <https://g1.globo.com/bemestar/coronavirus/noticia/2020/03/11/coronavirus-saiba-o-que-torna-o-sabao-eficiente-contra-virus.ghtml>

CORRÊA, J. A. et al. **Sabão Líquido produzido a partir de uma experiência interdisciplinar com óleo residual, no IFAC - Campus Xapuri**. Revista do Programa de Pós-Graduação em Geografia. Uáquiri-AC.. v. 2, n. 2, p.154-165, 2020.

HARARI, Y. N.. **Na batalha contra o coronavírus, faltam líderes à humanidade**. Publicado originalmente no site da revista Times, em 15 de março de 2020. São Paulo -SP, Editora Scwarcz S.A. Livro eletrônico (eBook Kindle).

LIMA-COSTA, M. F. et al. **Distanciamento social, uso de máscaras e higienização das mãos entre participantes do Estudo Longitudinal da Saúde dos Idosos Brasileiros: iniciativa ELSI-COVID-19**. Cadernos de Saúde Pública [online]. 2020, v. 36, n. Suppl 3 [Acessado 10 Agosto 2021] , e00193920. Disponível em: <<https://doi.org/10.1590/0102-311X00193920>>. Epub 12 Out 2020. ISSN 1678-4464. <https://doi.org/10.1590/0102-311X00193920>.

MATOS, H. J. **A próxima pandemia: estamos preparados?**. Rev Pan-Amaz Saúde. 2018 jul-set;9(3):9-11. Doi: <http://dx.doi.org/10.5123/S2176-62232018000300001>

Ministério da Saúde. O que é Coronavírus?. Disponível em <https://coronavirus.saude.gov.br/>. Acesso em 30/03/2020.

ORGANIZAÇÃO MUNDIAL DA SAÚDE. SALVE VIDAS: **Higienize suas Mãos/Organização Mundial da Saúde. Higiene das Mãos na Assistência à Saúde Extra hospitalar e Domiciliar e nas Instituições de Longa Permanência - Um Guia para a Implementação da Estratégia Multimodal da OMS para a Melhoria da Higiene das Mãos e da Abordagem “Meus 5 Momentos para a Higiene das Mãos”**; tradução de OPAS – Brasília: Organização PanAmericana da Saúde; Agência Nacional de Vigilância Sanitária, 2014. 73 p.

PADOVEZE, M.C. **Higienizar as mãos é a principal medida de prevenção ao coronavírus**. Jornal da USP no Ar. 1ª edição. 2020. Disponível em: <<https://jornal.usp.br/?p=307572>>. Acesso em: 09.08.2021.

PRICE, L.; MELONEA, L.; MCLARNONA N.; BUNYAN, D.; KILPATRICK, C.; FLOWERSA, P.; REILLYA, J. **A Systematic Review to evaluate the evidence base for the World Health Organization’s adopted Hand Hygiene Technique for reducing the microbial load on the hands of Healthcare workers**. American Journal of Infection Control, v. 46, p. 814-23, 2018.

TODT, M. **Coronavírus: Importância de lavar as mãos corretamente**. S.O.S VIDA . 2021. Disponível em: <<https://sosvida.com.br/blog/coronavirus-importancia-de-lavar-as-maos-corretamente/>>. Acesso em: 09.08.2021.

IMOBILIZAÇÃO DE ENZIMA LACASE E SUA EFICIÊNCIA NA OXIDAÇÃO E CAPTAÇÃO DE CORANTES TÊXTEIS

Data de submissão: 04/08/2021

Verônica Távilla Ferreira Silva

Universidade de São Paulo
Lorena – São Paulo

Pedro Nascimento

Universidade de São Paulo
Lorena – São Paulo

Alex Fernando de Almeida

Universidade Federal do Tocantins
Gurupi – Tocantins

Ezequiel Marcelino da Silva

Universidade Federal do Tocantins
Gurupi – Tocantins

RESUMO: Lacases foram produzidas por *Pleurotus ostreatus* em Fermentação no Estado Sólido por 15 dias sobre casca de arroz suplementado com farelo de soja. Extrato bruto de lacases foi imobilizada por ligação covalente em alginato de cobre com epicloridrina e retenção da atividade de lacase ficou em 38,4%. Oxidação de verde Malaquita e Azure B foi ensaiada por lacase imobilizada com mediador ABTS. Verde Malaquita e Azure B mostraram diferentes comportamentos dentro da oxidação, ocorrendo absorção alta de Azure B sobre a enzima imobilizada em esferas de alginato de cobre e enquanto a oxidação de verde Malaquita foram observadas. Sistema redox ABTS-enzima alcançou 92% de oxidação de verde Malaquita

depois de 12h. Processo em aumento de escala em reator tipo cesto mostrou eficiente processo de oxidação de verde Malaquita em 90% dentro do sistema redox ABTS-enzima em batelada.

PALAVRAS-CHAVE: Lacase. Biorremediação. Azure B. verde Malaquita. *Pleurotus ostreatus*.

IMMOBILIZATION OF LACCASE ENZYME AND ITS EFFICIENCY IN THE OXIDATION AND UPTAKE OF TEXTILE DYE

ABSTRACT: Laccases were produced by *Pleurotus ostreatus* in Solid State Fermentation for 15 days on rice husk supplemented whit soybean bran. Crude extract of laccases was immobilized by covalent bond in cuprum alginate with epichlorohydrine and 38.4% of laccase activity retention was attained. Oxidation of Malachite green and Azure B were assayed by immobilized laccase with mediator ABTS. Malachite green and Azure B showed different behaviors within the oxidation, high adsorption of Azure B on immobilized enzyme in beads of cuprum alginate and Malachite green oxidation were observed. ABTS-enzyme redox system attained 92% Malachite green oxidation after 12 h. Scale up process in basket bioreactor showed efficient Malachite green oxidation in 90% after 96 h into ABTS-enzyme redox batch system.

KEYWORDS: Laccase. Bioremediation. Azure B. Malachite green. *Pleurotus ostreatus*.

1 | INTRODUÇÃO

Indústrias têxteis dependem de corantes e seus efluentes, incluindo íons metálicos

pesados que são carcinogênicos, causam impactos ambientais severos, principalmente para o ecossistema aquático (BAZIN et al., 2012; CHOUDHURY, 2017). Este impacto conduz a várias investigações para reduzir os efeitos severos e muitas técnicas têm sido avaliadas em suas eficiências no processo de degradação. Processo por adsorção de corantes e metais tem sido empregado com Azure B e Black Reativo 5 e foi avaliado com carbono ativado, assim como azul de metileno e verde Malaquita com serragem de madeira (WONG et al., 2017; RANGABHASHIYAM et al., 2018). Alta velocidade de absorção foi obtida com verde Malaquita usando serragem de madeira, alcançando 90% de absorção.

O sistema usando processos oxidativos de compostos xenobióticos e recalcitrantes pode ser alcançado com o uso de enzimas oxidativas. Lacase (EC 1.10.3.2) é uma enzima e tem demonstrado ser versátil neste propósito. Lacases de *Trametes sp.* LAC-01 e de *Cerrena unicolor* GSM-01 foram avaliadas na presença de ABTS como mediador da enzima na descoloração de azul de Bromotimol e verde Malaquita (LING et al., 2015; WANG et al., 2017).

Processos industriais com enzimas imobilizadas têm apresentado eficiência com o reuso sem a perda de suas atividades. Métodos de imobilização e condições de processos têm sido avaliados por muitos pesquisadores (CHAMPAGNE, RAMSAY, 2010). As descolorações de corantes como Azul Brilhante de Rimazol R, Triclosan, Azul Ácido 74, Black Reativo 5 foram avaliados com lacases imobilizadas de *Trametes versicolor* (LE et al., 2016; CHAMPAGNE, RAMSAY, 2010; OSMA et al., 2010).

A produção e purificação de enzimas é ainda um processo industrial de alto custo. Entretanto, o uso de resíduos agroindustriais como substrato para fermentação em estado sólido (FES) rende alta produção de enzimas. Em adição, a eliminação do processo “*downstream*” para sistemas que não dependem de enzimas purificadas pode ser uma excelente alternativa em redução de custos. Brasil é um dos maiores produtores agrícolas e fornece uma grande quantidade de biomassa de plantas, tais como bagaço de cana-de-açúcar, palhas e cascas de cereais, farelos de grãos que se encontram disponíveis para este propósito (CANILHA et al., 2012; NEETHU et al., 2015; PANESAR et al., 2016).

Portanto, na presente pesquisa, extrato bruto contendo lacase produzida por *Pleurotus ostreatus* em casca de arroz suplementada com farelo de soja foi imobilizada em esferas de alginato de cobre usando epicloridrina como braço espaçador. Então, testes de descoloração de Azure B e Verde Malaquita foram realizados em pequena e grande escala.

2 | MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Materiais

Alginato de sódio, sulfato de cobre, epicloridrina, Azure B, Verde Malaquita e ABTS adquiridos na Sigma-Aldrich.

2.2 Microrganismo

O fungo *Pleurotos ostreatus* foi obtido da coleção de cultura da Universidade Federal do Paraná – Brasil. O microrganismo foi cultivado a 30°C em BDA 2% (batata-dextrose-aguar) por 7 dias, estocado a 4°C e repicado a cada 90 dias.

2.3 Substrato sólido

Para o cultivo de *P. ostreatus* foi utilizado casca de arroz (CA) obtida em uma usina de beneficiamento de arroz localizada na cidade de Canas-SP. A CA foi imersa em água por 12h e em seguida filtrada em peneira. Secou-se a CA em estufa a 60 °C até a redução da umidade para 60 a 70%. Posteriormente utilizou-se farelo de soja (FS) cedido por um comerciante local da cidade de Lorena-SP para suplementar a CA na proporção de 90:10 (CA:FS). A umidade do substrato foi ajustada para 65% com água destilada. Distribui-se 350 g do substrato em sacos de polipropileno de 15 x 25 cm. Introduziu-se um tubo centrífuga de 15 mL no centro de cada saco para criar o canal de inoculação. Os sacos foram vedados com o auxílio de um anel de PVC, folha de papel manteiga, sobreposta com folha de papel alumínio de mesma dimensão e fechado com elástico de látex. Posteriormente, os sacos foram esterilizados por 1h a 120° C (duas vezes com intervalo de 24h). Após resfriamento dos sacos, em ambiente estéril, retirou-se o tubo de centrífuga e inoculou-se 10 discos-ágar ($\varnothing = 7$ mm) do fungo crescido em placa de Petri. Os sacos, novamente vedados, foram incubados a 30°C por 8, 15 e 20 dias.

2.4 Extração da enzima

Com 8, 15 e 20 dias de cultivo, realizou-se a extração enzimática. Foram utilizados frascos Erlenmeyers de 250 mL contendo 20 g de massa seca do substrato cultivado e homogeneizado acrescido de 150 mL de tampão citrato-fosfato pH 3,0 a 50 mM. Os frascos foram fechados com folha de papel alumínio e incubados em shaker sob agitação de 120 rpm a 25°C por 1 hora. Ao término do processo, o extrato foi separado do substrato por filtração em gaze. O extrato bruto foi posteriormente centrifugado a 3000 rpm, 25°C por 10 min. Parte do sobrenadante foi congelado e a outra fração foi concentrada de 300 mL para 160 mL por liofilização durante 14 h. Por fim, os extratos brutos não concentrado e concentrado foram mantidos sob refrigeração a 4°C.

2.5 Preparo do suporte

O suporte de imobilização da enzima lacase foi preparado a partir de uma solução de 1,25% (m/v) de alginato de sódio em água destilada, utilizando agitador magnético para completa solubilização. A solução de alginato foi deixada em repouso por 20 min e então gotejada manualmente com seringa sobre uma solução de sulfato de cobre (0,2 M) sob baixa agitação. Utilizou-se uma agulha de 0,45 mm de diâmetro por 13 mm de comprimento (26G1/2"). Ao término do gotejamento, o sistema foi mantido em repouso por 30 min

para o enrijecimento das esferas. As esferas formadas foram separadas da solução de CuSO_4 por filtração em papel de filtro e lavadas com água destilada. Posteriormente foram armazenadas a 4°C em tampão citrato-fosfato pH 3,0 a 50 mM (THAKUR et al., 2015).

2.6 Imobilização por aprisionamento

Para a imobilização por aprisionamento foi repetido o processo do item 2.5. No entanto, antes do gotejamento foi adicionado à solução de alginato de sódio o extrato bruto da enzima. As esferas foram submetidas à análise de atividade enzimática (item 2.9) e determinação do rendimento de imobilização (item 2.10). Estas análises foram repetidas para os próximos procedimentos de imobilização.

2.7 Imobilização por adsorção

Para a imobilização por adsorção as esferas preparadas de acordo com o item 2.5 foram lavadas. Retirou-se o excesso de água com papel absorvente. Posteriormente as esferas foram imersas no extrato bruto enzimático por 12 h sob refrigeração (4°C).

2.8 Imobilização por ligação covalente

As esferas utilizadas na imobilização covalente foram preparadas conforme o item 2.5. Posteriormente tratou-se as esferas com epicloridrina (ECH). A solução de ECH foi preparada a 1,5% (v/v) por diluição em água destilada. Em capela de exaustão imergiu-se as esferas na solução de epicloridrina, na proporção 1:10 (m/v) por 1 h. Posteriormente, as esferas ativadas foram lavadas três vezes com água destilada e armazenadas em tampão citrato fosfato 50 mM (pH 3,0) sob refrigeração a 4°C. Para a imobilização, removeu-se o excesso de tampão das esferas com papel absorvente, em seguida estas foram imersas no extrato concentrado sob refrigeração por 12 h.

2.9 Determinação da atividade enzimática da lacase livre e imobilizada

O ABTS (ácido-2,2'-azinobis-3-benzotiazolina-sulfônico) foi utilizado para determinar a atividade da enzima lacase livre e imobilizada. Para a enzima livre, a mistura reacional consistiu-se de 400 μL de tampão citrato fosfato 50 mM (pH 3,0), 100 μL de ABTS ($\epsilon_{420} = 36.000 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) 1,0 mM e 500 μL de extrato enzimático bruto (NIKU-PAAVOLA et al., 1988).

Os ensaios com a enzima imobilizada no suporte foram realizados em béquer contendo 9 mL de tampão citrato fosfato 50 mM (pH 3,0), 1 mL de ABTS 1,0 mM e 1,03 g de massa das esferas de alginato de cobre com a enzima imobilizada. A reação foi conduzida sob agitação suave durante 30 min, com coleta das amostras a cada 1 minuto para leitura espectrofotométrica. Em ambos os testes, a oxidação do ABTS foi acompanhada em espectrofotômetro a 420 nm. Todos os ensaios enzimáticos foram realizados a 25 °C. Definiu-se uma unidade (UI) como a oxidação de 1 μmol de ABTS por min. A atividade da enzima imobilizada foi definida como UI por grama de suporte (UI/g).

2.10 Determinação do rendimento de imobilização

O rendimento de imobilização foi calculado a partir da relação entre a atividade enzimática do extrato bruto concentrado e a atividade enzimática deste após 14 h de imersão das esferas de alginato de cobre (Eq. A.1).

$$\eta (\%) = [(U_o - U_f) / U_o] * 100 \quad \text{Eq. (A.1)}$$

Onde:

$\eta (\%)$ = rendimento de imobilização

U_o = Atividade enzimática do extrato antes da imobilização

U_f = Atividade enzimática do extrato após imobilização

2.11 Descoloração de corantes

Os ensaios de descoloração foram realizados em frascos Erlenmeyer de 125 mL tampados com folha de alumínio contendo 10 mL de solução de corante e 1,03 g das esferas de alginato de cobre. As esferas foram previamente pesadas em tubos de ensaio e conservadas em 1,5 mL de tampão citrato fosfato 50 mM (pH3,0). O excesso de tampão das esferas foi removido com papel absorvente antes de cada teste. Realizou-se os ensaios de descoloração com os corantes na concentração de 10 e 15 mg/L em água destilada, para o Azure B e o Verde Malaquita, respectivamente. O processo de descoloração foi conduzido a 25°C sob agitação de 50 rpm por 12 h. Foi realizada leitura espectrofotométrica em cubeta de acrílico a cada 2 h e o volume analisado foi devolvido. Utilizou-se água destilada como branco das amostras. Para análise da influência do mediador ABTS na descoloração, foram preparadas soluções de corantes contendo 9,9 μM e 14,8 μM de ABTS.

Na descoloração de ambos os corantes foram testados dois controles: esferas de alginato de cobre sem tratamento com ECH (Branco para Azure B (BA) e Branco para Verde Malaquita (BV)) e esferas de alginato de cobre tratadas com ECH (Branco com ECH para Azure B (BEA) e para verde Malaquita (BEV)). Para os ensaios, foram preparadas amostras usando a enzima imobilizada (EI.A/EI.V), enzima imobilizada com 9,9 μM de ABTS (Enzima imobilizada com mediador 1 (EIM1.A/EIM1.V)) e enzima imobilizada com 14,8 μM de ABTS (Enzima imobilizada com mediador 2 (EIM2.A/EIM2.V)).

Para análise do processo de descoloração foi determinado o comprimento de onda de máxima absorbância de cada corante pela varredura do espectro UV-VIS de 300 a 700 nm. Obteve-se os valores máximos em 620 nm para o Verde Malaquita e 650 nm para o Azure B, sendo estes valores utilizados para a determinação da concentração dos corantes durante a descoloração.

Ao final dos ensaios, as esferas foram coletadas e lavadas com água destilada. Foi realizada nova atividade enzimática para determinação da atividade residual das enzimas imobilizadas.

2.12 Porcentagem de descoloração

Determinou-se a porcentagem de descoloração dos corantes utilizando a equação (Eq. A.2)

$$D (\%) = [(A_0 - A_t) / A_0] * 100 \quad \text{Eq. (A.2)}$$

Onde:

D (%) = Porcentagem de descoloração

A₀ = Absorbância do corante no tempo zero

A_t = Absorbância lida nos tempos de ensaio

2.13 Descoloração em reator tipo cesto

Reator tipo cesto encamisado com volume de 2 L foi utilizado para o ensaio de descoloração. Utilizou-se 1 L de solução do corante Verde Malaquita (45 mg/L), 24 g de enzima imobilizada covalentemente (aprisionadas em cesto) e 15 mL de ABTS (1,0 mM). Após 24 h de reação, adicionou-se mais 15 mL de ABTS 1,0 mM. O processo foi conduzido a 25°C sob agitação magnética. Foram realizadas leituras da absorbância a cada 2 h durante as primeiras 24 h, e depois a cada 24 h, concluindo o ensaio em 96 h. Assim como nos ensaios em menor escala, o volume analisado foi devolvido para o reator após leitura espectrofotométrica.

2.14 Análise estatística

Foi aplicada a Análise de Variância (ANOVA) mediante o uso do software estatístico R v3.4.4. Por meio do procedimento de Tukey, identificou-se dois grupos homogêneos, posteriormente foi feita uma comparação de médias para determinar quais testes eram diferentes entre si. Valores de $p < 0.05$ foram considerados estatisticamente significativos.

2.15 Modelagem do experimento

Após a identificação dos grupos homogêneos, selecionou-se o teste que possuía a maior eficiência de descoloração. Foi analisada a interação das variáveis tempo e absorbância após as 12 h de ensaio mediante o uso do software estatístico Statgraphics Centurion XVI.II. Foi considerado um modelo linear com ajuste de logaritmo natural.

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Produção enzimática

A utilização de subprodutos agroindustriais, além de ser sustentável, possibilita a redução dos custos com matéria prima. Conseqüentemente, o presente trabalho buscou avaliar o uso da casca de arroz suplementada com farelo de soja como substrato para a produção da enzima lacase pelo o fungo *P. ostreatus*. O tempo de cultivo analisado foi de 8 a 20 dias. Em 15 dias de cultivo foi alcançada a maior atividade enzimática de $3,1 \pm 0,3$

UI/g. Tempos mais curtos ou mais longos de cultivo resultaram em menores atividades de $2,0 \pm 0,1$ UI/g e $2,8 \pm 0,2$ UI/g aos 8 e 20 dias, respectivamente. Das et al. (2016) reportaram que a lacase produzida pelo fungo *P. ostreatus* MTCC 142 alcançou atividade de $0,35 \pm 0,02$ UI/g utilizando como substrato palha de arroz e casca de milho na proporção 1:1. Estes autores reportam que pode ocorrer variações na produção da enzima dependendo do substrato e suplementação utilizados. Além disso, Bettin et al. (2009) reportam que fontes de nitrogênio são indutores na produção da enzima lacase.

3.2 Escolha do suporte

Como já relatado por Teerapatsakul et al. (2008), o uso de agentes *cross-linking* como CaCl_2 , CuSO_4 e AlCl_3 aumentam a estabilidade da enzima. Além disso, Palmieri et al. (1994) reportaram que no caso da lacase, por ser uma cuproproteína, o uso do sulfato de cobre atua tanto na estabilização da enzima devido aos íons cobre, quanto na solidificação do suporte. Deste modo, o presente trabalho optou pelo uso de CuSO_4 como agente solidificador do alginato, as esferas produzidas possuíram 3 mm de diâmetro e apresentaram um formato regular e aspecto rugoso.

3.3 Técnicas de imobilização para a Lacase

Foi avaliada a técnica de imobilização por aprisionamento, porém a enzima imobilizada não apresentou atividade. Teerapatsakul et al. (2008) utilizando metodologia similar em um processo automatizado obteve êxito na imobilização da enzima lacase ativa. O longo período requerido para a imobilização manual no presente trabalho pode ter levado a desnaturação da enzima.

Podemos observar as diferenças entre duas técnicas de imobilização: Adsorção física e Ligação covalente (Tabela 1). A imobilização por adsorção apresentou alto rendimento de imobilização e atividade de 31,63 UI/g. No entanto, mesmo após a retirada do suporte, o ABTS do meio reacional de teste continuou sendo oxidado. Este fato indica que a enzima foi lixiviada do suporte para o meio. No trabalho de imobilização da lacase em alginato de cobre, Palmieri et al. (1994) não observaram a oxidação do substrato após retirada das esferas. A ideia da imobilização é a recuperação das enzimas para sua utilização em uma nova reação, no entanto se o desprendimento enzimático é alto no primeiro uso, grande parte das enzimas não será recuperada.

Técnica de imobilização	Extrato enzimático bruto	Atividade de lacase imobilizada (UI/g)*	Desprendimento da enzima do suporte	Rendimento da imobilização (%)
Adsorção física	Não liofilizado	31,63	Alto	73,06
Ligação covalente (ECH)	Liofilizado	52,91	Baixo	38,24

Tabela 1. Comparação entre duas técnicas de imobilização da enzima lacase utilizando como suporte alginato de cobre 1,25% (m/v).

Optou-se por testar a imobilização por ligação covalente utilizando ECH como funcionalizador do suporte. Segundo Nishad et al. (2017), quanto maior a concentração de epicloridrina utilizada na funcionalização do suporte, mais grupos epóxidos serão adicionados a superfície das esferas e maior será o rendimento da imobilização. Na pesquisa de Bayramoglu et al. (2010) utilizaram concentração de 2% de ECH para imobilizar a enzima lacase em esferas de quitosana. No entanto, Iype et al. (2017) afirmam que a epicloridrina pode afetar a atividade enzimática. Dessa forma, o presente trabalho optou por utilizar a concentração de 1,5%. O rendimento de imobilização foi menor em relação a técnica de adsorção física. No entanto, o desprendimento de lacase foi baixo. Portanto, a técnica de imobilização por ligação covalente foi utilizada nas próximas etapas deste trabalho.

Foram realizados três testes de atividade enzimática consecutivos para avaliar a viabilidade de reutilização do suporte. Após cada ensaio, as esferas foram lavadas com água destilada e depois utilizadas no teste seguinte. Os valores obtidos para os ensaios foram 41,8, 25,2 e 21,1 UI/g, respectivamente. Observa-se uma redução de 40% entre os ensaios, na repetição, 1 e 2 na avaliação de reutilização das esferas de alginato de cobre recoberta com ECH imobilizadas com lacase de *P. ostreatus*. No entanto, entre o ensaio 2 e 3 esta diferença foi de 16%.

3.4 Teste de descoloração de 12 h

A utilização do suporte de alginato de cobre sem a presença de enzima, a descoloração máxima atingida para o verde Malaquita foi de 23% alcançada em apenas 2 h e após este tempo, o valor se manteve constante (Figura 1). O suporte funcionalizado com epicloridrina apresentou o mesmo comportamento, mas atingiu 40% de descoloração. A utilização da enzima imobilizada levou a uma descoloração de apenas 29%, também em 2 h, se mantendo constante até o fim da análise. Na presença do mediador ABTS em duas diferentes concentrações (9,9 μ M e 14,8 μ M) foi observado um aumento significativo na descoloração, chegando a 92% para ambos. Assim, verifica-se que a enzima imobilizada na presença de ABTS (9,9 μ M) foi responsável pela descoloração de 52% do verde

Malaquita, sendo observado 40% de adsorção no suporte. Das et al. (2016) obtiveram uma descoloração de 37% do corante Vermelho Congo ao utilizar lacase (produzida por *P. ostreatus*) de forma livre. Ling et al. (2015) alcançaram uma descoloração do verde Malaquita de 70% em 12 h utilizando a lacase também de forma livre (produzida por *Trametes sanguinea*). Teerapatsakul et al. (2017) constataram descoloração máxima de 82% para verde Malaquita de 100% para o corante Índigo Carmine utilizando lacase (produzida por *Ganoderma* sp.) imobilizada em alginato de cobre.

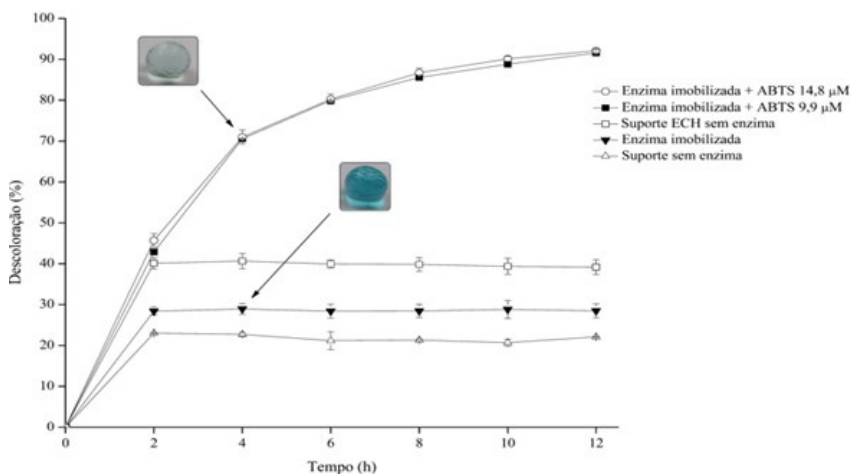


Figura 1. Descoloração do corante Verde Malaquita (45 mg/L) em 12 h

No entanto, ao contrário do que se observou neste trabalho, pesquisadores relatam que não houve adsorção significativa do corante nas esferas. Para o corante Azure B obteve-se a maior descoloração de 80% para a esfera tratada com ECH sem enzimas. A enzima imobilizada apresentou uma descoloração similar de 79%. Na presença do mediador ABTS, a descoloração foi ligeiramente reduzida pra 76%. Após 4 h de ensaio a descoloração permaneceu praticamente constante para todos os ensaios sem a presença de ABTS. Ling et al. (2015) utilizaram lacase de forma livre e constataram 0% de descoloração do Azure B em 4h. No tempo de 24h foram alcançadas descoloração de 8%. Segundo Claus et al. (2002), maior parte das lacases, mesmo estando ativas, não degradam o Azure B devido a estrutura deste corante. Arantes e Milagres (2007) também reportaram a ineficiência da lacase na descoloração do Azure B. Porém, quando realizaram um tratamento com outras enzimas na presença de Fe^{+3} e H_2O_2 seguido pelo uso da lacase, esta degradou 40% do corante. Deste modo, observa-se que lacases produzidas por diferentes tipos de fungos não são eficientes na descoloração do Azure B quando utilizadas de forma isolada.

Enzima mais provável na degradação oxidativa de Azure B é lignina peroxidase produzida por *Phanerochaete chrysosporium* em meio de cultivo sintético em condições

limitadas de nitrogênio (ARCHIBALD, 1992). Pesquisa realizada por Silva et al. (2008) verificou que extrato de cultivo de fungo em substrato de madeira não é capaz de oxidar Azure B e nem mesmo álcool veratrílico. Provavelmente deve existir uma inibição enzimática ou a enzima não é produzida nessa condição de cultivo. O alto teor de íons potássio, cálcio, ferro e manganês presentes no resíduo de eucalipto e dos farelos de cereais podem ter causado essa inibição (SILVA et al., 2008).

Análise estatística do processo foi realizada utilizando diagrama de caixas. As médias da absorvância dos testes EIM1.V e EIM2.V (Enzima imobilizada + ABTS 9,9 μM e Enzima imobilizada + ABTS 14,8 μM , respectivamente) estão localizadas abaixo de 0,6. Além disso, 75% dos valores destes ensaios são menores que o valor mínimo dos testes BV, BEV e EI.V. As maiores eficiências de descoloração, obtidas nos testes EIM1.V e EIM2.V, podem ser explicadas devido a presença do mediador ABTS. Desta forma, ressalta-se a formação de dois grupos homogêneos, o primeiro grupo, constituído por BV, BEV e EI.V e o segundo por EIM1.V e EIM2.V. Neste ensaio a faixa média de ação do primeiro grupo foi 30%, enquanto do segundo foi 92%. Isto permite observar a velocidade de reação e a eficiência da descoloração do segundo grupo em relação ao primeiro. Balan et al. (2012) constatou que a presença do mediador HBT aumentou a descoloração do Verde Malaquita, obtendo um valor máximo de 96%. Desta forma, observa-se que o uso de mediadores como ABTS e HBT intensificam a capacidade da lacase em atacar os anéis aromáticos de compostos com alto potencial redox (SUN et al., 2016).

Para todos os testes com 24h de ensaio em Erlenmeyers observou-se intumescimento das esferas, algumas romperam-se e aumentaram a turbidez do meio, impossibilitando a análise da descoloração por medida de absorvância. Nishad et al. (2017) apontam o tratamento com epicloridrina como causa do intumescimento do suporte. Consequentemente foi realizada uma modelagem do processo para prever a descoloração após 12 h.

3.5 Modelagem do processo de descoloração

O modelo matemático com tendência linear ajustado com logaritmo natural, descreve o comportamento do teste EIM1.V (Enzima imobilizada + ABTS 9,9 μM) de acordo com as condições experimentais utilizadas e simula o possível comportamento após 12 h de ensaio (Figura 2). As linhas vermelhas indicam os limites superiores e inferiores com 95% de confiança. Este modelo desconsidera a turbidez que poderia ocorrer no processo devido à quebra das esferas, possibilitando observar a descoloração real do corante. Por conseguinte, o modelo prevê que em 36 h de ensaio o valor da absorvância seria menor que 0,01, o que corresponde a 99,9% de descoloração. Desta forma observa-se que este seria um processo eficiente.

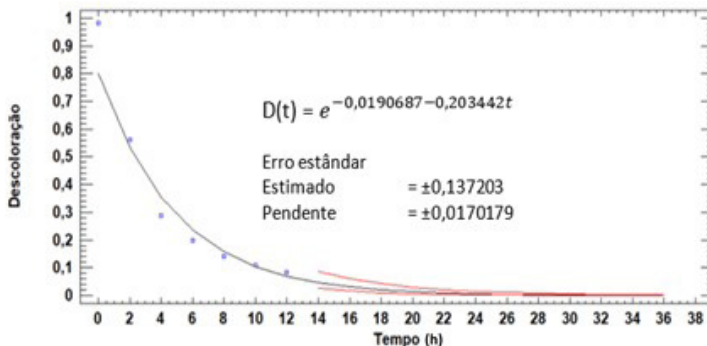


Figura 2. Modelo matemático com tendência linear ajustado com logaritmo natural para previsão do valor de absorbância após 12 h de ensaio.

3.6 Descoloração em reator tipo cesto

Devido aos resultados da projeção estatística decidiu-se aumentar a escala para um reator tipo cesto. Observou-se que a descoloração nas primeiras 8 h foi rápida, após este período a velocidade de descoloração foi reduzida (Figura 3). No entanto, no tempo de 24 h suplementou-se o volume com 15 mL de ABTS (1 mM), levando a um aumento na velocidade de descoloração. Em 96 h atingiu-se a descoloração máxima de 90%. Como as esferas estavam confinadas, o compartimento limitou a quantidade a ser utilizada. No entanto, este confinamento evitou a quebra e intumescimento das esferas, mesmo após 96 h de ensaio. Os resultados obtidos nesta etapa não alcançaram o valor estimado pelo modelo matemático. No entanto, como não houve quebra das esferas o processo foi mais eficiente em relação aos testes realizados em frascos Erlenmeyers.

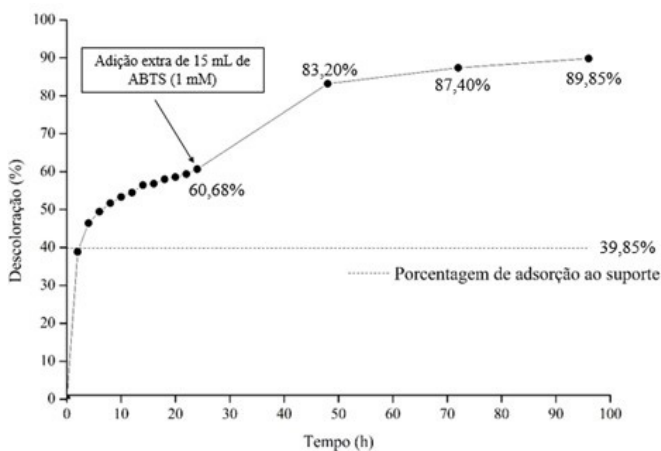


Figura 3. Ensaio de descoloração do corante Verde Malaquita (45 mg/L) em reator tipo cesto contendo a enzima imobilizada em esferas de alginato de cobre tratadas com ECH, com volume inicial de 15 mL de ABTS 1 mM. No tempo de 24 h foi feita nova adição de 15 mL de ABTS 1 mM.

4 | CONCLUSÕES

A produção da enzima lacase por *P. ostreatus* utilizando casca de arroz suplementada com farelo de soja como substrato mostrou-se viável. Já a imobilização da enzima lacase foi mais eficiente no suporte funcionalizado com epiclорidrina. Nos ensaios de descoloração, apenas o mecanismo redox enzima-mediador foi capaz de descolorir o corante Verde Malaquita, atingindo um valor máximo de 92%. No entanto, a descoloração do Azure B foi majoritariamente por adsorção física ao suporte. O teste realizado em reator proporcionou 90% de descoloração do Verde Malaquita, evidenciando assim a possibilidade de ampliação de escala no tratamento de corantes.

REFERÊNCIAS

ARANTES, V., MILAGRES, A.M.F., 2007. **The synergistic action of ligninolytic enzymes (MnP and Laccase) and Fe³⁺-reducing activity from white-rot fungi for degradation of Azure B.** *Enzyme Microb. Technol.* 42, 17–22. <https://doi.org/10.1016/j.enzmictec.2007.07.017>

BALAN, K., SATHISHKUMAR, P., PALVANNAN, T., 2012. **Decolorization of malachite green by laccase: Optimization by response surface methodology.** *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 43, 776–782. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2012.04.005>

ARCHIBALD, F. S. **A New assay for lignin-type peroxidases employing the dye azure B.** *Applied environmental microbiology*, v.58, p.3110-3116, 1992.

BAYRAYAMOGLU, G., YILMAZ, M., ARICA, M.Y., 2010. **Preparation and characterization of epoxy-functionalized magnetic chitosan beads: Laccase immobilized for degradation of reactive dyes.** *Bioprocess Biosyst. Eng.* 33, 439–448. <https://doi.org/10.1007/s00449-009-0345-6>

BAZINAZIN, I., IBN HADJ FASSINE, A., HAJ HAMOUDA, Y., MNIF, W., BARTEGI, A., LOPEZ-FEBER, M., DE WAARD, M., GONZALES, C., 2012. **Estrogenic and anti-estrogenic activity of 23 commercial textile dyes.** *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 85, 131–136. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2012.08.003>

BETTIN, F., MONTANARI, Q., CALLONI, R., GAIO, T.A., SILVEIRA, M.M., DILLON, A.J.P., 2009. **Production of laccases in submerged process by *Pleurotus sajor-caju* PS-2001 in relation to carbon and organic nitrogen sources, antifoams and Tween 80.** *J. Ind. Microbiol. Biotechnol.* 36, 1–9. <https://doi.org/10.1007/s10295-008-0463-1>

CANILHLA, L., CHANDEL, A.K., SUZANE, T., ANTUNES, F.A.F., Freitas, W.L.C., FELIPE, M.G.A., Da Silva, S.S., 2012. **Bioconversion of sugarcane biomass into ethanol: An overview about composition, pretreatment methods, detoxification of hydrolysates, enzymatic saccharification, and ethanol fermentation.** *J. Biomed. Biotechnol.* 2012, 16. <https://doi.org/10.1155/2012/989572>

CHAMPAGNE, P.P., RAMSAY, J.A., 2010. **Dye decolorization and detoxification by laccase immobilized on porous glass beads.** *Bioresour. Technol.* 101, 2230–2235. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.11.066>

- CHOUHDURY, A.K.R., 2017. **Sustainable chemical technologies for textile production**, in: Subramanian Senthilkannan Muthu (Ed.), *The Textile Institute Book Series Sustainable Fibres and Textiles*. Elsevier Inc., pp. 267–322. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102041-8.00010-X>
- CLAUS, H., Faber, G., König, H., 2002. **Redox-mediated decolorization of synthetic dyes by fungal laccases**. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 59, 672–678. <https://doi.org/10.1007/s00253-002-1047-z>
- DAS, A., BHATTACHARYA, S., PANCHANAN, G., NAVYA, B.S., NAMBIAR, P., 2016. **Production, characterization and Congo red dye decolorizing efficiency of a laccase from *Pleurotus ostreatus* MTCC 142 cultivated on co-substrates of paddy straw and corn husk**. *J. Genet. Eng. Biotechnol.* 14, 281–288. <https://doi.org/10.1016/j.jgeb.2016.09.007>
- HOSSAIN, L., SARKER, S.K., KHAN, M.S., 2018. **Evaluation of present and future wastewater impacts of textile dyeing industries in Bangladesh**. *Environ. Dev.* <https://doi.org/10.1016/j.envdev.2018.03.005>
- IYPE, T., THOMAS, J., MOHAN, S., JOHNSON, K.K., GEORGE, L.E., AMBATTU, L.A., BHATI, A., AILSWORTH, K., MENON, B., RAYABANDLA, S.M., JESUDASAN, R.A., SANTHOSH, S., RAMCHAND, C.N., 2017. **A novel method for immobilization of proteins via entrapment of magnetic nanoparticles through epoxy cross-linking**. *Anal. Biochem.* 519, 42–50. <https://doi.org/10.1016/j.ab.2016.12.007>
- LE, T.T., MURUGESAN, K., LEE, C.S., VU, C.H., CHANG, Y.S., JEON, J.R., 2016. **Degradation of synthetic pollutants in real wastewater using laccase encapsulated in core-shell magnetic copper alginate beads**. *Bioresour. Technol.* 216, 203–210. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.05.077>
- LING, Z.R., WANG, S.S., ZHU, M.J., NING, Y.J., WANG, S.N., LI, B., YANG, A.Z., ZHANG, G.Q., ZHAO, X.M., 2015. **An extracellular laccase with potent dye decolorizing ability from white rot fungus *Trametes* sp. LAC-01**. *Int. J. Biol. Macromol.* 81, 785–793. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2015.09.011>
- NEETHU, C.S., MUJEEB RAHIMAN, K.M., ROSMINE, E., SARAMMA, A. V., MOHAMED HATHA, A.A., 2015. **Utilization of agro-industrial wastes for the production of lipase from *Stenotrophomonas maltophilia* isolated from Arctic and optimization of physical parameters**. *Biocatal. Agric. Biotechnol.* 4, 703–709. <https://doi.org/10.1016/j.bcab.2015.09.002>
- NIKU-PAAVOLA, M.L., KARHUNEN, E., SALOLA, P., RAUNIO, V., 1988. **Ligninolytic enzymes of the white-rot fungus *Phlebia radiata***. *Biochem. J.* 254, 877–883. <https://doi.org/10.1042/bj2540877>
- NISHAD, P.A., BHASKARAPILLAI, A., VELMURUGAN, S., 2017. **Enhancing the antimony sorption properties of nano titania-chitosan beads using epichlorohydrin as the crosslinker**. *J. Hazard. Mater.* 334, 160–167. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.04.009>
- OSMA, J.F., TOCA-HERRERA, J.L., RODRIGUEZ-COUTO, S., 2010. **Biodegradation of a simulated textile effluent by immobilised-coated laccase in laboratory-scale reactors**. *Appl. Catal. A Gen.* 373, 147–153. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2009.11.009>
- PALMIERI, G., GIARDINA, P., DESIDERIO, B., MARZULLO, L., GIAMBERINI, M., SANNIA, G., 1994. **A new enzyme immobilization procedure using copper alginate gel: Application to a fungal phenol oxidase**. *Enzyme Microb. Technol.* 16, 151–158. [https://doi.org/10.1016/0141-0229\(94\)90078-7](https://doi.org/10.1016/0141-0229(94)90078-7)

PANESAR, P.S., KAUR, R., SINGLA, G., SANGWAN, R.S., 2016. **Bio-processing of Agro-industrial Wastes for Production of Food-grade Enzymes: Progress and Prospects.** Appl. Food Biotechnol. 3, 208–227. <https://doi.org/10.22037/afb.v3i4.13458>

RANGABHASIYAM, S., LATA, S., BALASUBRAMANIAN, P., 2018. **Biosorption characteristics of methylene blue and malachite green from simulated wastewater onto Carica papaya wood biosorbent.** Surfaces and Interfaces 10, 197–215. <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2017.09.011>

SILVA, E. M., MARTINS, S.F., MILAGRES, A.M.F. 2008. **Extraction of manganese peroxidase produced by *Lentinula edodes*.** Bioresouce Technology, v.99, 2471-2479

SUN, H., HUANG, W., YANG, H., ZHANG, S., 2016. **Co-immobilization of laccase and mediator through a self-initiated one-pot process for enhanced conversion of malachite green.** J. Colloid Interface Sci. 471, 20–28. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2016.03.009>

TEERAPATSAKUL, C., BUCKE, C., PARRA, R., KESHAVARZ, T., CHITRADON, L., 2008. **Dye decolorisation by laccase entrapped in copper alginate.** World J. Microbiol. Biotechnol. 24, 1367–1374. <https://doi.org/10.1007/s11274-007-9617-y>

TEERAPATSAKUL, C., PARRA, R., KESHAVARZ, T., CHITRADON, L., 2017. **Repeated batch for dye degradation in an airlift bioreactor by laccase entrapped in copper alginate.** Int. Biodeterior. Biodegrad. 120, 52–57. <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2017.02.001>

THAKUR, V., KUMAR, P., VERMA, A., CHAND, D., 2015. **Decolorization of dye by alginate immobilized laccase from *Cercospora* SPF-6: Using compact 5 stage plug flow reactor.** Int.J.Curr. Microbiol.App.Sci 4, 183–200.

WANG, S.S., NING, Y.J., WANG, S.N., ZHANG, J., ZHANG, G.Q., CHEN, Q.J., 2017. **Purification, characterization, and cloning of an extracellular laccase with potent dye decolorizing ability from white rot fungus *Cerrena unicolor* GSM-01.** Int. J. Biol. Macromol. 95, 920–927. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2016.10.079>

WONG, S., YAC'COB, N.A.N., NGADI, N., HASSAN, O., INUWA, I.M., 2017. **From pollutant to solution of wastewater pollution: Synthesis of activated carbon from textile sludge for dye adsorption.** Chinese J. Chem. Eng. <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2017.07.015>

SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE HIERRO (FeNPs) CON EXTRACTO ORGÁNICO DE *Azadirachta indica* (NEEM) PARA LA ADSORCIÓN DEL MERCURIO EN EL AGUA

Data de submissão: 22/09/2021

Marcel Oswaldo Méndez Mantuano

Magister en Gestión Ambiental
Instituto Superior Tecnológico Juan Bautista
Aguirre
Daule – Ecuador
<https://orcid.org/0000-0001-7451-8994>

Gregorio Humberto Vásconez Montúfar

Doctor de Ciencias Agrarias
Universidad Técnica Estatal de Quevedo
Quevedo – Ecuador
<https://orcid.org/0000-0003-1260-8075>

Ida Ivete Campi Mayorga

Doctora en Educación
Instituto Superior Tecnológico Juan Bautista
Aguirre
Daule – Ecuador

Bayardo David Caicedo González

Diplomado Superior en evaluación de la
Calidad y Acreditación de la educación Superior
Instituto Superior Técnico Rey David
Daule - Ecuador

RESUMEN: Las nanopartículas de hierro (FeNPs), han demostrado poseer propiedades en la reducción de contaminantes en el agua, dado su tamaño molecular, forma, estado de oxidación, potencial redox, alta área superficial, alta capacidad de adsorción y reactividad. En los protocolos no ecológicos, se usa el amoníaco

como agente reductor del hierro, pero este es muy contaminante, por ello, existe un creciente interés en desarrollar procesos de síntesis que reduzcan la aplicación de productos químicos tóxicos, ya que investigaciones han comprobado que el uso de los extractos orgánicos, resultan una opción promisoriosa, dado que contienen entre sus componentes, agentes reductores químicos aptos para la síntesis de las nanopartículas. Esta investigación describe la síntesis de las nanopartículas de hierro (FeNPs), utilizando el extracto orgánico de *Azadirachta indica* (neem), mediante un proceso optimizado con cloruro ferroso, cloruro férrico y una mínima cantidad de amoníaco. Posteriormente se las caracteriza a través de las técnicas SEM, XDR y EDS, para finalmente evaluarlas en diferentes concentraciones de Fe en presencia de Hg, y así determinar si existe una inactivación de las propiedades contaminantes de dicho metal en el agua. Las nanopartículas sintetizadas con el protocolo 1, muestran un mejor desempeño en relación a la cantidad de magnetita seca producida, menor tamaño, y razón atómica armónica en sus muestras. Las nanopartículas sintetizadas con el protocolo 2, presentan rangos de desempeño aproximados a los obtenidos por el protocolo 1, incluso en algunos desempeños, no existe significancia estadística entre los resultados de los dos protocolos. Las nanopartículas sintetizadas con el protocolo 3, mostraron la menor cantidad de magnetita seca producida, no se logró cuantificar el tamaño, ya que no se obtuvieron las respectivas imágenes del SEM, y los porcentajes de Fe son bajos en la correspondiente razón atómica.

PALABRAS CLAVE: Magnetita, complexometría, amoníaco, caracterización, protocolos.

SYNTHESIS OF IRON NANOPARTICLES (FENPS) WITH ORGANIC EXTRACT OF *Azadirachta indica* (NEEM) FOR THE ADSORPTION OF MERCURY IN WATER

ABSTRACT: The iron nanoparticles (FeNPs) have been shown to have properties in the reduction of contaminants in water, given their molecular size, shape, oxidation state, redox potential, high surface area, high adsorption capacity and reactivity. In non-ecological protocols, ammonia is used as an iron-reducing agent, but this is very polluting, therefore, there is a growing interest in developing synthesis processes that reduce the application of toxic chemicals, since research has shown that the use of organic extracts is a promising option, given that they contain among their components, chemical reducing agents suitable for the synthesis of nanoparticles. This research describes the synthesis of iron nanoparticles (FeNPs), using the organic extract of *Azadirachta indica* (neem), through an optimized process with ferrous chloride, ferric chloride and a minimum amount of ammonia. Later they are characterized through the SEM, XDR and EDS techniques, to finally evaluate them in different concentrations of Fe in the presence of Hg, and thus determine if there is an inactivation of the contaminating properties of said metal in the water. The nanoparticles synthesized with protocol 1, show a better performance in relation to the quantity of dry magnetite produced, smaller size, and harmonic atomic ratio in their samples. The nanoparticles synthesized with protocol 2, present performance ranges approximating those obtained by protocol 1, even in some performances, there is no statistical significance between the results of the two protocols. The nanoparticles synthesized with protocol 3, showed the lowest amount of dry magnetite produced, it was not possible to quantify the size, since the respective SEM images were not obtained, and the percentages of Fe are low in the corresponding atomic ratio.

KEYWORDS: Magnetite, complexometry, ammonia, characterization, protocols.

INTRODUCCIÓN

Estudios demuestran la alta movilidad de los metales pesados como el mercurio en alimentos derivados de la agricultura, dado que los riegos son realizados con fuentes hídricas afectadas (Chen *et al.* 2013, Li *et al.* 2015); también se reporta la bioacumulación de estos metales en las carnes rojas, blancas y leche que consumimos, ya que son ingeridos indirectamente por los animales y estos compuestos forman parte de sus tejidos y huesos (Li *et al.* 2015, Reyes *et al.* 2016, Tejada *et al.* 2015).

El mercurio está presente en tres formas básicas que son: mercurio elemental, sal inorgánica de mercurio y mercurio orgánico; este último es de mayor importancia para la salud humana, ya que en combinación con otros elementos se forma el metilmercurio, etilmercurio y fenilmercurio (Raimann *et al.* 2014).

Está documentada que una larga exposición del mercurio elemental trae problemas a la salud, como el riesgo de padecer hidrargirismo o mercurialismo, que se traducen en déficits orgánicos, problemas neurológicos, cognitivos y psicológicos de las personas

expuestas. Tanto el mercurio metálico, como el inorgánico, tienen el potencial de convertirse en un mercurio orgánico en su forma metálica (metilmercurio) con solo la presencia del agua, el mismo que es la forma más tóxica para los seres humanos, este compuesto puede ser bioacumulado por organismos acuáticos y biomagnificado a través de la cadena alimenticia (Español 2012).

Por otro lado, el estudio de las propiedades de los nanomateriales radica en los comportamientos asociados a una mayor área superficial, diferente proporción del volumen y a los efectos de las leyes cuánticas (leyes como la gravedad, no afectan a las nanoestructuras); la suma de estos factores cambia significativamente la reactividad de las sustancias o compuestos, aumentan las propiedades catalíticas, mecánicas, eléctricas, entre otras (Chaturvedi *et al.* 2012, Chávez 2018).

Entre las características de las nanopartículas, esta posee propiedades dependientes del tamaño y la forma, a su vez, son afectadas por el método y las condiciones de síntesis con las que se obtuvieron (Mittal *et al.* 2013). El método más usado para sintetizarlas utiliza reductores como el borohidruro de sodio (NaBH_4), amoníaco (NH_3), hidrógeno, citratos y solventes como el agua u orgánicos como el tetrahidrofurano y el N, N-dimetilformamida (Moritz y Geszke 2013).

La mayoría de los reductores para la síntesis de las nanopartículas, son altamente nocivos para el medio ambiente, en la actualidad el uso de extractos vegetales líquidos para sintetizar nanopartículas (como reductores) es una opción promisoría para este proceso, dado los bajos costos derivados y que presenta nulos efectos negativos; además, se enmarca en la denominada química verde (Sharma *et al.* 2009). El uso de este tipo de metodologías para la síntesis ofrece varias posibilidades en el ámbito ambiental, teniendo en cuenta la gran diversidad de plantas existentes que poseen un amplio rango de metabolitos, que incluye agentes reductores y estabilizantes en su composición orgánica (Roy *et al.* 2013).

Los métodos tradicionales para la obtención de las nanopartículas metálicas consisten en la reacción de una sal o complejo del metal en disolución, con un reductor como el borohidruro sódico (NaBH_4), el amoníaco (NH_3) u otros complejos inorgánicos, en presencia de algún agente estabilizante o dispersante (polímero, coloide, surfactante o agente complejante), que evite la aglomeración del metal (Casal 2015).

Al reducirse los iones metálicos, se forman los centros de nucleación, los mismos que secuestran otros iones metálicos libres y también incorporan lugares vecinos de nucleación, que en algunos casos permiten la formación de las nanopartículas; adicionalmente la biosíntesis otorga la posibilidad de controlar el tamaño de las nanopartículas que se formen, con solo alterar la concentración de los extractos vegetales (Hebbalalu *et al.* 2013).

Los extractos de origen vegetal contienen en su mayor parte alcaloides, proteínas, enzimas, aminoácidos, alcoholes, terpenoides, flavonoides, polifenoles y glúcidos, que se considera que serían los responsables de la reducción de los iones presentes en las

soluciones; sin embargo, esto sigue siendo materia de estudio por varios investigadores a nivel mundial (Sharma *et al.* 2009).

Numerosos estudios han demostrado que los nanomateriales derivados de la nanotecnología tienen gran capacidad y potencial en el tratamiento de las aguas contaminadas o residuales, en particular, en el área de la adsorción (Ai y Jiang 2012), de aplicación de membrana (Pendergast y Hoek 2011), oxidación catalítica (Ayati *et al.* 2014), desinfección y detección (Das *et al.* 2015). Una de las nanotecnologías disponibles comercialmente, son las nanopartículas de hierro cero valentes, las cuales son aplicadas mediante la inyección de las nanopartículas en las aguas subterráneas (Karn *et al.* 2011, Tesh y Scott 2014).

En relación con lo expuesto, el presente trabajo de investigación tiene como objetivo emplear el extracto vegetal acuoso de *Azadirachta indica* (neem), para la síntesis de nanopartículas de hierro (FeNPs). Esta especie vegetal fue seleccionada teniendo en cuenta la abundancia en la región y que los datos bibliográficos corroboran su alto nivel de posibles agentes reductores.

Luego de la síntesis, se procede a caracterizar las nanopartículas obtenidas, mediante: microscopía electrónica de barrido (SEM), difracción de rayos X (XDR) y espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDS), con los que se podrá obtener el tamaño, forma, y estructura química de las nanopartículas. Finalmente se evalúa la capacidad de adsorción de la magnetita (en diferentes concentraciones), en solución de agua con una dosis estándar de mercurio.

MATERIALES Y MÉTODOS

La presente investigación es cualitativa de tipo experimental, ya que se evaluaron las nanopartículas de hierro (FeNPs) en una solución de mercurio y agua, a través de la valoración complexométrica, el cual es un análisis volumétrico no invasivo basado en la formación de compuestos poco disociados, capaz de producir un cambio de color nítido, para indicar los niveles de mercurio presentes en la solución acuosa. Por lo tanto, se visualizan los resultados en escalas de colores, de tal manera que no pueden ser tabulados dichos efectos.

Adicionalmente la investigación es de carácter cuantitativa, ya que se determinó el peso aproximado de la magnetita en tres protocolos de obtención o también denominados “tratamientos” (basado en 3 dosis de NH_3 y dos concentraciones de extracto de neem, se detalla en el cuadro I), con 5 repeticiones cada uno; posteriormente se aplica un Diseño Completamente al Azar (DCA) detallado en el respectivo cuadro de ANOVA, para determinar el mejor protocolo en producir una mayor concentración de magnetita seca.

Se procedió a realizar el siguiente protocolo de síntesis de las nanopartículas:

1. En un vaso de precipitación de 500 mL se colocan 10 mL de agua destilada y se

añaden 3.58 gramos de $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0.18 M), después 9.73 gramos de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.36 M)

2. Se enrasa (nivela) el vaso de precipitación con agua destilada, hasta llegar a 100 mL (80 mL u 60 mL, dependiendo del protocolo)
3. Se coloca el vaso de precipitación en la plancha calentamiento, hasta llegar a 50 °C
4. Se ajusta el agitador magnético (de la plancha de calentamiento) a 400 revoluciones por minuto (rpm)
5. Se añaden las dosis de amoníaco, previamente mezcladas con las dosis del extracto de neem (al llegar a 50 °C)
6. Se deja la mezcla en la plancha de calentamiento durante 30 minutos
7. Se añade una mínima cantidad de CMC (carboximetil celulosa) que es un estabilizante, para que las nanopartículas se expandan en toda la mezcla y no estén pegadas unas con otras, y se deja reposar durante 20 minutos
8. Con la ayuda de un imán se deja decantar las nanopartículas
9. Se lava las nanopartículas con agua destilada, hasta llegar a un pH de 7.5

El protocolo para la síntesis verde de las nanopartículas de hierro (FeNPs), consistió en la aplicación de los 9 ítems anteriormente indicados, difiriendo únicamente en los puntos 2 y 5, donde se realizaron las siguientes concentraciones de amoníaco, extractos de neem y agua destilada:

Protocolos	Cantidad de amoníaco	Cantidad de extracto	Cantidad de agua destilada
P1: Protocolo estándar	5.79 mL	0 mL	100 mL
P2: Protocolo con mínimo de extracto de neem	4 mL	20 mL	80 mL
P3: Protocolo con máximo de extracto de neem	2 mL	40 mL	60 mL

Cuadro I. Cantidad de amoníaco, extracto de neem y agua destilada en cada uno de los protocolos para la síntesis de las nanopartículas

Seguidamente se procede a secar las nanopartículas de hierro (FeNPs), mediante el siguiente protocolo:

1. En una caja petri se depositan 10 mL de la solución acuosa con nanopartículas de hierro (FeNPs)
2. Se colocan las nanopartículas de hierro (FeNPs) en la estufa a 105 °C durante 2

horas

3. Se deja reposar durante 1 hora y se las tritura con la ayuda de un mortero, hasta que las nanopartículas secas tengan un diámetro relativamente homogéneo

Por cada protocolo se secan 5 muestras, y se toman los pesos de cada una de ellas, para determinar los promedios de los pesos en cada protocolo.

Para el análisis estadístico se utilizó el Diseño Completamente al Azar (DCA), con tres tratamientos (protocolos) y 5 réplicas de cada uno (muestras), se lo comparó al 5 y 1 %, el cálculo de coeficiente de variación (C.V.) se lo expresó en porcentajes.

A las hojas de neem utilizadas en este estudio, se les aplicó el siguiente protocolo para la obtención del extracto vegetal:

1. Se realiza un lavado (a las hojas) para eliminar posibles impurezas provenientes del campo
2. El material es secado en la estufa a 105 °C durante 24 horas
3. Se triturarán en un molino y se tamizaron para obtener un tamaño de 0.5 y 1 mm
4. Se agrega 2 g de hojas secas trituradas por cada 100 mL de agua destilada, en un destilador durante 40 minutos
5. Una vez obtenido los extractos, se separaron de la parte sólida mediante una doble filtración al vacío, la primera utilizando un filtro convencional y la segunda un filtro de nitrato de celulosa con un tamaño de poro de 0.45 μm .
6. Modificar el pH usando la solución básica del hidróxido de sodio, el cual se lo aplica por goteo agitando la muestra hasta llegar a un pH entre 9 y 10 (estos rangos son los necesarios para iniciar las reacciones químicas)

Los tres protocolos realizados (basado en 3 dosis de NH_3 y dos concentraciones de extracto de neem), fueron analizados en los laboratorios del Centro de Nanociencia y Nanotecnología (CENCINAT), de la Universidad de las Fuerzas Armadas (ESPE) en Ecuador.

Para la caracterización de las nanopartículas de hierro (FeNPs), son necesarias las muestras en estado líquido y sólido, dependiendo del análisis que se vaya a realizar. Los protocolos para preparar las muestras son los siguientes:

Tipo de análisis	Estado de la muestra para el análisis	Protocolo para preparación de la muestra (Avilés y Mendieta 2017, Centro de Nanociencia y Nanotecnología 2017)
SEM	Estado sólido	Se recuperaron las muestras previamente secas del portaobjetos, a continuación, el polvo recolectado fue colocado en un soporte para microscopía electrónica y cubiertas con un material conductor utilizando el evaporizador de oro Sputter Coating Quorum Q105R (15 mA y 80 mTorr por 30 segundos). Finalmente, los portamuestras fueron introducidos al microscopio electrónico de barrido TESCAN MIRA 3 alto vacío y fueron observadas con un voltaje de 30 kV a diferentes magnificaciones (escalas)
XDR	Estado sólido	Para llevar la muestra del estado líquido al estado sólido, es necesario depositarla en un matraz y decantarla con la ayuda de imanes, los cuales se los deja reposar durante 1 hora. Seguidamente se elimina el sobrante del agua, de tal manera que exista una pequeña lámina de esta sobre el precipitado de las nanopartículas. Esta mezcla es sometida a un centrifugado en tubos falcon de 45 mL durante 20 minutos (se enraza con agua destilada), y se repite varias veces este procedimiento, hasta obtener un líquido translúcido. Finalmente, las muestras son llevadas a un liofilizador, el cual las somete a una presión de 0 Torr y una temperatura de -40°C, y después de 15 horas toda el agua ha sido removida de las muestras. Sobre un portaobjetos limpio se colocó 500 uL muestra y se deja secar a 30°C hasta evaporar el solvente. A continuación, las muestras fueron analizadas en modo <i>Configuration</i> : Flat bajo las siguientes condiciones: Scan mode: Continuous Start angle (°): 5.0000 End angle (°): 90.0030 Step size (°): 0.0167 Time per step (s): 40.05 Net time per step (s): 40.05 Scan speed (°/s): 0.000417
EDS	Estado sólido	Se realiza inicialmente el mismo protocolo para el análisis SEM. Para el análisis químico EDS se trabajó a 25 kV con una distancia de trabajo de 25 mm, se analizaron 20 puntos con una duración de 1 minuto cada uno.

Cuadro II. Protocolo para caracterizar las nanopartículas de hierro (FeNPs) para los análisis SEM, XDR y EDS

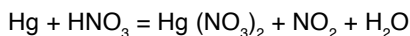
Obtenida la información (por cada técnica), se procedió a realizar los siguientes análisis:

1. SEM: se observó a las nanopartículas a cuatro escalas (o magnificaciones) 500 nm, 1, 5 y 50 μm . Se realizó un análisis de las características (forma y tamaño) que presentan las nanopartículas de hierro (FeNPs), en cada uno de los protocolos
2. XRD: los datos del archivo "ASC" se los ingresa en el programa X'Pert HighScore Plus, el cual realiza un difractograma que es comparado en la base de datos del programa y determina los minerales que se encuentran en cada una de las muestras. Se realizaron 18 análisis (6 por cada protocolo)
3. EDS: se realizó en mapeo (búsqueda) de elementos en 20 puntos de cada muestra (una por protocolo). A través de los promedios en la que se encuentran los elementos en los 20 puntos, se determinaron las diferentes razones atómicas de cada protocolo de síntesis

Las nanopartículas de hierro (FeNPs) sintetizadas con extracto de neem, fueron

evaluadas en una forma química con mercurio (nitrato de mercurio II).

Para la obtención del Hg (NO₃)₂ (nitrato de mercurio II), fue necesario la mezcla del mercurio elemental con el ácido nítrico (HNO₃), teniéndose la siguiente reacción química:



Consecutivamente se procede a la preparación de varias disoluciones de las nanopartículas de magnetita (Fe₃O₄) obtenidas por los tres protocolos establecidos, con la respectiva adición de la sal de mercurio, de la siguiente manera:

Tratamientos	Fe ₃ O ₄ (Magnetita)	PPM de Fe	Hg (NO ₃) ₂ (nitrato de mercurio II)	PPM de Hg	Tubos de ensayo con agua destilada
P1 (0 mL de extracto de neem)	10.36 mg	300	4.04 mg	100	25 mL
	6.91 mg	200	4.04 mg	100	25 mL
	3.45 mg	100	4.04 mg	100	25 mL
P2 (20 mL de extracto de neem)	10.36 mg	300	4.04 mg	100	25 mL
	6.91 mg	200	4.04 mg	100	25 mL
	3.45 mg	100	4.04 mg	100	25 mL
P3 (40 mL de extracto de neem)	10.36 mg	300	4.04 mg	100	25 mL
	6.91 mg	200	4.04 mg	100	25 mL
	3.45 mg	100	4.04 mg	100	25 mL

Cuadro III. Concentraciones de Fe y Hg en PPM (partes por millón) en cada uno de los protocolos de síntesis, para evaluar la efectividad de las nanopartículas

A las dosificaciones anteriormente indicadas (3 por cada tratamiento), se debe adicionar 5 gotas de la disolución de NET (negro de eriocromo T), para establecer de manera visual si las nanopartículas de magnetita están neutralizando al mercurio.

Para la realización de la escala complexométrica, se prepara una disolución de NET (negro de eriocromo T), de la siguiente forma:

1. En un vaso de precipitación de 20 mL, se diluyen 30 mg de NET con agua destilada
2. Se deja reposar en oscuridad 1 hora

La escala complexométrica se realiza con las siguientes cantidades de productos:

Hg (NO ₃) ₂	PPM de Hg	Cantidad de agua destilada
4.04 mg	100	25 mL
3.03 mg	75	
2.02 mg	50	
1.01 mg	25	
0 mg	0	

Cuadro IV. Determinación de la escala complexométrica, a través de 5 dosis de Hg (en PPM) diluido en agua

A cada tubo de ensayo se agrega 5 gotas de la disolución de negro de eriocromo T.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

SÍNTESIS DE LAS NANOPARTÍCULAS DE HIERRO (FeNPs)

Las nanopartículas de magnetita se formaron de manera inmediata, cuando a la solución a base de $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ y $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, se le añadió la mezcla de NH_3 y el extracto de neem, formando un concentrado de un color oscuro intenso, siendo esta la presencia de hierro en su forma Fe_3O_4 . En todos los tres protocolos se evidenciaron estos cambios, siendo el protocolo 1 (P1), el que manifestó una tonalidad más oscura.



Figura 1. Magnetismo de las nanopartículas de hierro (FeNPs)

En cada uno de los protocolos se evaluó la cantidad (en peso) de magnetita que dicho protocolo logró formar, con las diferentes dosis de NH_3 y del extracto de neem. Se procedió a secar 5 muestras de cada uno de los protocolos de síntesis, obteniéndose los siguientes pesos de cada una de las muestras:

Muestras (M)	Protocolos (P)		
	P1	P2	P3
M1	917	795	397
M2	873	804	412
M3	902	866	366
M4	954	754	561
M5	895	612	378

Σ	4541	3831	2114
X	908.2	766.2	422.8

* Los valores expuestos son en miligramos

Cuadro V. Pesos de 5 muestras de magnetita en cada uno de los tres protocolos de síntesis

De los anteriores datos se estableció el siguiente cuadro de ANOVA:

F. de V.	G.L.	S.C.	C.M.	F. "C"	F. "T"	
					5 % (*)	1 % (**)
Tratamiento	2	622834.53	311417.27	57.59*	3.89	6.93
Error	12	64886.4	5407.2			
Total	14	687720.93				
C.V. (%) = 11		X= 699.07				

Cuadro VI. Anova de los pesos de la magnetita en los 3 protocolos de síntesis

El valor de F "C" de 57.59 expresa que existe una alta significancia (**) entre los 3 protocolos propuestos, y el valor del coeficiente de variación de 11 % (C.V.), indica que no existe una amplia variación entre los resultados en cada uno de los protocolos (P1, P2, P3). Se obtuvieron los siguientes promedios en cada protocolo:

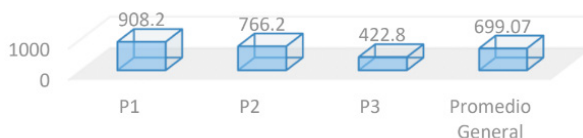
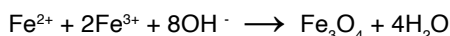


Figura 2. Promedio del peso (mg) de las nanopartículas secas en cada protocolo

Según la figura 2, existe una correlación directa entre la formación de nanopartículas y la cantidad de NH_3 utilizada para la síntesis, es por ello, que el protocolo 1 (P1) tiene la mayor cantidad de nanopartículas secas en 10 mL de la solución acuosa, dado que en el mismo se usaron 5.79 mL de NH_3 , mientras que los protocolos 2 y 3 (P2, P3), tienen una menor capacidad para la formación de las mismas, y coincidentemente tienen las menores cantidades de NH_3 (4 y 2 mL, respectivamente) y mayores concentraciones de extracto de neem, utilizados para la síntesis. Para que existiera la formación de las nanopartículas de hierro (FeNPs) en forma de magnetita, es necesario el siguiente balance químico:



Los aportes de Fe^{2+} y Fe^{3+} fueron dados por el cloruro de hierro III ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) y el cloruro de hierro II ($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), en una relación molar que según Noval *et al.* (2016), debe estar comprendida en 2:1 (2 el FeCl_3 y 1 el FeCl_2). Este delicado equilibrio determina las

propiedades físicas y químicas de las moléculas sintetizadas.

El NH_3 cumple la función de precipitar los átomos de hierro, y mientras son separados de las estructuras moleculares, estos forman enlaces agrupados trivalente de Fe y tetravalente de O. Por lo cual, se puede esgrimir teóricamente que los protocolos donde constó menor cantidad de NH_3 , existió menor reactividad molecular, ergo menor entrelazamientos del Fe y del O, es decir, que los alcaloides, proteínas, enzimas, aminoácidos, alcoholes, terpenoides, flavonoides, polifenoles y glúcidos, que son componentes de extracto de neem, no tiene un papel preponderante en el desdoblamiento de las moléculas que permitan las precipitaciones, o quizás, no de una manera significativa como lo realiza el NH_3 .

El color también fue una variación entre los tres protocolos, siendo el protocolo 1 o estándar (P1), el que mostró una tonalidad negruzca intensa y brillante, mientras que el protocolo 2 (P2), tuvo una tonalidad rojiza intensamente oscura, y en el protocolo 3 (P3), se caracterizó por un color rojizo difuminado.

La precipitación de la magnetita en los protocolos 1 y 2, fue de manera violenta y con leves salpicaduras sobre el vaso de precipitación, pudiéndose constatar a través del cambio de color oscuro de las soluciones, sin embargo, en el protocolo 3, las precipitaciones fueron relativamente más lentas, observándose la presencia de gases con el olor característico del amoníaco.

CARACTERIZACIÓN DE LAS NANOPARTÍCULAS

El microscopio electrónico de barrido (SEM), utiliza un haz enfocado de electrones de alta energía, para generar una variedad de señales en la superficie de las muestras sólidas. Las señales derivadas de las interacciones electrónicas de la muestra revelan información sobre la misma, incluida la morfología externa, la composición química, la estructura cristalina y la orientación de los materiales que componen la muestra. En la mayoría de las aplicaciones, los datos se recopilan sobre un área seleccionada de la superficie de la muestra y se genera una imagen bidimensional que grafica las variaciones espaciales en estas propiedades.

Se obtuvieron imágenes a través del SEM a diferentes escalas, en cada uno de los 3 protocolos para las síntesis de nanopartículas de magnetita, presentando las siguientes características:

Protocolo	Escala	Característica
1	500 nm	Se observan agrupaciones esféricas, que teóricamente pertenecen a las nanopartículas de hierro (FeNPs) o magnetita, las cuales, tienen dimensiones que fluctúan entre 20 y 70 nm
	1 μm	A la distancia referencial (magnificación) de 1000 nm (1 μm), la imagen proyectada, tiene apariencia de algodones, distinguiéndose varias secciones en donde se agrupan moléculas, el tamaño de estas se encuentra entre 0.7 y 1.8 μm
	5 μm	En esta escala, las formas preponderantes son irregulares, prevaleciendo las estructuras laminares y prismáticas. Los tamaños se encuentran en 1000 y 7000 nm
	50 μm	A 50000 nm (50 μm), la forma predominante es la laminar, formando agrupaciones de apariencia cuboide
2	500 nm	Igual que en el protocolo 1, la forma que presentan las nanopartículas es esférica, estando bien definidas y agrupadas, el tamaño aproximado se encuentra entre 30 y 65 nm. La refracción de color es estándar en casi la totalidad de la imagen
	1 μm	Las agrupaciones moleculares forman estructuras en formas de racimos, cuyos tamaños fluctúan entre 200 y 1300 nm
	5 μm	La apariencia de las moléculas de magnetita a 5000 nm, es prismática e irregular, con tamaños aproximados de 900 a 5500 nm
3	50 μm	Las imágenes obtenidas se asemejan a cubos y prismas resquebrajados entre sí, no existiendo un enlace que los mantenga en un centro común
	500 nm	A diferencias de los 2 protocolos anteriores, no se observan abundantes agrupaciones esféricas de pequeños tamaños, únicamente estructuras ovoides y globulares con tamaños superiores a los 350 nm
	1 μm	Se confirma lo mencionado anteriormente, constatando que las moléculas de menor tamaño se agrupan sobre las de mayor tamaño
	5 μm	Otro notable contraste (con relación a P1 y P2), es que, a esta escala, las partículas se asemejan a pequeños hongos, pudiendo estar agrupados o aislados
	50 μm	Se observan láminas rectangulares homogéneas, sobre las mismas se aprecian estructuras globulares y esféricas con tamaños entre los 2000 y 22000 nm

Cuadro VII. Características apreciadas de las nanopartículas en las diferentes escalas referenciales

De manera general se puede determinar que el protocolo 1, permite sintetizar nanopartículas entre los 20 y 70 nm; con el protocolo 2 se alcanzan tamaños entre los 30 y 65 nm, finalmente en el protocolo 3, no fue posible establecer el tamaño de estas moléculas, ya que la proporción de magnetita en estas muestras es inferior a otros compuestos obtenidos, como la hematita y el cloruro de amonio; por ello, no se logró visualizar las nanopartículas de hierro (FeNPs) en este protocolo.

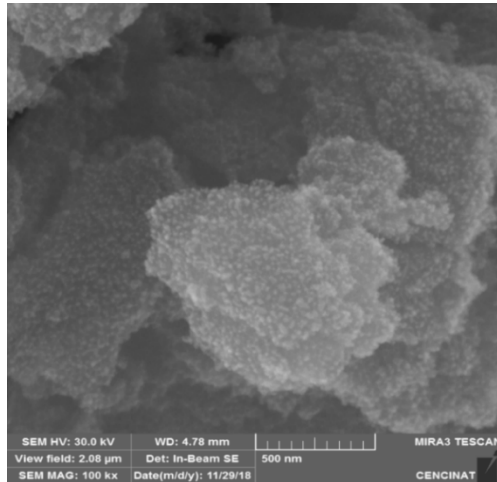


Figura 3. Microscopia electrónica de barrido (SEM) en protocolo 1 a una escala referencial de 500 nm

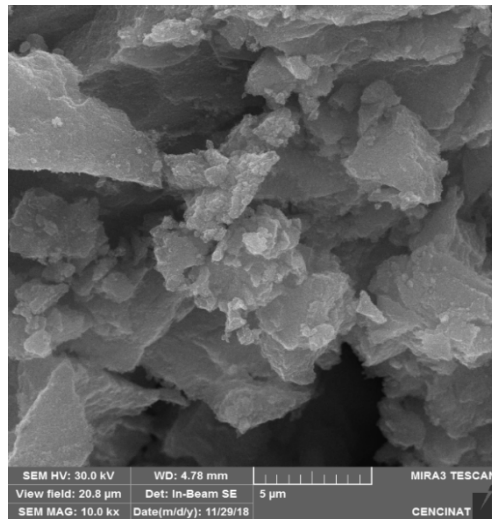


Figura 4. Microscopia electrónica de barrido (SEM) en protocolo 2 a una escala referencial de 5 μm

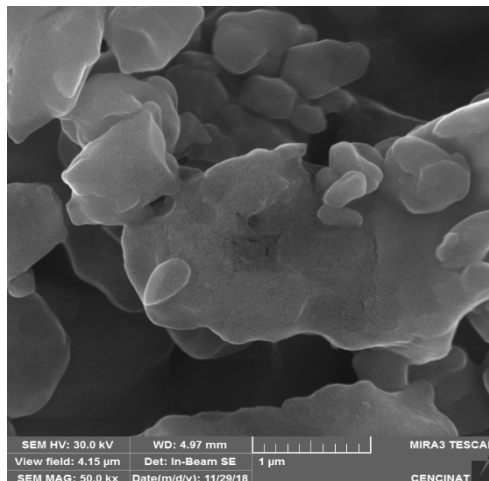


Figura 5. Microscopía electrónica de barrido (SEM) en protocolo 3 a una escala referencial de 1 µm

Zhu y Wu (1999), lograron sintetizar nanopartículas de magnetita por precipitación con mezcla forzada. Las mediciones realizadas, mostraron tamaños promedios inferiores a 6 nm en la condición de $[Fe^{2+}]/[Fe^{3+}] = 0.5$, donde se usó el NaOH, como agente precipitante del Fe. Previamente Kang *et al.* (1996), logró la síntesis de estas nanopartículas, con un tamaño promedio de 8 nm.

La utilización de compuestos organometálicos, en la actualidad es una opción promisoría para la síntesis, la misma que consiste en reducir sales metálicas en un solvente con un alto punto de ebullición, con la presencia de estabilizadores que controlen las reacciones y con ello el tamaño de las nanopartículas. Los tamaños reportados con estos métodos se encuentran entre los 5 y 25 nm (Buendía 2009).

Lee *et al.* (2012), reportó tamaños que fluctúan entre los 20 y 50 nm, para ello se utiliza un baño de ultrasonido convencional, esta técnica consiste en la deformación elástica de los elementos con propiedades magnéticas, dentro de un campo de alta frecuencia.

Por su parte Xingu (2013), reportó tamaños de partículas de hierro entre 80 y 150 nm en zeolitas naturales. Mientras que Akbari y Mohamadzadeh (2012), Bezbaruah *et al.* (2009) y Zhang (2003), realizaron la síntesis con tamaños de partículas de 18, 35 y 60 nm, respectivamente.

Starbird y Montero (2015), lograron la síntesis con tamaños superiores a los 150 nm y Alvear *et al.* (2017), alcanzó diámetros promedios de 7 nm. Galindo *et al.* (2016), reportó de 22 a 30 nm para los cristales de la magnetita, Al-Saad *et al.* (2012), alcanza dimensiones de la magnetita 25-55 nm y finalmente Vanegas *et al.* (2014), consigue partículas de 10 nm.

Avilés y Mendieta (2017), utilizando extractos orgánicos de capulí y zapote, obtuvieron nanopartículas de hierro que se encuentran entre los 11 y 100 nm.

Neira (2015), con la ayuda de los extractos orgánicos de eucalipto, precipita el hierro

con diámetros menores a los 200 nm.

Los datos anteriormente expuestos demuestran la variabilidad en los tamaños de las nanopartículas de hierro (FeNPs), el cual, está determinado por varias condiciones experimentales, por ejemplo, el método de síntesis, los reactivos químicos empleados, el pH, la temperatura, los agentes surfactantes, el tiempo de reactividad, entre otros; los cuales determinan el diámetro final que tendrán dichas nanopartículas. Sin embargo, los resultados comparativos para la presente investigación serán principalmente los derivados de los protocolos de síntesis verdes, sin relegar, que también se realizó una síntesis, en la cual no tenía dosis de los extractos orgánicos, por lo cual es un protocolo netamente químico (protocolo 1).

La media de los rangos de tamaños fue de 45 nm en el protocolo 1 y de 47.5 nm en el protocolo 2, si tomamos como referencias la media de los rangos de Avilés y Mendieta (2017) con 55.5 nm; los diámetros alcanzados son relativamente menores. También estos valores (de P1 y P2), son considerablemente inferiores al diámetro de 200 nm, expuesto por Neira (2015).

Se puede inferir, que la variabilidad de los tamaños entre los dos protocolos (P1 y P2), está dada por la cantidad de NH_3 que fue aplicada para provocar la precipitación del Fe, pudiendo concluir que el protocolo 1, tiene mayor eficiencia para producir nanopartículas de menor tamaño, ya que pesquisas previas establecen un tamaño en la magnetita de 30 nm, como el óptimo para aprovechar las propiedades superparamagnéticas que las hacen propensas a los campos magnéticos (Luciano *et al.* 2013); por lo cual, los protocolos que permitan llegar a estos tamaños son más prominentes.

El tamaño de la media de los rangos en el protocolo 1 de 45 nm (señalado como el mejor para producir magnetita de menor tamaño), dista ampliamente de otros protocolos que lograron diámetros entre 5 y 7 nm (Buendía 2009, Alvear *et al.* 2017), presumiblemente porque se mantuvieron controladas variables como la temperatura, tiempo de reacción, pH, etc., que influyen en la calidad y tamaño de las moléculas; además que en estas síntesis se usaron reactivos químicos altamente tóxicos, y no basados en una síntesis verde, como la propuesta en este proyecto.

El protocolo 2 presenta una reducción del 30 % de la cantidad de NH_3 (en comparación del protocolo 1), y la diferencia de tamaño es de aproximadamente el 5 % entre las nanopartículas de los 2 protocolos. Concluyendo que las diferencias de P1 y P2, no son significativas, si se toma como referencia la reducción del 30 % de NH_3 , el cual precipita al Fe, para que posteriormente se forme la magnetita.

Las formas de las nanopartículas que han sido reportadas (Buendía 2009, Alvear *et al.* 2017, Neira 2015, Avilés y Mendieta 2017, Galindo *et al.* 2016, Xingu 2013, Starbird y Montero 2015, Akbari y Mohamadzadeh 2012, Bezbaruah *et al.* 2009, Zhang 2003, Martínez y Reyes 2013), coinciden con las imágenes obtenidas en el SEM, siendo estas esféricas u ovoides, las cuáles se encuentran altamente aglomeradas, presumiblemente por el campo

electromagnético interno de las partículas.

Los difractogramas con una fuente de radiación de cobre, corroboran que la sustancia precipitada es magnetita, ya que las señales o picos para 2θ fueron: 30.2° , 32° , 35.6° , 43.3° , 53.5° , 57.1° y 62.8° (figura 5), que corresponden a los planos de reflexión 220, 311, 400, 422, 511, 440, respectivamente; los mismos que coinciden con los valores reportados para las nanopartículas de hierro (FeNPs).

Adicionalmente se demuestra que se trata de una estructura cristalina de espinela (grupo Fd3m), correspondiente a los compuestos de la forma $A^{2+} B_2^{3+} O_4^{2-}$, con arreglo cúbico centrado en las caras (fcc) y empaquetado (Starbird y Montero 2015, Alvear *et al.* 2017, Galindo *et al.* 2016, Vanegas *et al.* 2014, Kim *et al.* 2001). Cabe indicar que la longitud de onda empleada en este análisis fue Cu K-alpha - 0,15418 nm (Bragg-Brentano).

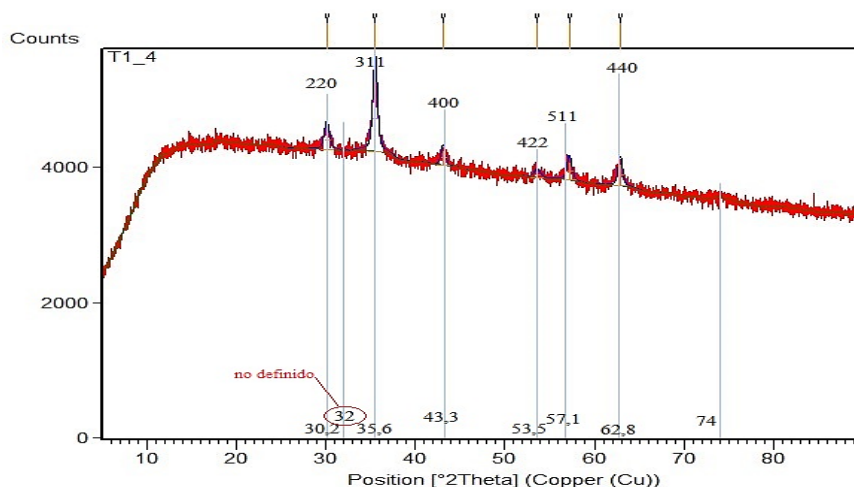


Figura 6. Difractograma con sus respectivos picos y planos de reflexión de la magnetita

Por medio del siguiente análisis de Scherrer, se establecen el tamaño promedio de las nanopartículas sintetizadas (Patterson 1939, Cullity 1978):

$$D = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos(\theta)}$$

Donde D , es el tamaño promedio del cristal, β es el ancho de la línea de difracción medida a la mitad de la intensidad máxima (radianes) y se calcula para el pico más alto gracias al ajuste lorentziano ($P1 = 0.491$ y $P2 = 0.383$), λ representa la longitud de onda del rayo incidente (1.54060 \AA), y θ es el ángulo entre el haz incidente y el plano de cristal ($P1 = 17.74$ y $P2 = 17.68$), correspondiendo al plano (311).

Aplicando la ecuación de Scherrer se obtiene lo siguiente:

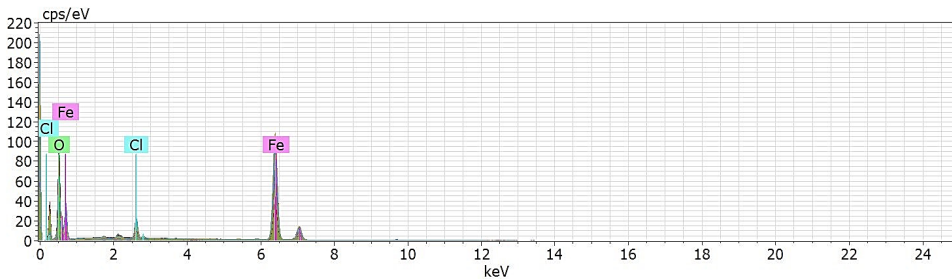
$$D_{P1} = \frac{0.9 (1.4060)}{0.491 \cos(90-17.74)} = 9.27 \text{ nm}$$

$$D_{P2} = \frac{0.9 (1.54060)}{0.383 \cos(90-17.68)} = 11.92 \text{ nm}$$

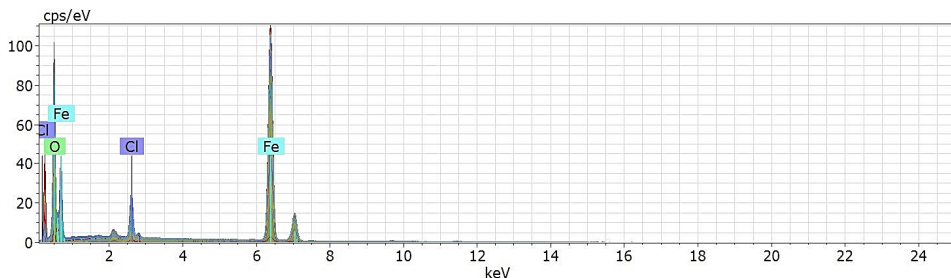
Se establece que el tamaño de cristal está entre un rango de los 9.27 nm para el protocolo 1 y 11.92 nm para el protocolo 2. Existiendo un 22 % de incremento en el tamaño de las nanopartículas de P2, en comparación de P1.

Esta cuantificación determina diferentes tamaños de las moléculas, si son comparados a los obtenidos en los análisis SEM, dado que en la escala nanométrica (no cristalinos), la relación superficie/volumen aumenta, es decir, que la mayoría de la masa de las nanopartículas se encuentran en la superficie, originándose una fase no cristalina, en otras palabras, la fase de cristalización aumenta mientras se reduce el tamaño de las nanopartículas (Coral y Mera 2017).

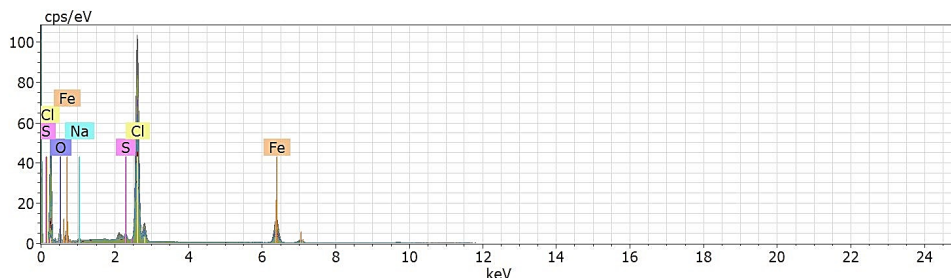
La técnica de EDS, permitió identificar los elementos que se encontraban presentes en 20 diferentes muestras, en los 3 protocolos de síntesis (P1, P2, P3). En el espectro del protocolo 1 (figura 6), evidencia la presencia de los elementos de Fe, O y Cl, con una razón atómica Fe:O:Cl, igual a 67:31:2. En otros espectrogramas reportados, también se observan una fuerte señal alrededor de 6,4 keV correspondiente al Fe (Vanegas *et al.* 2014, Rodríguez 2012, Buendía 2009). La presencia del cloruro en los análisis EDS, provienen de las moléculas bases de Fe ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), utilizadas para la síntesis de las nanopartículas de magnetita, ya que en su estructura molecular las mismas poseen átomos de Cl, también se puede atribuir la presencia de este elemento al deficiente lavado de las nanopartículas, después de la precipitación.



Protocolo 1



Protocolo 2



Protocolo 3

Figura 7. Espectro de los principales elementos encontrados en los 3 protocolos de síntesis, en 20 muestras por cada protocolo

En el espectro del protocolo 2, se repite la presencia del Fe, O y Cl, y con una razón atómica Fe:O:Cl, igual a 67:29:4. Manteniéndose el porcentaje de Fe, pero disminuyendo en 2 % la presencia de O, y aumentando en 2 % el Cl. En el espectro del protocolo 3, a los elementos de Fe, O, Cl, se añaden los elementos Na y S, con una razón atómica Fe:O:Cl:Na:S, igual a 21:24:49:3:3.

EVALUACIÓN DE LA EFECTIVIDAD DE LAS NANOPARTÍCULAS

Se obtuvieron las siguientes escalas de colores:

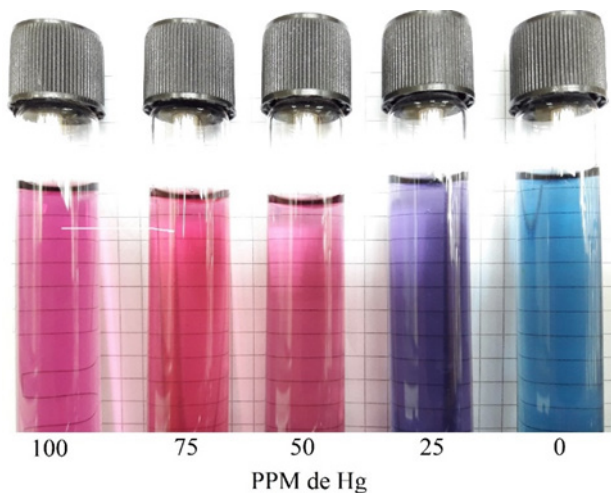
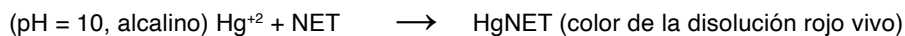


Figura 8. Escalas complexométricas para determinar los rangos de colores en las diferentes PPM de Hg en el agua destilada

La unión del indicador metalocrómico NET, con un ión metálico (indicador-metal), produce un cambio de coloración en una disolución determinada, denominándose a este efecto como titulación o valoración complexométrica. Esta tonalidad varía según la concentración del metal, tonándose de color rojo vivo, cuando este se encuentra enlazado con el indicador, y de color azul cielo cuando se halla disgregado (viraje de color: rojo vivo – azul cielo).

El NET tiene 3 protones ionizables, el cual se puede representar como: H_3In . Este indicador es ácido débil, es decir que sus escalas de colores dependerán del pH, si este es inferior a 6 (H_2In^-), presenta una tonalidad roja; si el pH está en el rango de 6 a 12 será de color azul (HI_n^{2-}), y si es superior a 12, presentará un color anaranjado amarillento (In^{3-}), estas consideraciones ayudan a determinar indicadores en intervalos definidos por el pH (Christian 2009).

Las reacciones que ocurren durante la valoración complexométrica, en presencia del Hg, es la siguiente:



El color del indicador cambia cuando se une con el ión metálico (en ese caso el Hg^{+2}), este efecto se deriva por el cambio estructural en el grupo cromogénico. El indicador se une con una fuerza que permite el desplazamiento del metal, y con ello el cambio de color de la solución, estas reacciones dependen del pH alcalino, donde se realizan las reacciones titulantes (Alfaro y Guadron 2010).

Con estas premisas se puede esclarecer de mejor manera los resultados complexométricos obtenidos.

Inicialmente se realizó una escala de colores complexométricas, con 5

concentraciones de Hg (100, 75, 50, 25 y 0 PPM), las cuales se las comparó con las 3 concentraciones de Fe (300, 200 y 100 PPM), para cada uno de los 3 protocolos de síntesis (P1, P2, P3). Cabe recordar que en cada una de las muestras de los 3 protocolos, existen 100 PPM de Hg (estándar para todos los protocolos).

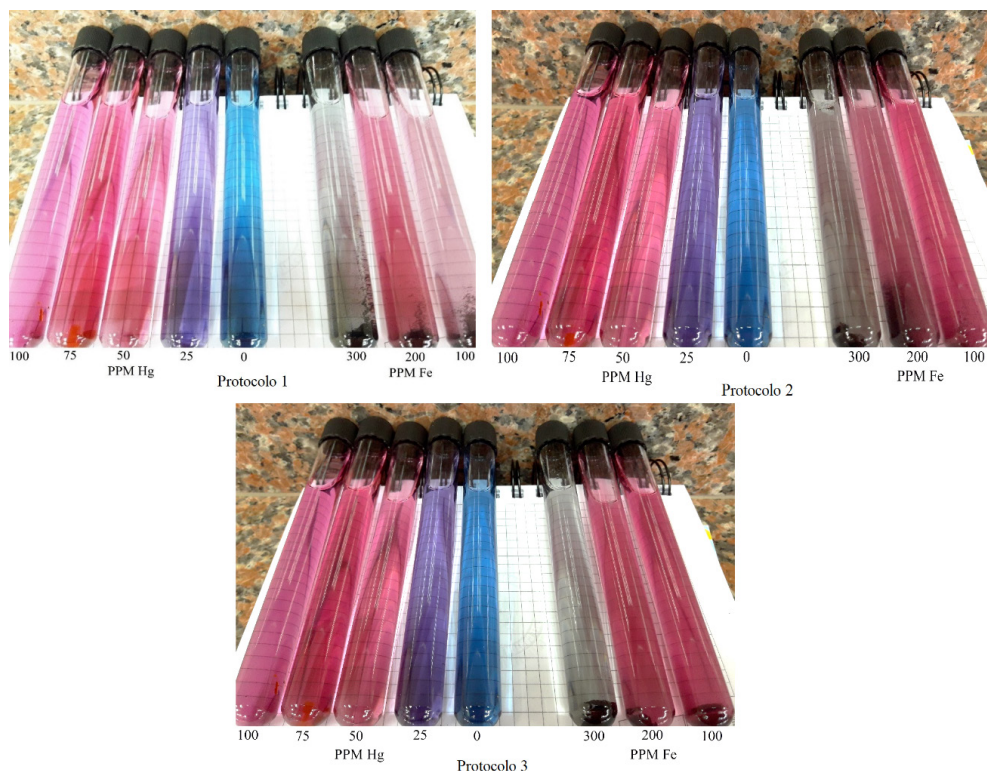


Figura 9. Escalas complexométricas de Hg vs escala de los niveles de Fe sintetizadas con los protocolos 1, 2 y 3

Al compararse la escala de la figura 7 con las tonalidades de los protocolos (P1, P2, P3) de síntesis de nanopartículas; se observa que la tonalidad a 300 PPM de Fe es grisácea con leve tendencia de semejanza para el color violeta que para al azul, esta característica es predominante en los 3 protocolos (figura 9), sin existir mayor diferencia en las tonalidades entre cada uno de ellos. Sin embargo, esta tonalidad podría interpretarse como la funcionalidad activada y parcial de las nanopartículas de Fe (magnetita), para reducir el número de moléculas de Hg en el agua, ya que la visualización demostraría que este elemento no está reaccionando completamente con el indicador NET.

Considerando que, en los tubos de ensayo constaba 100 PPM de Hg, se deduce que existe una reducción aproximada de 75 PPM del metal, con la aplicación de 300 PPM de Fe (se asume que el color tiene una tendencia hacia el color violeta, por ello se

toma como referencia la concentración de 25 PPM). En las concentraciones de 100 y 200 PPM de Fe, donde preponderan las tonalidades rojas y rosadas intensas, ninguno de los tratamientos muestra un importante cambio de color. Por lo tanto, se considera que existe una alta presencia del Hg, en estas disoluciones; es decir, las nanopartículas de Fe a estas concentraciones, no tiene una funcionalidad para reducir al Hg (figura 9).



Figura 10. Escalas complexométricas de 300, 200 y 100 PPM de Fe

En base a lo anteriormente expuesto, se deduce, que las altas concentraciones de Fe (300 PPM), representan una opción aplicable para reducir la presencia del metal Hg en un sistema acuoso, independientemente del protocolo de síntesis utilizado para obtener estas nanopartículas.

Para obtener una concentración de 300 PPM de Fe, es necesario 10.36 mg de magnetita (Fe_3O_4), por lo tanto, se puede aplicar la siguiente fórmula para determinar la cantidad de magnetita por metro cúbico de agua (o una “regla de 3” sucesiva):

$$\text{Cantidad magnetita (en g)} = \frac{\text{PPM requeridas del elemento}}{\% \text{ del elemento en el peso molecular}} * \frac{\text{volumen recipiente (l)}}{10}$$

Determinándose que, en un metro cúbico de agua, se necesitan 414.54 g de

magnetita, para adsorber 161.79 g de nitrato de mercurio II (se aplica la misma fórmula para estimar la cantidad de nitrato de mercurio II); es decir, el 75 % del mercurio se encontraría asociado con el Fe, lo que implicaría que los efectos contaminantes del metal se encuentran reducidos significativamente.

Las nanopartículas utilizadas para determinar la valoración complexométrica, fueron secadas (estado semicristalino), y no en estado acuoso como originalmente fueron sintetizadas, por ello, no se diluyeron completamente cuando fueron añadidas en los tubos de ensayo para evaluar el comportamiento de estas, pudiéndose constatar de manera visual la magnetita no diluida en la base de los tubos.

CONCLUSIONES

Se sintetizaron las nanopartículas de hierro (FeNPs) con 3 diferentes protocolos (P1, P2, P3), donde se evaluaron 3 dosis de amoníaco (5.79 mL – 4 mL – 2 mL) y 2 de extracto de neem (20 mL – 40 mL), y se determinó la cantidad de magnetita seca que cada protocolo formó, estableciéndose 908.2, 766.2 y 422.8 mg para los protocolos 1, 2 y 3 respectivamente.

El protocolo 1 alcanzó rangos de tamaño entre 20 y 70 nm, y el protocolo 2 rangos entre los 30 y 65 nm.

Los difractogramas corroboran que la sustancia precipitada es magnetita y que se trata de una estructura cristalina de espinela.

En el protocolo 1 existe una razón atómica (Fe:O:Cl) igual a 67:31:2, en el protocolo 2 la misma razón atómica (Fe:O:Cl) corresponde a 67:29:4, y en el protocolo 3 la razón (Fe:O:Cl:Na:S) es de 21:24:49:3:3.

Se evaluaron diferentes concentraciones de las nanopartículas de hierro (FeNPs), en solución de agua con una dosis estándar de mercurio, donde se observó a través de las escalas complexométricas, que 300 PPM de Fe reducen 75 PPM de Hg (independientemente del protocolo de síntesis utilizado).

Las nanopartículas de hierro (FeNPs) o magnetita (Fe₃O₄), que son sintetizadas a través del extracto de *Azadirachta indica* (neem) y con una concentración de 300 PPM de Fe, pueden adsorber 75 PPM de Hg.

En un metro cúbico de agua, 414.54 g de magnetita pueden capturar 161.79 g de nitrato de mercurio II. Es decir, el 75 % del mercurio diluido, puede neutralizarse (adsorberse) con esta cantidad de nanopartículas de hierro (FeNPs)

Teóricamente se puede establecer que las nanopartículas de hierro (FeNPs), reducen la presencia del mercurio en el agua.

REFERENCIAS

- Ai, L.; Jiang, J. (2012). Removal of methylene blue from aqueous solution with self-assembled cylindrical graphene–carbon nanotube hybrid. *Chemical Engineering Journal*, 192 (2), 156 – 163. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.03.056>.
- Akbari, A.; Mohamadzadeh, F. (2012). New method of synthesis of stable zero valent iron nanoparticles (Nzvi) by chelating agent diethylene triamine penta acetic acid (DTPA) and removal of radioactive uranium from ground water by using iron nanoparticle. *Journal of Nanostructures*, 2 (2), 175 – 181. DOI: 10.7508/JNS.2012.02.004.
- Alfaro, V.; Guadron, J. (2010). Recopilación de mecanismos de reacción de los indicadores químicos y su aplicación en los diferentes métodos clásicos de análisis. Tesis de Grado. Universidad de El Salvador – Facultad de Química y Farmacia. San Salvador, El Salvador, 310 pp.
- Alvear, D.; Galeas, S.; Guerrero, V.; Debut, A. (2017). Síntesis y Caracterización de Nanopartículas de Magnetita. *Revista Politécnica*, 39 (2), 1 – 6.
- Avilés, C.; Mendieta, C. (2017). Síntesis de nanopartículas de hierro cerovalente a partir de extractos frutales con propiedades reductoras. “Prunusserotina subsp”. Capulí y “Diospyrosdigyna”. Tesis de Grado. Universidad de Guayaquil – Facultad de Ingeniería Química. Guayaquil, Ecuador, 73 pp.
- Ayati, A.; Ahmadpour, A.; Bamoharram, F.; Tanhaei, B.; Manttari, M.; Sillanpaa, M. (2014). A review on catalytic applications of Au/TiO₂ nanoparticles in the removal of water pollutant. *Chemosphere*, 107, 163 – 174. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.01.040>.
- Bezbaruah, A.; Thompson, J.; Chisholm, B. (2009). Remediation of alachlor and atrazine contaminated water with zero-valent iron nanoparticles. *Journal of Environmental Science and Health*, 44 (6), 518 – 524. DOI: 10.1080/03601230902997501.
- Buendía, S. (2009). Síntesis de nanopartículas de hierro con propiedades magnéticas obtenidas vía precursores organometálico. Tesis de Grado. Instituto Politécnico Nacional, Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas. México D.F., México, 154 pp.
- Casal, P. (2015). Síntesis de Nanopartículas con Propiedades Adsorbentes Mediante Métodos de Química Sostenible. Tesis de Grado. Universidade da Coruña - Facultade de Ciencias Departamento de Química Física e Enxeñería Química I. La Coruña, España, 60 pp.
- Centro de Nanociencia y Nanotecnología (2017). Laboratorio de Caracterización de Nanomateriales. INNOVATIVA [en línea]. <http://www.espe-innovativa.edu.ec/cencinat/laboratorio-de-caracterizacion-de-nanomateriales/> 06/01/2019.
- Chávez, G. (2018). Nanotecnología una alternativa para el tratamiento de aguas residuales: Avances, Ventajas y Desventajas. *Journal Selva Andina Research Society*, 9 (1), 52 – 61.
- Chaturvedi, S.; Dave, P.; Shah, N. (2012). Applications of nano-catalyst in new era. *Journal of Saudi Chemical Society*, 16 (3), 307 – 325. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jscs.2011.01.015>.

Chen, Y.; Hu, W.; Huang, B.; Weindorf, D.; Rajan, N.; Liu, X.; Niedermann, S. (2013). Accumulation and health risk of heavy metals in vegetables from harmless and organic vegetable production systems of China. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 98 (1), 324 – 330. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ecoenv.2013.09.037>.

Coral, D.; Mera, J. (2017). Una guía para el estudio de nanopartículas magnéticas de óxidos de hierro con aplicaciones biomédicas. Parte II. *Ingeniería y Ciencia*, 13 (26), 207 – 232. DOI:10.17230/ingciencia.13.26.8.

Christian, G. (2009). Química Analítica. Sexta edición. McGraw Hill, Washington, Estados Unidos, 858 pp.

Cullity, B. (1978). Elements of X-Ray Diffraction. Segunda edición. Addison-Wesley Publishing, Massachusetts - Menlo Park, California, London, Amsterdam, Don Mills, Ontario, Sydney, 569 pp.

Das, S.; Sen, B.; Debnath, N. (2015). Recent trends in nanomaterials applications in environmental monitoring and remediation. *Environmental Science and Pollution Research*, 22 (23), 18333 – 18344. DOI:10.1007/s11356-015-5491-6.

Español, C. (2012). Contaminación con mercurio por la actividad minera. *Biomédicina*, 32 (3). DOI: <https://doi.org/10.7705/issn.0120-4157>.

Galindo, J.; Quintana, J.; Flores, L.; Moreno, M.; Galván, D.; Cornejo, J. (2016). Síntesis y caracterización de la magnetita Fe_3O_4 . Congreso Internacional de Investigación Tijuana. *Revista Aristas: Investigación Básica y Aplicada*, 5 (9), 102 – 105.

Hebbalalu, D.; Lalley, J.; Nadagouda, M.; Varma, R. (2013). Greener Techniques for the Synthesis of Silver Nanoparticles Using Plant Extracts, Enzymes, Bacteria, Biodegradable Polymers, and Microwaves. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 1 (7), 703 – 712. DOI: 10.1021/sc4000362.

Kang, Y.; Risbud, S.; Rabolt, J.; Stroeve, P. (1996). Synthesis and Characterization of Nanometer-Size Fe_3O_4 and $\gamma-Fe_2O_3$ Particles. *Chemistry of Material*, 8, 2209 – 2211.

Karn, B.; Kuiken, T.; Otto, M. (2011). Nanotechnology and *in situ* remediation: a review of the benefits and potential risks. *Cien. Saude Colet.* 16 (1), 165 – 178. DOI: 10.1289/ehp.0900793.

Kim, D.; Zhang, Y.; Voit, W.; Muhammed, M. (2001). Synthesis and characterization of surfactant-coated superparamagnetic monodispersed iron oxide nanoparticles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 225 (1–2), 30 – 36. DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/S0304-8853\(00\)01224-5](http://dx.doi.org/10.1016/S0304-8853(00)01224-5).

Lee, J.; Choi, S.; Jang, S.; Lee, S. (2012). Production of aqueous spherical gold nanoparticles using conventional ultrasonic bath. *Nanoscale Research Letter*, 7, 420. DOI: <https://doi.org/10.1186/1556-276X-7-420>.

Li, N.; Kang, Y.; Pan, W.; Zeng, L.; Zhang, Q.; Luo, J. (2015). Concentration and transportation of heavy metals in vegetables and risk assessment of human exposure to bioaccessible heavy metals in soil near a waste-incinerator site, South China. *Science of the Total Environment*, 521 – 522, 144 – 151. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.03.081>.

Luciano, C.; García, F.; González, M.; Mártire, D. (2013). Applications of Magnetite Nanoparticles for Heavy Metal Removal from Wastewater. *Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA)*, CCT- La Plata CONICET, Universidad Nacional de La Plata, La Plata, Argentina. DOI: <http://dx.doi.org/10.5772/54608>.

Martínez, S.; Reyes, A. (2013). Síntesis de nanopartículas magnéticas modificadas con TiO₂ para la fotodegradación de fenol en soluciones acuosas. Tesis de Grado. Universidad de Cartagena. Cartagena, Colombia, 83 pp.

Mittal, A.; Chisti, Y.; Banerjee, U. (2013). Synthesis of metallic nanoparticles using plant extracts. *Biotechnology Advances*, 31 (2), 346 – 356. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2013.01.003>.

Moritz, M.; Geszke, M. (2013). The newest achievements in synthesis, immobilization and practical applications of antibacterial nanoparticles. *Chemical Engineering Journal*, 228, 596 – 613. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.05.046>.

Neira, I. (2015). Síntesis verde de nanopartículas para a eliminación de colorantes en medios acuosos. Trabajo de grado. Universidade da Coruña, Faculdade de Ciências, Departamento de Química Física e Engenharia Química I. La Coruña, España, 80 pp.

Patterson, A. (1939). The Scherrer Formula for X-Ray Particle Size Determination. *Physical Review*, 56, 978 – 982. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRev.56.978>.

Pendergast, M.; Hoek, E. (2011). A review of water treatment membrane nanotechnologies. *Energy Environ. Sci*, 4 (6), 1946 – 1971. DOI: [10.1039/C0EE00541J](https://doi.org/10.1039/C0EE00541J).

Raimann, X.; Rodríguez, L.; Chávez, P.; Torrejón, C. (2014). Mercurio en pescados y su importancia en la salud. *Revista Médica de Chile*, 142 (9), 1174 – 1180. DOI: <http://dx.doi.org/10.4067/S0034-98872014000900012>.

Reyes, Y.; Vergara, I.; Torres, O.; Díaz, M.; González, E. (2016). Contaminación por Metales Pesados: Implicaciones En Salud, Ambiente y Seguridad Alimentaria. *Revista Ingeniería, Investigación y Desarrollo*, 16 (2), 66 – 77.

Rodríguez, A. (2012). Estudio de la síntesis y caracterización de nanopartículas de magnetita por métodos electroquímicos. Tesis de Doctorado. Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica. Querétaro, México, 166 pp.

Roy, N.; Gaur, A.; Jain, A.; Bhattacharya, S.; Rani, V. (2013). Green synthesis of silver nanoparticles: An approach to overcome toxicity. *Environ Toxicol Pharmacol*, 36 (3), 807 – 812. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.etap.2013.07.005>.

Sharma, V.; Yngard, R.; Lin, Y. (2009). Silver nanoparticles: Green synthesis and their antimicrobial activities. *Advances in Colloid and Interface Science*, 145, 83 – 96. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cis.2008.09.002>.

Starbird, R.; Montero, V. (2015). Síntesis de nanopartículas magnéticas de óxido de hierro para la remoción de arsénico del agua de consumo humano. *Revista Tecnología en Marcha*, 28 (3), 45 – 54. DOI: <https://doi.org/10.18845/tm.v28i3.2410>.

Tejada, C.; Villabona, A.; Garcés, L. (2015). Adsorción de metales pesados en aguas residuales usando materiales de origen biológico. *Tecno Lógicas*, 18 (34), 109 – 123.

Tesh, S.; Scott, T. (2014). Nano-composites for water remediation: areview. *Advanced. Materials*, 26 (35), 6056–6068. DOI: <https://doi.org/10.1002/adma.201401376>.

Vanegas, M.; Vásquez, V.; Moscoso, D.; Cruzat, C. (2014). Síntesis y caracterización de nanopartículas magnéticas del tipo $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$, efecto del pH en la dispersión y estabilización en soluciones acuosas. *Maskana*, 5 (1), 43 – 55.

Xingu, E. (2013). Obtención de partículas de hierro de tamaño nanométrico en una zeolita natural. Tesis de Grado. Instituto Tecnológico de Toluca. Metepec, México, 93 pp.

Zhang, W. (2003). Nanoscale iron particles for environmental remediation: An overview. *Journal of Nanoparticle Research*, 5, 323 – 332.

Zhu, Y.; Wu, Q. (1999). Synthesis of Magnetite Nanoparticles by Precipitation with Forced Mixing. *Journal of Nanoparticle Research*, 1 (3), 393 – 396.

ESTUDO DE CATALISADORES TIPO PEROVSKITA VISANDO A CONVERSÃO DE POLUENTES

Data de submissão: 06/10/2021

Júlia Alanne Silvino dos Santos

Universidade Federal do Rio Grande do Norte
Natal - Rio Grande do Norte
<http://lattes.cnpq.br/4700151295581789>

Symone Leandro de Castro

Universidade Federal do Rio Grande do Norte
Natal - Rio Grande do Norte
<http://lattes.cnpq.br/3750857608670963>

Davidson Nunes de Oliveira

Universidade Federal do Rio Grande do Norte
Natal - Rio Grande do Norte
<http://lattes.cnpq.br/1926314087403033>

Filipe Martel de Magalhães Borges

Universidade Federal do Rio Grande do Norte
Natal - Rio Grande do Norte
<http://lattes.cnpq.br/3125652251177322>

RESUMO: O crescimento demasiado de automóveis no mundo traz consigo o aumento da poluição atmosférica. O atual trabalho tem como objetivo o estudo da redução de poluentes através da avaliação dos catalisadores do tipo perovskita $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($x=0,2$; $x=0,4$) via método pechini e combustão. As amostras foram caracterizadas pelas técnicas DRX, MEV e avaliação catalítica. Com o estudo foi possível esperar um potencial catalisador via combustão, em especial 40 mol% em fator de obtenção e conversão a 700°C.

PALAVRAS-CHAVE: Perovskita; Catalisador;

Método; COVs; Ambiental.

STUDY OF PEROVSKITE-TYPE CATALYSTS FOR THE CONVERSION OF POLLUTANTS

ABSTRACT: The excessive growth of automobiles in the world brings with it the increase of atmospheric pollution. The current work aims to study the reduction of pollutants through the evaluation of perovskite type catalysts $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.2$; $x=0.4$) via pechini method and combustion. The samples were characterized by XRD, SEM and catalytic evaluation techniques. With the study it was possible to expect a potential catalyst via combustion, in particular 40 mol% in obtaining and conversion factor at 700°C.

KEYWORDS: Perovskite; catalyst; method; VOCs; environment.

1 | INTRODUÇÃO

Com o crescimento exponencial de automóveis no mundo, são necessárias medidas de combate à poluição atmosférica, principalmente em países que detêm altos índices de poluição. Na câmara de combustão do motor do automóvel, é possível que ocorra a combustão completa - a qual tem como produto final dióxido de carbono (CO_2) e água (H_2O) - e a incompleta - que pode resultar em monóxido de carbono (CO), carbono elementar (C), aldeídos e materiais particulados. De acordo com Companhia de Tecnologia e Saneamento Básico (CETESB), em 2019, somente na cidade

de São Paulo (Brasil), foram estimadas emissões de 299.000 t de (CO), 63.000 t de hidrocarbonetos não metano (NMHC), 165.000 t de óxidos de nitrogênio (NO_x), 4.200 t de material particulado, 2.200 t de enxofre (SO_2) e 1.900 t de aldeídos. A figura 1, retirada do relatório de emissões veiculares do estado de São Paulo da CETESB, mostra a evolução das emissões no período de 2006 até 2019.

Além disso, alguns destes gases apresentam grande fator de risco não só ao meio ambiente, mas também são extremamente prejudiciais à saúde humana (Dey e Mehta, 2020). Com a crescente busca por alternativas para ao menos minimizar o máximo possível das emissões de poluentes na atmosfera, altamente nocivos à saúde humana, o presente trabalho tem como objetivo a síntese, caracterização e avaliação catalítica de materiais com estrutura perovskita (Voorhoeve et al., 1976) $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($x=0,2$; $x=0,4$ / MP20; MP40) e $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($x=0,2$; $x=0,4$ / MC20; MC40), que possuem características catalíticas capazes de converter compostos orgânicos voláteis (COVs) em CO_2 e H_2O (Marques et al., 2018; Chagas, C.A. et al., 2021).

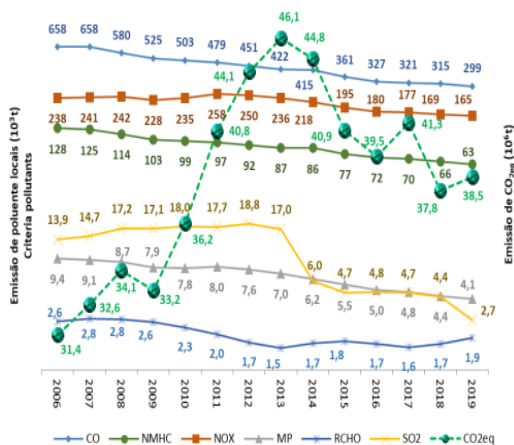


Figura 1. Evolução das emissões de gases poluentes entre 2006 e 2019 no estado de São Paulo.

Fonte – CETESB, 2020.

2 | MATERIAL E MÉTODOS

As perovskitas $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($x=0,2$; $x=0,4$ / MP20; MP40) foram sintetizadas via método pechini (MP) e $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($x=0,2$; $x=0,4$ / MC20; MC40) foram sintetizadas via método combustão (MC) totalizando quatro (4) amostras. Após cálculos estequiométricos, o procedimento para o método pechini (figura 2) consistiu em dissolver água destilada no ácido cítrico que irá atuar como agente complexante e, em seguida foi adicionado lentamente o nitrato de manganês na proporção metal: ácido cítrico (Me:AC), nitrato de lantânio e o

nitrito de cálcio de acordo com a tabela 1. A solução foi aquecida até aproximadamente 70 °C e mantida sob aquecimento por cerca de 30 min. Etilenoglicol foi adicionado ao sistema, como agente polimerizante, com proporção em relação ao ácido cítrico mostrada na tabela 1, e elevado a temperatura a 90°C até a formação de resina polimérica que foram submetidas a uma pré-calcinação durante 4h com taxa de aquecimento 5 °C/min a 350°C e 300° C/4h, para formação do pó precursor.

Para o procedimento do método combustão (figura 3) foram realizados os cálculos estequiométricos e utilizados os sais precursores conforme especificado na tabela 1, tendo como combustível a uréia, sendo utilizada a estequiometria rica, que garante uma maior eficácia para a formação da chama durante a queima do material. Dessa forma, os nitratos foram diluídos lentamente em água destilada sob agitação magnética e logo após foi adicionado a uréia e agitado a solução por aproximadamente 1 hora até a completa homogeneização. As soluções foram levadas para aquecer dentro de um recipiente de alumínio, sobre uma resistência, onde ocorreu a evaporação da água e logo em seguida perdendo umidade, até a formação de uma chama alaranjada que representa uma característica da síntese de combustão.

Posteriormente os pós obtidos foram macerados manualmente e calcinados a 700 e a 900 °C por 4h a uma razão de aquecimento de 10 °C/min para análises posteriores. Dessa forma, os materiais obtidos foram caracterizados estrutural e morfológicas por difratogramas de raios-X (DRX) e microscopia eletrônica de varreduras (MEV), respectivamente e em seguida a avaliação catalítica para as amostras.

	La _{0,8} Ca _{0,2} MnO ₃ (MP20)	La _{0,6} Ca _{0,4} MnO ₃ (MP40)	La _{0,8} Ca _{0,2} MnO ₃ (MC20)	La _{0,6} Ca _{0,4} MnO ₃ (MC40)
Método de Síntese	Pechini	Pechini	Combustão	Combustão
Reagentes	La(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O (Vetec, 98,0%)	LaCl ₃ ·7H ₂ O (Vetec 98,0%)	La(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O (sigma-aldrich 99%)	Ca(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O (Vetec, 99%)
	Mn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O (Vetec, 98,0%)	Mn(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O (Vetec 97,0%)	Ca(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O (Vetec, 99%)	MnCl ₂ ·4H ₂ O (98,0%-Vetec)
	Ca(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O (Vetec 99%)	Ca(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O (Vetec 99%)	Mn(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O (Vetec, 98%)	La(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O (99,5%-Vetec)
	Ácido cítrico (CRQ, 99,5%)	Ácido cítrico (Vetec, 99,5%)	Ureia (Vetec, 99%)	Ureia (Vetec 99%)
	Etilenoglicol (Vetec, 99,5%)	Etilenoglicol (Vetec, 99,5%)	-	-
Me: AC	1:1,5	1:3	-	-
AC:EG	40:60	40:60	-	-
Pré- Calcinação	350° C/4h	300° C/4h	-	-
Calcinação	700 e 900°C	700 e 900°C	700 e 900°C	700 e 900°C
Análises	DRX, MEV, Avaliação Catalítica	DRX, MEV, Avaliação Catalítica	DRX, MEV	DRX, MEV

Tabela 1. Reagentes, proporções e caracterização de cada amostra.



Figura 2. Fluxograma explicativo do método pechini.

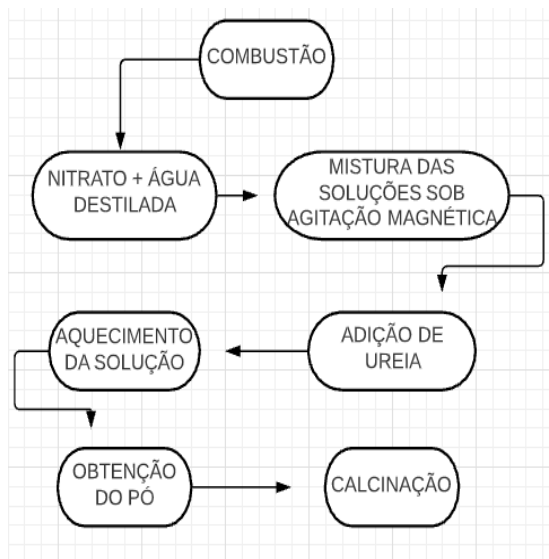


Figura 3. Fluxograma explicativo do método combustão.

Para fins estruturais, o DRX demarca as fases cristalinas do material por intermédio da interação dos feixes de raios-X com os átomos da amostra. Foi utilizada radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1,54 \text{ \AA}$) com 2θ variando de 10 a 80° , com velocidade de varredura de $1^\circ/\text{min}$ no equipamento XRD-6000, do fabricante Shimadzu.

O MEV, por sua vez, avalia as características morfológicas do material, quanto à porosidade e a homogeneidade da superfície da amostra. Tal técnica consiste em

emissões de feixes de elétrons por um filamento capilar de tungstênio (eletrodo negativo) submetidos a uma aplicação de diferença de potencial que varia de 0,5 a 30 kV, o que resulta a aceleração dos elétrons, e então, gera-se o aquecimento do filamento. As lentes condensadoras corrigem o percurso dos feixes, e por fim, a objetiva ajusta o foco dos feixes de elétrons secundários antes de chegarem na amostra. Para realizar essa caracterização, foi utilizado o equipamento Hitachi TM3000 com aumento de imagem entre 1.000 a 10.000 vezes.

A avaliação catalítica foi realizada usando um micro reator tubular de leito fixo em forma de “U”. Os reagentes foram submetidos a um fluxo de 100mL/min da mistura reacional de 2,5% de metano e 10% de oxigênio diluídos em nitrogênio, com razão molar do $O_2/CH_4 = 4$. Foi usado 1 grama de silício (diluyente) para cada amostra, as quais têm 0,100g separadamente misturadas com o diluyente, pois a reação é altamente exotérmica. Foi avaliada a estabilidade e a conversão em CO_2 e H_2O . As curvas de estabilidade com tempo reacional de 30 minutos e rampas de aquecimento e resfriamento foram analisadas na faixa de temperatura de 200 a 800°C.

3 I RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os difratogramas MP20 (figura 4) e MP40 (Figura 5) sintetizados pelos métodos pechini e apresentaram picos de difração condizente com a literatura para um material cristalino e sem fase secundárias (Marques et al., 2018; Jouannaux, J. et al.,2019) (tabela 2), para o catalisador via método pechini o MP20 apresentou uma maior intensidade de cristalização a 700°C, possuindo seu maior pico no ângulo 32,86°, o MP40 adquiriu sua maior intensidade a 900°C e apresentou seu maior pico no ângulo 33,24°.

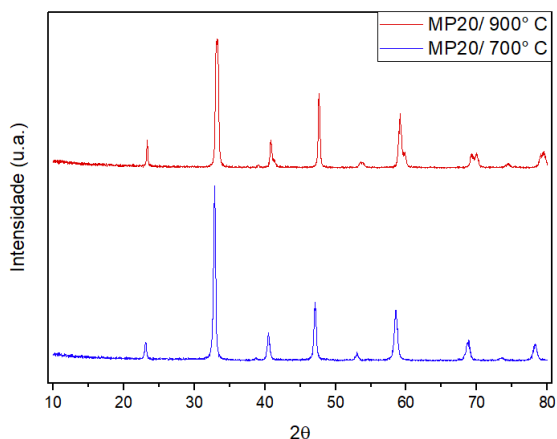


Figura 4. Difratogramas do catalisador $La_{0,8}Ca_{0,2}MnO_3$ sintetizado pelo método Pechini e calcinado a 700 e 900°C.

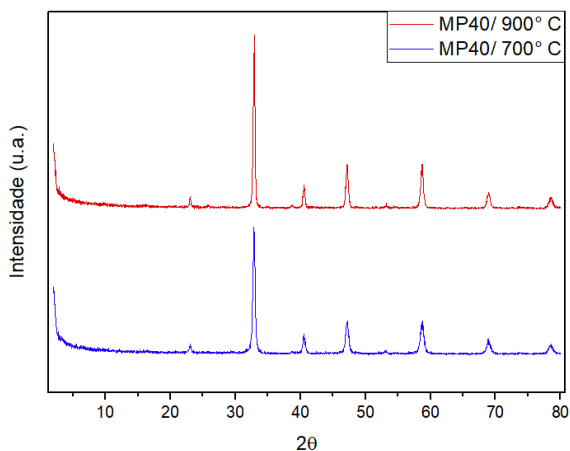


Figura 5. Difratogramas do catalisador $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_3$ sintetizado pelo método Pechini e calcinado a 700 e 900° C.

Os difratogramas MC20 (figura 6) e MC40 (Figura 7) sintetizadas pelo método combustão foi possível observar que todas as amostras apresentaram fases condizentes com a literatura para um material cristalino (Carvalho et al., 2019; Ashok A. et al., 2018), apresentado uma maior intensidade na temperatura de 900°C para o catalisador MC20, com o seu maior pico de intensidade entre os ângulos 30 e 35°, e intensidade semelhantes para ambas temperaturas de calcinação no catalisador MC40, com picos maiores entre os ângulos 30 e 35°. Picos estes que segundo a literatura (Carvalho et al., 2019) é característico da fase perovskita e quanto maior é a sua intensidade, maior o grau de cristalização do material.

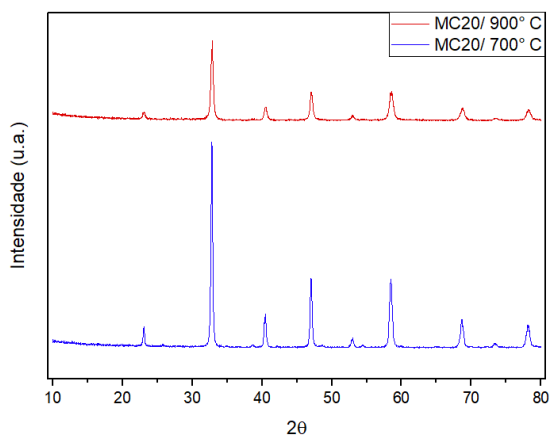


Figura 6. Difratogramas do catalisador $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{MnO}_3$ sintetizado pelo método combustão calcinado a 700 e 900° C.

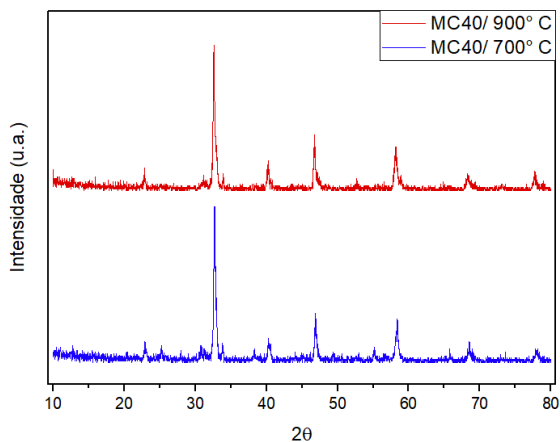


Figura 7. Difratogramas do catalisador $\text{La}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}\text{MnO}_3$ sintetizado pelo método combustão e calcinado a 700 e 900°C.

Síntese	Temperatura	Carta	Software
Pechini (MP20)	700°C 900°C	PDF 44-1040	X'pert-Highscore
Pechini (MP40)	700°C 900°C	PDF 46-0513	Crystallographica Search-Match
Combustão (MC20)	700°C 900°C	JCPDF 11-152-1156	MATCH! (Phase Identification from Powder Diffraction)
Combustão (MC40)	700°C 900°C	PDF 46-513	Crystallographica Search-Match

Tabela 2. Cartas e Softwares das sínteses MP20, MP40, MC20 e MC40 referente às temperaturas de 700 e 900°C.

Logo, tendo em vista o estudo dos catalisadores por ambos métodos de calcinação a temperaturas de 700 e 900°C é possível observar que o método combustão está se apresentando favorável para a aplicação, tendo como ênfase econômica o catalisador MC40 que obteve uma intensidade semelhante a 900°C, comprovando assim que não há necessidade de uma maior temperatura de calcinação.

Os resultados das micrografias obtidas em ambos métodos de síntese apresentaram porosidade e homogeneidade, entretanto para o método pechini (Castro et al., 2021; Castro et al., 2020) o catalisador MP20 (Figuras 8 e 9) apresentou uma porosidade maior que o catalisador MP40 (Figuras 10 e 11), para o método combustão (Carvalho et al., 2019) (Figuras 12, 13, 14 e 15) ambas micrografias apresentaram excelentes resultados, sendo possível observar alguns sistemas cristalinos na temperatura de 900°C, contribuindo para a expectativa de um material com excelentes resultados de conversão, pois características de porosidade e homogeneidade segundo Wang et al. (2018) favorecem a possibilidade de conversão de gases tóxicos, através do mecanismo de dessorção e adsorção por meio

dos poros.

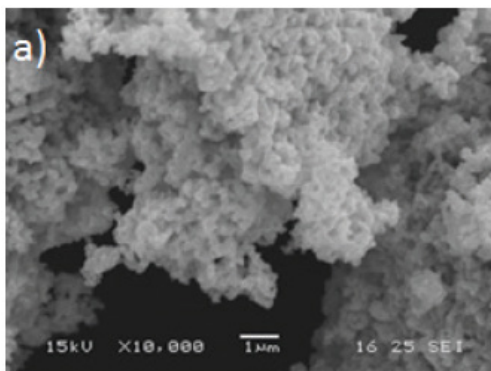


Figura 8. Micrografia da composição obtida pelo método de pechini a 20 mol% (MP20) na temperatura de calcinação de 700°C/4h.

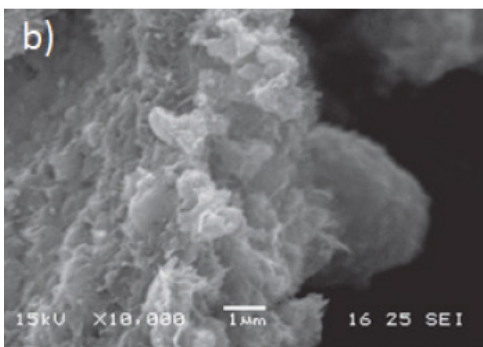


Figura 9. Micrografia da composição obtida pelo método de pechini a 20 mol% (MP20) na temperatura de calcinação de 900°C/4h.

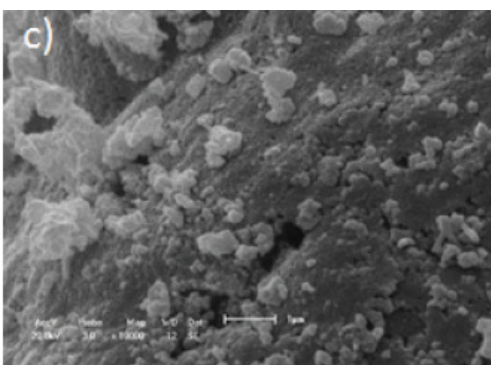


Figura 10. Micrografia da composição obtida pelo método de pechini a 40 mol% (MP40) na temperatura de calcinação de 700°C/4h.

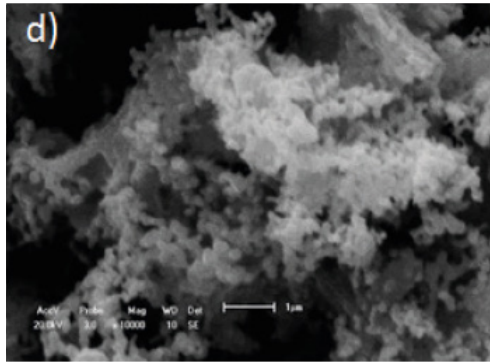


Figura 11. Micrografia da composição obtida pelo método de pechini a 40 mol% (MP40) na temperatura de calcinação de 900°C/4h.

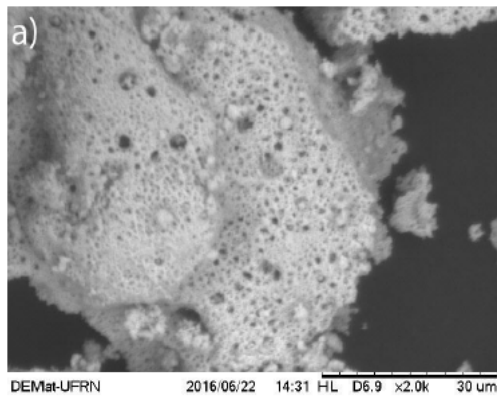


Figura 12. Micrografia da composição obtida pelo método de combustão a 20 mol% (MC20) na temperatura de calcinação de 700°C/4h

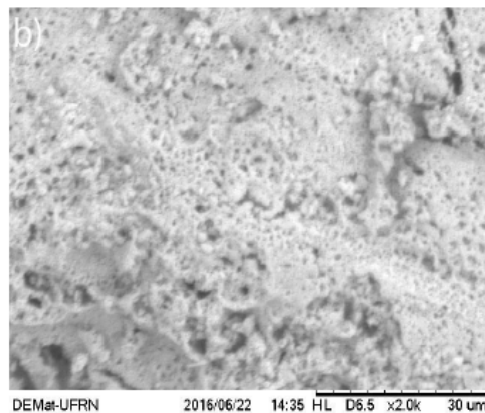


Figura 13. Micrografia da composição obtida pelo método de combustão a 20 mol% (MC20) na temperatura de calcinação de 900°C/4h.

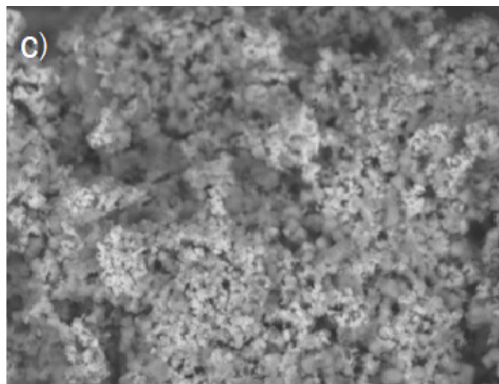


Figura 14. Micrografia da composição obtida pelo método de combustão a 40 mol% (MC40) na temperatura de calcinação de 700°C/4h.

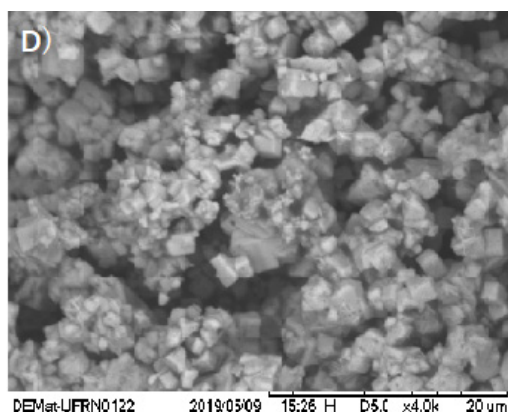


Figura 15. Micrografia da composição obtida pelo método de combustão a 40 mol% (MC40) na temperatura de calcinação de 900°C/4h.

Para o método pechini (Marques et al., 2019) foi realizada a avaliação catalítica (Figuras 16 e 17), nela foi obtido 99% de conversão para o catalisador MP20 e 97% de conversão para o catalisador MP40. Seguindo os estudos das caracterizações por DRX e MEV em que o melhor catalisador era MP20, MC20 e MC40 é possível esperar que o catalisador sintetizado pelo método combustão obtenha uma boa conversão, semelhante ao método pechini, tendo como ênfase o catalisador MC40 que foi possível, em uma maior substituição, a obtenção de bons resultados a 700°C (Carvalho et al., 2020) .

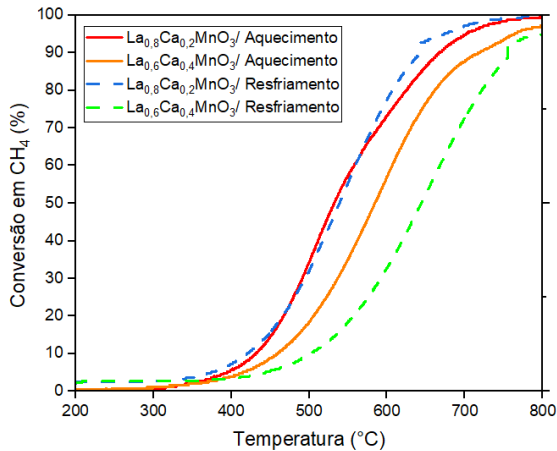


Figura 16. Rampas de aquecimento (linha contínua) e resfriamento (linha pontilhada) dos catalisadores La_{0,8}Ca_{0,2}MnO₃ e La_{0,6}Ca_{0,4}MnO₃.

As rampas de aquecimento e resfriamento do catalisador MP20, obtiveram uma maior sobreposição, e o material se manteve estável durante todo o tempo reacional. O catalisador MP40, apresentou rampas de aquecimento e resfriamento com uma menor sobreposição, devido a uma leve queda na estabilidade durante o tempo reacional. Para a perspectiva MC20 e MC40, a rampa de aquecimento e resfriamento, também é possível esperar resultados semelhantes seguindo a estudos anteriores (Marques et al., 2019)

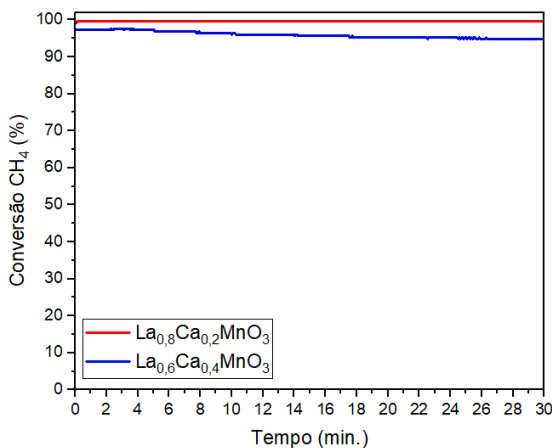


Figura 17. Curva de estabilidade dos catalisadores La_{0,8}Ca_{0,2}MnO₃ e La_{0,6}Ca_{0,4}MnO₃.

4 | CONCLUSÃO

Tendo em vista os efeitos prejudiciais da emissão destes gases (COVs) não só

ao meio ambiente, mas também a saúde humana. A partir dos estudos e observações realizados das caracterizações e da avaliação catalítica, é possível esperar um potencial catalisador pelo método combustão em quesitos de obtenção e conversão, em especial o catalisador com substituição a 40 mol% (MC40), onde obteve relevantes resultados a 700°C, auxiliando assim no combate à emissões excessivas de gases poluentes na atmosfera que podem causar danos graves e até mesmo, em ocasionais circunstâncias, levar uma pessoa à óbito.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN), à Escola de Ciências e Tecnologia da UFRN (ECT/UFRN), ao Laboratório de Materiais Multifuncionais e Experimentação Numérica (LAMMEN) da EC&T ao Departamento de Engenharia de Materiais da UFRN (DEMat-UFRN), à Pró-reitoria de Pesquisa da UFRN (PROPESQ), e ao Centro de Tecnologia do Gás e Energias Renováveis (CTGAS-ER).

REFERÊNCIAS

- Ashok A. et al. **Combustion synthesis of bifunctional LaMO₃ (M = Cr, Mn, Fe, Co, Ni) perovskites for oxygen reduction and oxygen evolution reaction in alkaline media.** Journal of Electroanalytical Chemistry 809, 2018, p. 22–30
- Carvalho, C.C.; Borges, F.M.M.; Marques, A.C.; Castro, S. L.; Oliveira, D.N. **Influência da substituição de cálcio e bário em composições de perovskita TR_(1-x)M_xO₃ (TR =Pr,Gd), (M= Ca, Ba) (X=0,2) na atividade catalítica.** In: Henrique Ajuz Holzmann. (Org.). *Evolução na Ciência e Engenharia de Materiais*. 1ed.Ponta Grossa, PR: Atena Editora, 2020, v. , p. 108-118.
- Carvalho, C.C.; Borges, F.M.M.; Marques, A.C.; Campos, A. S.; Freire, F. O.; Ruiz, J. A. C.; **Estudo comparativo de perovskitas catalíticas obtidas por métodos químicos molhados para conversão dos COVs.** In: Tayronne de Almeida Rodrigues; João Leandro Neto; Dennyura Oliveira Galvão. (Org.). *Meio ambiente, sustentabilidade e agroecologia 4*. 1ed.Ponta Grossa /PR: Atena Editora, 2019, v. 4, p. 239-248.
- Castro, S. L.; Oliveira, D. N.; Santos, J. A. S.; Borges, F. M. M. **Estudo comparativo de catalisadores La_(x-1)Ca_xMnO₃ (x= 0,3) via métodos úmidos para aplicabilidade econômica industrial automobilística.** In: Sales, Francisco Odécio. *Ciências exatas e da terra: exploração e qualificação de diferentes tecnologias 4*. Ponta Grossa- PR. Editora Atena. 2021. P. 100-110
- Castro, S. L.; Oliveira, D. N.; Santos, J. A. S.; Borges, F. M. M.; Marques, A.C.; Carvalho, C.C. **Análise potencial de catalisador tipo perovskita via métodos úmidos para conversão de COVs.** *Braz. J. of Develop.*,Curitiba, v.6, n.10, p. 74454-74466, oct.2020.
- Chagas, C.A. et al. **The LaCo_{1-x}V_xO₃ Catalyst for CO Oxidation in Rich H₂ Stream.** *Catalysis Letters*, 2021, 151:409–421
- Dey, S.; Mehta, N. S. **Automobile pollution control using catalysis.** *Resources, Environment and Sustainability*, p. 100006, 2020.

Emissões veiculares no estado de São Paulo 2019 [recurso eletrônico] / CETESB ; Coordenação técnica Marcelo Pereira Bales ; Elaboração Antônio de Castro Bruni... [et al.]. – São Paulo : CETESB, 2020, p. 10.

Jouannaux, J. et al. **Lanthanum manganite perovskite ceramic powders for CO₂ splitting: Influence of Pechini synthesis parameters on sinterability and reactivity**. *Ceramics International* 45, 2019, p. 15636–15648

Marques, A.C Campos, A. S.; Borges, F.M.M.; Carvalho, C.C.; Freire, F. O.; Ruiz, J. A. C.; **Efeito da contração lantanídica na atividade catalítica das perovskitas $A_{1-x}Ca_xMnO_3$ (A = La, Pr, Gd)**. In: Tayronne de Almeida Rodrigues; João Leandro Neto; Dennyura Oliveira Galvão. (Org.). *Meio ambiente, sustentabilidade e agroecologia* 5. 1ed.Ponta Grossa (PR): Editora Atena, 2019, v. 5, p. 261-271.

Marques, A. C.; Campos, A. S.; Borges, F. M. M.; Carvalho, C. C.; Fernandes, M. C. M.; Freire, F. O.; Ruiz, J. A. C.; Paiva, A. K. O. **Estudo da influência da proporção do substituinte cálcio na atividade catalítica na rede perovskita $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ (X=0,2 e 0,4)**. In: Marcia Regina Werner Schneider Abadala. (Org.). *Ciência e Engenharia de Materiais*. 1ed.Ponta Grossa-PR: Atena Editora, 2018, v. 1, p. 51-60.

Voorhoeve. R. J. H. El al.. **HCN from the Reduction of NO over Platinum, Palladium, Ruthenium, Monel and Perovskite Catalysts**. *Journal of catalysis*, New Jersey, 45, 297-304, 1976.

Wang, Y. et al. **“Synthesis of hierarchically porous perovskite-carbon aerogel composite catalysts for the rapid degradation of fuchsin basic under microwave irradiation and an insight into probable catalytic mechanism”**. *Applied Surface Science*, Shanghai, v. 439, p. 475-487, 2018.

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANO COMPÓSITO SUPERPARAMAGNÉTICO FUNCIONALIZADO COM WURTZITA POR MÉTODO SOLVOTERMA ASSISTIDO POR MICRO-ONDAS

Felipe Abreu da Silva

Doutorando em Química no Programa de Pós-Graduação em Química Tecnológica e Ambiental (PPGQTA)

Professor de Química da Escola de Ensino Médio Sesi Eraldo Giacobbe
Universidade Federal de Rio Grande, Campus Carreiros, Rio Grande.
Rio Grande - RS, Brasil
<http://lattes.cnpq.br/3065490217442041>

Marcelo Pereira da Rosa

Doutor em Química pela Universidade Federal do Rio Grande
Universidade Federal de Rio Grande, Campus Carreiros, Rio Grande
Rio Grande - RS, Brasil
<http://lattes.cnpq.br/8222221444121397>

Sergio da Silva Cava

Professor Doutor da Universidade Federal de Pelotas.
Universidade Federal de Pelotas, Campus Anglo.
Pelotas - RS, Brasil
<http://lattes.cnpq.br/2853098230406981>

Paulo Henrique Beck

Professor Doutor da Universidade Federal do Rio Grande
Universidade Federal de Rio Grande, Campus Carreiros, Rio Grande.
Rio Grande - RS, Brasil
<http://lattes.cnpq.br/4175014494565472>

RESUMO: O presente trabalho tem por objetivo a síntese e caracterização de nano compósitos magnéticos funcionalizados com óxido de zinco na superfície em uma etapa, através do método solvotermal assistido por micro-ondas (SAM). A rota sintética proposta apresenta dentre algumas vantagens a homogeneização e otimização de etapas e tempos de síntese. Assim, foram homogeneizados em solvente orgânico de glicóis os reagentes de base de cálcio; e sais de ferro e zinco, na proporção mássica de 1:2:2, sob a presença de reticulador de rede e 66 mg derivado de casca de arroz. A solução alaranjada obtida foi oclusa em uma célula reacional de teflon® e levado para um micro-ondas para que houvesse compreensão adiabática sob determinadas condições de 2.45 GHz e 800 W. Posteriormente, ao processo sintético a solução escura foi lavado com etanol 70% por 3 ciclos para que houvesse remoção de solvente residual e, por consequente, o produto foi seco à 100°C numa estufa por 1 h. As caracterizações estruturais e quanto a propriedade magnética do nano compósito formado indicam que: i) houve formação de ferrita de cálcio de ficha cristalográfica JCPDS 46-291 na superfície do derivado da casca de arroz; ii) as interações químicas confirmam a funcionalização de wurtzita hexagonal de ficha cristalográfica JCPDS 043-0002; e iii) os ensaios de magnetismo em temperatura ambiente indicam que o caráter superparamagnético do nano compósito com a presença do óxido de zinco é dobrado. Por fim, o nano compósito sintetizado é uma promissora tecnologia passível de ser empregada em estudos de ótica, catálise e piezoeletricidade.

PALAVRAS-CHAVE: Nano compósito, ferrita de cálcio, óxido de zinco, solvotermal, micro-ondas.

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF SUPERPARAMAGNETIC NANOCOMPOSITE FUNCTIONALIZED WITH WURTZITE BY MICROWAVE-ASSISTED SOLVOTHERMAL METHOD

ABSTRACT: The present work aims at the synthesis and characterization of magnetic nanocomposites functionalized with zinc oxide on the surface in one step by microwave-assisted solvothermal (SAM) method. The proposed synthetic route presents among some advantages the homogenization and optimization of synthesis steps and times. Thus, the calcium base reagents; and iron and zinc salts, in the mass ratio of 1:2:2, were homogenized in organic glycol solvent, under the presence of network cross linker and 66 mg derived from rice husk. The orange solution obtained was encased in a Teflon® reaction cell and taken to microwave for adiabatic understanding under certain conditions of 2.45 GHz and 800 W. Subsequently to the synthetic process, the dark solution was washed with 70% ethanol for three cycles to remove residual solvent, and consequently, the product was dried at 100°C in an oven for one h. The structural characterizations and the magnetic properties of the formed nanocomposite indicate that: i) there was the formation of calcium ferrite of crystallographic file JCPDS 46-291 on the surface of the rice husk derivative; ii) the chemical interactions confirm the functionalization of hexagonal wurtzite of crystallographic file JCPDS 043-0002; and iii) the magnetism tests at room temperature indicate that the superparamagnetic character of the nanocomposite with the presence of zinc oxide will double. Finally, the synthesized nanocomposite is promising to employ in optics, catalysis, and piezoelectricity studies.

KEYWORDS: Nanocomposite, calcium ferrite, zinc oxide, solvothermal, microwave.

1 | INTRODUÇÃO

Atualmente os sistemas nanoestruturados ferromagnéticos contendo semicondutores em sua composição vêm crescendo em aplicabilidades variadas, principalmente em spintrônica, sensores de alta frequência e dispositivos baseados em spin (Wolf et al., 2001; Fert, 2008). Dentre os semicondutores, o óxido de zinco destaca-se por ser um material com band gap de 3,4 eV e amplamente empregado no cotidiano pelas suas propriedades óticas, contudo para potencializar ainda mais sua aplicação existem técnicas de síntetização física (top down) ou química (bottom up) que são utilizadas para reduzir o tamanho do material em algum eixo no espaço para formar nano partículas o compósitos e, assim, propiciar benefícios em outras propriedades mecânicas, elétricas, magnéticas e/ou catalíticas (Rogers & Hosseini Teherani, 2020).

Nano partículas de óxido de zinco apresentam algumas limitações que podem afetar a versatilidade de suas propriedades físico-químicas. Dentre os fatores principais estão a vacância de oxigênio ou desordem de curto alcance presente na estrutura hexagonal do óxido no formato de wurtzita e a estabilização eletrostática de carga superficial oriunda

da aglomeração de partículas (Janotti & Van de Walle, 2005). Dentre as alternativas tecnológicas possíveis de suprir estes fatores limitantes de nano partículas de wurtzita os compósitos despotam relevância. Por um lado, a adição de óxidos magnéticos diminui a desestabilização estrutural na wurtzita potencializando a produção de magnetismo pela ordenação local da interação entre os íons presentes nos óxidos do compósito (Ahadpour Shal & Jafari, 2014). Por outro lado, a escolha de uma matriz orgânica natural como a casca de arroz pode servir como agente de estabilização eletrostática, pois apresenta em sua constituição materiais de fácil condução de carga como a celulose e sílica (Akinyele, 2015).

Dentre alguns compósitos magnéticos com wurtzita, Wang e col. (2014) sintetizaram um compósito poroso a base de ferrita de zinco / óxido de zinco capaz de detectar em sua superfície determinados poluentes orgânicos voláteis como: n-butanol, acetona, etanol e metanol; já Tian e col. (2018) desenvolveram um nano compósito magnético ternário à base de magnetita – lignina – óxido de zinco capaz de degradar pela fotocatalise o fármaco norfloxacino pelo período de contato de duas horas e estável, mesmo após cinco ciclos de aplicabilidade para degradação de mais de 80% do fármaco. Assim, o objetivo deste trabalho é sintetizar um compósito magnético à base de derivado de casca de arroz / ferrita de cálcio / ZnO wurtzita, os componentes e compósito foram caracterizados quanto suas estruturas, interações e comportamentos térmicos e magnéticos.

2 | MATERIAL EMÉTODOS

O processo de síntese utilizado para produzir a ferrita de cálcio, compósito magnético e compósito magnético funcionalizado com wurtzita estudadas nesse trabalho foi o método de solvoterma assistido por micro-ondas. Este método de síntese oferece inúmeras vantagens, tais como: homogeneidade química, partículas com estreita distribuição de tamanho, temperaturas de sintetização controláveis, reagentes de baixo custo e economia de tempo (Kozakova et al., 2015; Rakhshae & Noorani, 2017).

As amostras foram sintetizadas similiarmente na condições de 180°C por 55 min em um copo de politetrafluoroetano selado adiabaticamente e ocluso num forno micro-ondas (2,45 GHz, 800W). A ferrita de cálcio (CAF) foi sintetizada homogeneizando na proporção mássica 1 para 2 do sal $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e da base $\text{Ca}(\text{OH})_2$, sob a presença do agente estabilizante de acetato de sódio anidro e solução orgânica de etileno/ polietilenoglicol 400 (Fang, Chen & Zheng, 2010; Da Silva, 2016). Por outro lado, o compósito magnético (Cel-SiO₂@CAF) foi sintetizado de forma similar com a adição de 66 mg do derivado de casca de arroz no processo de CAF (Shen et al., 2012). Por fim, o compósito magnético com níquel funcionalizado (Cel-SiO₂@CAF@ZnO) foi preparado com a adição de 62.3 mg de $\text{C}_4\text{H}_6\text{ZnO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ no processo de Cel-SiO₂@ZnO. Todos os reagentes comerciais utilizados são da marca Sigma-Aldrich.

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

A figura 1 dos espectros de difração de raio-x indicam comparações estruturais e de tamanho de cristalito das amostras CAF, Cel-SiO₂@CAF e Cel-SiO₂@CAF@ZnO. Conforme a as fichas cristalinas JCPDS n° 46-0291 e 43-0002 foram obtidas ferrita de cálcio (Ca_{0,15}Fe_{2,85}O₄) de espinélio normal e óxido de zinco (ZnO) de estrutura hexagonal de wurtzita de grupo espacial Fd $\bar{3}$ m e P63mc, respectivamente (Arefi, 2012; Shen et al., 2012). O diâmetro médio cristalino foi estimado utilizando a equação de Scherrer's (Cullity, 1978):

$$D_{hkl} = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (1)$$

A partir da equação 1, os cristalitos das amostras CAF, Cel-SiO₂@CAF e Cel-SiO₂@CAF@ZnO foram 15.85; 17.26 e 4.34 nm, respectivamente. Com base nestas observações é possível indicar que no compósito, CAF ficou imobilizado na superfície do derivado de casca de arroz contendo celulose-silica (Gubin et al., 2005); já quando houve a inclusão do sal contendo zinco no processo de síntese nano partículas de óxido de zinco foram formadas na superfície de CAF, formando Cel-SiO₂@CAF@ZnO (Gupta et al., 2019).

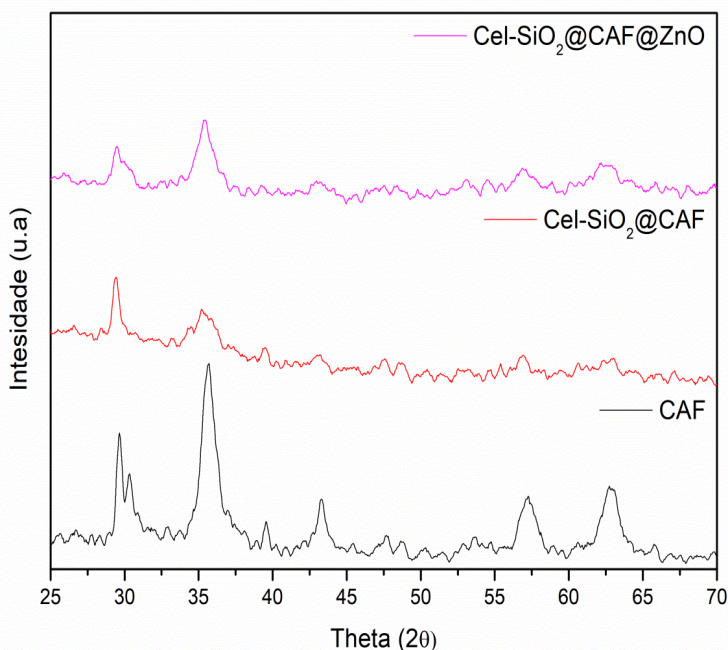


Figura 1 – Difratomogramas de Raios X para as amostras CAF, Cel-SiO₂@CAF e Cel-SiO₂@CAF@ZnO.

Segundo a figura 2, os espectros de infravermelho indicam as interações químicas presentes nas amostras CAF, Cel-SiO₂@CAF e Cel-SiO₂@CAF@ZnO. As interações químicas que podem comprovar as principais interações no compósito Cel-SiO₂@CAF estão

nos estiramentos simétricos (1600 cm^{-1}) e assimétricos (1420 cm^{-1}) dos grupos carboxílicos da celulose, formando interações eletrostáticas com os íons metálicos presentes em CAF (Spiridonov et al., 2017). Por outro lado, a formação do compósito Cel-SiO₂@CAF@ZnO pode ser explicada pela interação entre Ni-O (450 cm^{-1}) correspondente com uma fina camada que integra CAF e ZnO (Wanget al., 2002; Xiong et al., 2006).

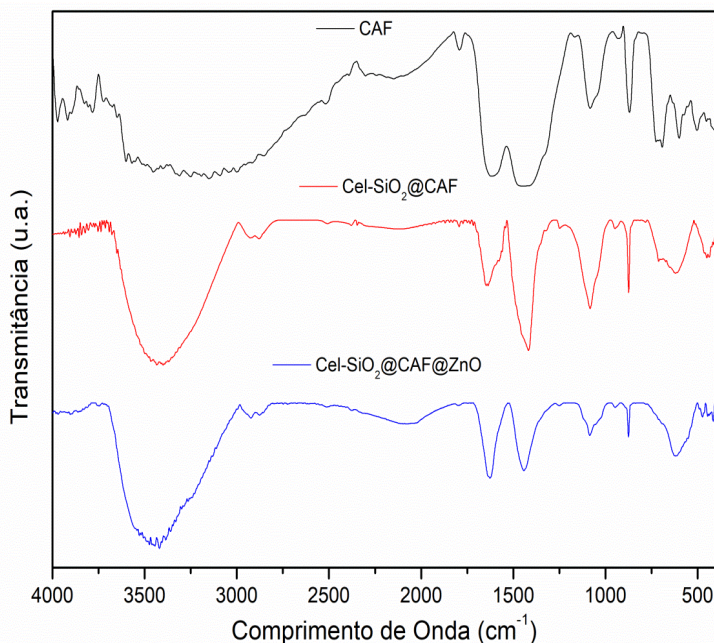


Figura 2 – Espectroscopia de Infravermelho para as amostras CAF, Cel-SiO₂@CAF e Cel-SiO₂@CAF@ZnO.

O perfil magnético das amostras CAF, Cel-SiO₂@CAF e Cel-SiO₂@CAF@ZnO é descrito na figura 3. Em ambas descrições, todas amostras demonstram caráter supermagnético. Entretanto, quando formado o compósito magnético há diminuição do comportamento aproximadamente 13 vezes, isto acontece provavelmente pela aglomeração eletrostática leve de CAF na superfície de celulose-sílica (Shin & Lee, 1997; Patil & Jagadale, 2020). A incorporação de ZnO do tipo wurtzita na superfície de CAF através de interações eletrostáticas aumenta a magnetização de saturação do compósito de 7.54 emu/g para 23.25 emu/g e, assim, corrobora com as análises estruturais quanto a síntese de Cel-SiO₂@CAF@ZnO (Da Silva, 2016; Jioty et al., 2020).

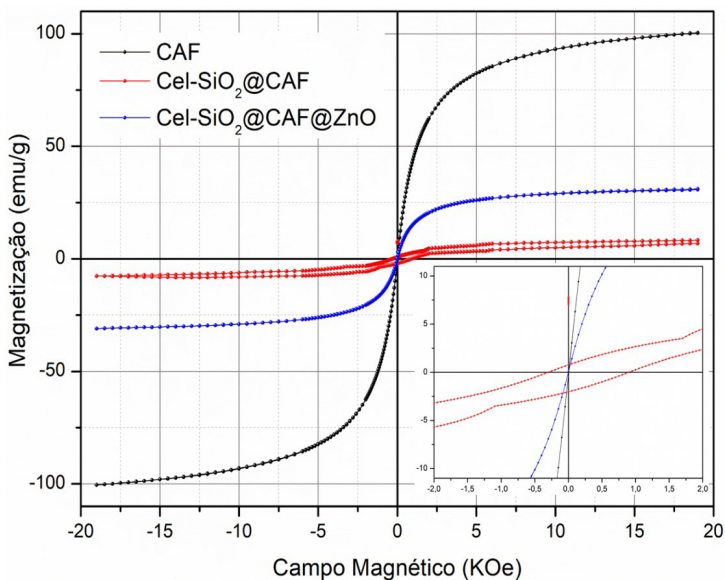


Figura 4 – Análise Magnetização de Vibração da Amostra para as amostras CAF, Cel-SiO₂@CAF e Cel-SiO₂@CAF@ZnO. Dentro da imagem há identificação dos comportamentos magnéticos em campos baixos.

4 | CONCLUSÃO

Neste estudo foi apresentada comparações estruturais e magnéticas de ferrita de cálcio, compósito magnético e compósito magnético funcionalizado com wurtzita através da rota solvotérmica assistida por micro-ondas. Dentre algumas particularidades, a técnica de síntese promove alguns pontos de destaque tais como: baixos tempos reacionais, homogeneidade e redução de etapas no processo de fabricação. Por outro lado quanto aos materiais obtidos, as análises realizadas no trabalho indicam: i) ordem nanométrica de cristalitos de nanopartículas de ferrita de cálcio (15,25nm) e de nanocompósitos de celulose-sílica@ferrita de cálcio (17,86 nm) e celulose-sílica@ferrita de cálcio@ wurtzita (4,34 nm); ii) comprovação por ligações químicas da formação dos compósitos magnéticos com e sem o níquel metálico na superfície; e iii) variação da intensidade magnética com o mesmo caráter superparamagnético. Assim, o compósito superparamagnético funcionalizado com óxido de zinco do tipo wurtzita livre na superfície pode ser um material promissor para ser utilizado como catalisador e componente em dispositivos óticos.

REFERÊNCIAS

Ahadpour Shal, A., Jafari, A. Study of Structural and Magnetic Properties of Superparamagnetic Fe₃O₄-ZnO Core-Shell Nanoparticles. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, lugar, v. 27, n. 1, p. 1531–1538, 2014.

Akinyele, J. O.; salim, R. W.; Oikelome, O. K.; Olateju, O. T. The Use of Rice Husk Ash as a Stabilizing Agent in Lateritic Clay Soil. **International Scholarly and Scientific Research & Innovation**, lugar, v. 9, n. 11, p. 1418-1422, 2015.

Arefi, M. R.; Rezaei-Zarchi, S. Synthesis of zinc oxide nanoparticles and their effect on the compressive strength and setting time of self-compacted concrete paste as cementitious composites. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 13, n.4, p.4340-4350, 2012.

Cullity, B. D. **Elements of X-ray Diffraction**. 1978.

Da Silva, F. A. Development of Magnetic Nanoparticles for application in Biotechnology. **Master thesis**. Federal University of Pelotas, RS, Brazil, p. 19-72, 2016.

Da Rosa, M. P. Igansi, A. V.; Lütke, S. F.; Junior, T. R. S. C.; Do Santos, A. C. R.; Inacio, A. P. O. L.; Pinto, L. A. A.; Beck, P. H.. A new approach to convert rice husk waste in a quick and efficient adsorbent to remove cationic dye from water. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 7, n. 6, p. 103504-103510, 2019.

Fang, W.; Chen, X.; Zheng, N. Superparamagnetic core-shell polymer particles for efficient purification of his-tagged proteins. **Journal of Materials Chemistry**, v. 20, n. 39, p. 8624-8630, 2010.

Fert, A. Nobel Lecture: Origin, development, and future of spintronics. **Reviews of Modern Physics**, lugar, v. 80, n. 4, p. 1517-1530, 2008.

Gubin, S. P.; Koksharov, Y. A.; Khomutov, G.B.; Yurkov, G. Y. Magnetic nanoparticles: preparation, structure and properties. **Russian Chemical Reviews**, v. 74, n. 6, p. 489-520, 2005.

Gupta, S.; Sharma, S. K.; Pradhan, D.; Tai, N.-H. Ultra-light 3D reduced graphene oxide aerogels decorated with cobalt ferrite and zinc oxide perform excellent electromagnetic interference shielding effectiveness. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 123, n.1, p. 232-241, 2019.

Janotti, A.; Van de Walle, C. G. Oxygen vacancies in ZnO. **Applied Physics Letters**, lugar, v. 87, n. 12, p. 1-3, 2005.

Jioty, A.; Singh, R. K.; Kumar, N.; Aman, A. K. Kar, M. Synthesis and Properties of Amorphous Nanosilica from Rice Husk and its composites. **Materials Science and Engineering B- advanced Functional Solid-state Materials**, v. 263, n.1, p. 114871-114877, 2021.

Kozakova, Z.; Kuritka, I.; Kazantseva, N. E.; Babayan, V.; Pastorek, M.; Machovsky, M.; Bazant, P.; Saha, P. The formation mechanism of iron oxide nanoparticles within the microwave-assisted solvothermal synthesis and its correlation with the structural and magnetic properties. **Dalton Transactions**, v. 44, n. 48, p. 21099-21108, 2015.

Patil, S. P.; Jagadale, S. A. Ferrites for electrocatalytic water splitting applications. **Micro and Nano Technologies – Spinel Ferrite Nanostructures for Energy Storage Devices**, p. 123-145, 2020. ISBN 9780128192375

Rakhshae, R.; Noorani, Y. Comparing three methods of simultaneous synthesis and stabilization of Fe_3O_4 nanoparticles: Changing physicochemical properties of products to improve kinetic and thermodynamic of dye adsorption. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 422, n.1, p. 128-140, 2017.

Rogers, D.; Hosseini Teherani, F. ZnO: From Transparent Conducting Oxide to Transparent Electronics. **Encyclopedia of Materials: Science and Technology**, p. 1-5, 2010. ISBN 9780080431529

Shen, Y.; Zhao, Q.; Li, X.; Zhang, D. Monodisperse $\text{Ca}_{0.15}\text{Fe}_{2.85}\text{O}_4$ microspheres: facile preparation, characterization, and optical properties. **Journal of Material Science**, v. 47, n.1, p. 3320-3326, 2012.

Shin, H.-S., Lee, B.-K. Agglomeration parameter, aggregation number, and aggregate porosity. **Journal of Materials Science**, v. 32, n. 18, p. 4803-4806, 1997.

Spiridonov, V. V.; Panova, I. G.; Makarova, L. A.; Afanasov, M. I.; Zezin, S. B.; Sybachin, A. V.; Yaroslavov, A. A. The one-step synthesis of polymer-based magnetic $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ /carboxymethyl cellulose nanocomposites. **Carbohydrate Polymers**, v. 177, n. 1, p. 269-274, 2017.

Tian, L.-F.; Hu, Y.-Z.; Guo, Y.-R.; Pan, Q.-J. Dual effect of lignin amine on fabrication of magnetic $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}/\text{ZnO}$ nanocomposite in situ and photocatalytic property. **Ceramics International**, v. 44, n. 12, p. 14480-14486, 2018.

Wang, Z. Zhang, H.; Zhang, L.; Yuan, J.; Yan, S.; Wang, C. Low-temperature synthesis of ZnO nanoparticles by solid-state pyrolytic reaction. **Nanotechnology**, v.14, n.1, p.11-15, 2003

Wang, S.; Gao, X.; Yang, J.; Zhu, Z.; Zhang, H.; Wang, Y. Synthesis and gas sensor application of $\text{ZnFe}_2\text{O}_4\text{-ZnO}$ composite hollow microspheres. **RSC Advances**, v. 4, n. 101, p. 57967-57974, 2014.

Wolf, S. A.; Awchalom, D. D.; Buhrman, R. A.; Daughton, J. M.; von Molnár, S.; Roukes, M. L.; Chitkhanova, A. Y.; Treger, D. M. Spintronics: A Spin-Based Electronics Vision for the Future. **Science**, v. 294, n. 5546, p. 1488-1495, 2001.

Xiong, G.; Pal, U.; Serrano, J. G.; Ucer, K. B.; Williams, R. T. Photoluminescence and FTIR study of ZnO nanoparticles: the impurity and defect perspective. **Physica Status Solidi**, v. 3, n. 10, p. 3577-3581, 2006.

CAPÍTULO 8

POTENCIALIDADE DA TÉCNICA FOTOACÚSTICA PARA A DETECÇÃO DE BIOMARCADORES RESPIRATÓRIOS

Data de submissão: 13/08/2021

Liana Genuncio Silva

Universidade Estadual do Norte Fluminense –
Darcy Ribeiro
Campos dos Goytacazes – RJ
<http://lattes.cnpq.br/3949984211064697>

Arthur George Tissi Batista

Universidade Estadual do Norte Fluminense –
Darcy Ribeiro
Campos dos Goytacazes – RJ
<http://lattes.cnpq.br/6501774126725425>

Rosana dos Santos Pereira

Universidade Estadual do Norte Fluminense –
Darcy Ribeiro
Campos dos Goytacazes – RJ
<http://lattes.cnpq.br/2707536815019642>

Leonardo Mota

Universidade Estadual do Norte Fluminense –
Darcy Ribeiro
Campos dos Goytacazes – RJ
<http://lattes.cnpq.br/8119272967700641>

Marcelo Silva Sthel

Universidade Estadual do Norte Fluminense –
Darcy Ribeiro
Campos dos Goytacazes – RJ
<http://lattes.cnpq.br/9501907577020110>

Marcelo Gomes da Silva

Universidade Estadual do Norte Fluminense –
Darcy Ribeiro
Campos dos Goytacazes – RJ
<http://lattes.cnpq.br/0553046070876845>

Maria Priscila Pessanha de Castro

Universidade Estadual do Norte Fluminense –
Darcy Ribeiro
Campos dos Goytacazes – RJ
<http://lattes.cnpq.br/2019663762572783>

RESUMO: Os biomarcadores podem ser definidos como qualquer composto químico presente no organismo que possa ser medido e avaliado como um indicador de processos biológicos saudáveis ou patogênicos. A acetona e o metano presentes na respiração têm sido relatados na literatura como biomarcadores para doenças como obesidade, pré-diabetes e diabetes mellitus. Na respiração de indivíduos saudáveis, a concentração de acetona varia de 0,39 a 1,09 partes por milhão em volume (ppmV), enquanto a de metano encontra-se na faixa de 3 a 8 ppmV. Além destes gases, existem cerca de outros 3500 biomarcadores no ar exalado, tais como óxido nítrico, óxido nítrico, etano, formaldeído, etileno, ácido cianídrico, entre outros. Doenças como esquizofrenia, asma, alzheimer, fibrose cística e diversos tipos de cânceres podem estar associados com a produção de alguns destes gases no corpo humano, os quais estariam ausentes em um organismo saudável ou presentes em frações típicas. Sendo assim, a concentração de biomarcadores respiratórios pode ser empregada de maneira não-invasiva pela comunidade médica na realização de diagnósticos e avaliação do quadro clínico do paciente. Para detecção de biomarcadores na respiração, a Espectroscopia Fotoacústica (EF) tem se tornado uma técnica

vantajosa porque apresenta elevada seletividade, baixos limites de detecção (ppmV e ppbV), possibilita medições em tempo real, de maneira não-invasiva e não-destrutiva. Sendo assim, este capítulo tem por objetivo inicialmente a apresentação de uma breve revisão sobre biomarcadores respiratórios, dando ênfase aos gases acetona e metano, além de mostrar a potencialidade da técnica Fotoacústica para a medição de biomarcadores, bem como apresentar impressões digitais espectrais, frações típicas dos biomarcadores e limites de detecção obtidos com a referida técnica.

PALAVRAS-CHAVE: Biomarcadores, Acetona, Metano, Fotoacústica.

POTENTIALITY OF PHOTOACOUSTIC TECHNIQUE TO BREATH BIOMARKER DETECTION

ABSTRACT: Biomarkers can be defined as any chemical compound present in the body that can be measured and evaluated as an indicator of healthy or pathogenic biological processes. Acetone and methane present in respiration have been reported in the literature as biomarkers for diseases such as obesity, pre-diabetes and diabetes mellitus. In the respiration of healthy individuals, the concentration of acetone varies from 0.39 to 1.09 parts per million in volume (ppmV), while that of methane is in the range of 3 to 8 ppmV. In addition to these gases, there are about 3500 other biomarkers in the exhaled air, such as nitric oxide, nitrous oxide, ethane, formaldehyde, ethylene, hydrocyanic acid, among others. Diseases such as schizophrenia, asthma, Alzheimer's, cystic fibrosis and several types of cancers can be associated with the production of some of these gases in the human body, which would be absent in a healthy organism or present in typical fractions. Therefore, the concentration of respiratory biomarkers can be used in a non-invasive way by the medical community in making diagnoses and evaluating the patient's clinical condition. For detection of biomarkers in respiration, Photoacoustic Spectroscopy (EF) has become an advantageous technique because it has high selectivity, low detection limits (ppmV and ppbV), enables real-time measurements, in a non-invasive and non-destructive way. Therefore, this chapter initially aims to present a brief review of respiratory biomarkers, emphasizing acetone and methane gases, in addition to showing the potential of the Photoacoustic technique for measuring biomarkers, as well as presenting spectral fingerprints, typical fractions biomarkers and detection limits obtained with the referred technique.

KEYWORDS: Biomarkers, Acetone, Methane, Photoacoustic.

1 | INTRODUÇÃO

Os biomarcadores são definidos como qualquer composto químico presente no organismo que possa ser medido e avaliado como um indicador de processos biológicos saudáveis, patogênicos e também de respostas a tratamentos médicos dependendo de sua concentração. Por este motivo, podem estar presentes no sangue, como é o caso da glicose ($C_6H_{12}O_6$), cujo nível em jejum ou pós-prandial é avaliado para o diagnóstico convencional da diabetes mellitus (DM). Ou podem estar presentes na respiração, como é o caso do metano (CH_4), acetona ($CH_3(CO)CH_3$) respectivamente biomarcadores exalados para obesidade, DM (WANG; SAHAY, 2009; WOJTAS et al., 2014).

A obesidade e a diabetes mellitus tipo 2 são doenças crônicas que estão intimamente relacionadas, e que podem compartilhar a condição intermediária de pré-diabetes. De acordo com a Organização Mundial de Saúde (OMS), em 2016 havia cerca de 650 milhões de adultos obesos no mundo, dos quais 45 milhões residiam no Brasil, quarto país na classificação dos dez mais afetados pela obesidade, permanecendo atrás somente dos Estados Unidos (109 milhões), China (97 milhões) e Índia (66 milhões) (OMS, 2016; RENEW BARIATRICS, 2017).

Com relação à diabetes mellitus, a nona edição do relatório anual (Diabetes Atlas) da Federação Internacional de Diabetes (FID), comunicou que em 2019 existiam 463 milhões de adultos diabéticos no mundo, e que o Brasil era o quinto país com maior número de diabéticos na população adulta abarcando cerca de 16,8 milhões de indivíduos. No referido rank, o Brasil permanece atrás da China (116,4 milhões), Índia (77 milhões), Estados Unidos (31 milhões) e Paquistão (19,4 milhões) (FID, 2019).

A Associação Brasileira para o Estudo da Obesidade e da Síndrome Metabólica (ABESO) esclarece que atualmente, tanto a obesidade quanto a diabetes mellitus tipo 2 são consideradas epidemias mundiais, e que ambas as enfermidades movimentam a economia global (ABESO, 2016; APOVIAN, 2016; BRAY et al., 2017; FID, 2019; UZOGARA, 2017). Gastos com tratamentos exclusivos para obesidade podem chegar a 1,2 trilhões de dólares por ano até 2025. Ademais, o custo mundial com terapias para a diabetes mellitus foi de pelo menos 727 bilhões de dólares em 2017 (CHAN, 2017; FID, 2019).

Tendo em vista estes elevados números, justifica-se a importância de se realizar pesquisas que abordam métodos e técnicas alternativas que poderão auxiliar no diagnóstico, no monitoramento do estado de saúde e na avaliação da eficiência de tratamentos médicos de maneira não-invasiva, via análise de biomarcadores exalados na respiração humana. Isto porque, a análise não-invasiva do hálito visa minimizar o sofrimento humano, contribuindo para estabelecer uma terapia eficaz de maneira mais rápida e evitar eventuais mortes (LI et al., 2015; LOURENÇO; TURNER et al., 2014; REYES-REYES et al., 2015; RISBY; TITTEL et al. 2010; WANG; SAHAY, 2009; WOJTAS et al., 2014, 2015; ZHOU et al., 2014).

Para análise não-invasiva de biomarcadores respiratórios, embora em nível de bancada, a Espectroscopia Fotoacústica (EF) tem se tornado uma alternativa vantajosa e inovadora frente a outras técnicas comerciais como a Cromatografia Gasosa (CG), principalmente devido à elevada seletividade, baixos limites de detecção da ordem de partes por milhão em volume (ppmV), partes por bilhão em volume (ppbV) e partes por trilhão em volume (pptV), possibilidade de medidas em tempo real de maneira não-destrutiva (HARREN, 2000; SIGRIST, 2003; GMACHL, 2001; SUN et al., 2015).

A EFG é uma técnica baseada no princípio físico de geração de energia acústica, pela transformação de energia luminosa em energia térmica (HARREN, 2000; ARSLANOV, 2012).

Este trabalho tem por objetivo apresentar a potencialidade da técnica fotoacústica

para a detecção de biomarcadores respiratórios. Apresentamos também uma breve contextualização sobre o uso do metano como indicador de diagnóstico e monitoramento não-invasivos para obesidade, pré-diabetes e diabetes mellitus tipo 2.

2 | BIOMARCADORES NA RESPIRAÇÃO HUMANA

A primeira análise quantitativa de um gás (CO_2 – dióxido de carbono) oriundo da respiração foi determinada por Antoine Laurent Lavoisier e Pierre-Simon Laplace em 1794. Já em 1800, Leitz-Nebelthau descobriu que diabéticos exalavam $\text{CH}_3(\text{CO})\text{CH}_3$, em 1874 Francis Edmund Anstie conseguiu isolar o etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) da respiração. Contudo, geralmente é aceito que a análise moderna da respiração foi iniciada com as descobertas feitas por Linus Carl Pauling, em 1971, na qual foi determinado que centenas de compostos orgânicos voláteis (VOCs), cerca de 250, estavam presentes no hálito humano em níveis de ppbV (BUSZEWSKI et al., 2007; WANG; SAHAY, 2009).

Em 1977, Ferid Murad, farmacologista da Universidade do Texas, descobriu que drogas vasodilatadoras agiam no organismo pela emissão do óxido nítrico (NO). Pouco tempo depois, em 1980, estudos realizados pelos farmacologistas Robert Furchgott e Louis Ignarro revelaram que o NO encontrava-se presente no organismo na forma de um gás que sinalizava doenças cardiovasculares, câncer e impotência sexual. Em outras palavras, o NO foi descoberto como um biomarcador. Por este motivo, a revista *Science* o considerou como “a molécula do ano” em 1992. Devido a relevância de pesquisas para compreensão fisiológica de doenças e diagnóstico das mesmas por meio do ar exalado, Murad, Furchgott e Ignarro receberam o prêmio Nobel em Fisiologia e Medicina em 1998 (NOBEL PRIZE. ORG, 2019).

Na última década, têm sido realizados muitos estudos clínicos e científicos sobre a exalação humana, sabe-se que os biomarcadores têm mostrado forte associação com diversos tipos de câncer, como o de próstata, intestino, fígado e mama, além de auxiliar no diagnóstico das doenças inflamatórias crônicas como a asma, doenças renais, hepáticas, neurológicas e metabólicas. Esta revolução na compreensão dos constituintes do ar exalado ocorreu, em partes, devido ao avanço no desenvolvimento dos LASERs empregados em técnicas de espectroscopia de absorção, como por exemplo a EF (BUSZEWSKI et al., 2007; SUN et al., 2015).

Os gases normalmente existentes na atmosfera também estão presentes na respiração humana em concentrações relativamente elevadas. Em termos de percentual existem 78% de nitrogênio (N_2), 15 a 18% de oxigênio (O_2), 4 a 6% de CO_2 e 5% de água (H_2O). Contudo, cerca de outros 3500 compostos químicos podem estar presentes na respiração em concentrações muito baixas da ordem de ppmV, ppbV e pptV como, por exemplo, $\text{CH}_3(\text{CO})\text{CH}_3$, NH_3 , NO , óxido nítrico (N_2O), CH_4 , dentre outros. Fora da fração típica usualmente detectável na respiração humana, estes gases podem expressar uma

determinada doença e por esta razão são considerados biomarcadores (BUSZEWSKI et al., 2007; WANG; SAHAY, 2009; LOURENÇO et al., 2014; WOJTAS et al., 2014; ZHOU et al., 2014).

Qualquer molécula com baixo peso molecular e elevada pressão de vapor pode ser transportada da corrente sanguínea para o sistema respiratório e, através de junções alvéolo-capilares, ser expelida no ar exalado, como é o caso de muitos biomarcadores encontrados na respiração (BUSZEWSKI et al., 2007; WANG; SAHAY, 2009; RISBY; TITTEL, 2010).

Quanto a origem dos biomarcadores, estes podem ser diretamente produzidos como parte dos processos metabólicos que ocorrem no organismo, apresentando uma origem endógena, ou podem apresentar origem exógena (BUSZEWSKI et al., 2007; RISBY; TITTEL, 2010; WOJTAS et al., 2014; WOJTAS, 2015).

Diversos fatores podem influenciar na concentração dos biomarcadores exalados como alimentação, utilização de medicamentos, consumo de bebidas alcóolicas, tabagismo, inalação direta de poluentes atmosféricos, etc. Sabe-se também que um mesmo biomarcador pode indicar várias doenças. Por este motivo, para um perfeito diagnóstico baseado na análise do hálito humano, a comunidade médica deve levar em consideração o histórico de sintomas exibidos pelo paciente, a pré-disposição genética, os tipos de medicamentos que vêm sendo administrados, etc (REYES-REYES et al., 2015; WOJTAS, 2015; MASTRIGT et al., 2016).

Na Tabela 1 são apresentados exemplos de biomarcadores, as frações típicas encontradas na exalação de pessoas saudáveis e as doenças que podem estar associadas a estes gases.

Biomarcador	Fração típica	Doença
Óxido nítrico (<i>NO</i>)	5 – 20 ppbV	Asma; bronquite; rinite; hipertensão; esquizofrenia.
Monóxido de carbono (<i>CO</i>)	1 – 5 ppmV	Anemia; estresse oxidativo; infecções respiratórias.
Amônia (<i>NH₃</i>)	~ 250 ppbV	Doença renal crônica; doenças hepáticas; asma.
Sulfureto de carbonila (<i>OCS</i>)	100 – 300 pptV	Doenças hepáticas; rejeição de transplantes de órgãos.
Acetona (<i>CH₃(CO)CH₃</i>)	0,39 – 1,09 ppmV	Diabetes mellitus; emagrecimento; câncer de pulmão; insuficiência cardíaca; convulsão cerebral.
Etano (<i>C₂H₆</i>)	0 – 10 ppbV	Alzheimer; deficiência de vitamina E; estresse oxidativo; aterosclerose; fibrose cística; asma; câncer de pulmão.
Pentano (<i>C₅H₁₂</i>)	0 – 10 ppbV	Doenças hepáticas; câncer de mama; artrite reumatoide.

Ácido cianídrico (HCN)	0 – 15 ppbV	Fibrose cística.
Etileno (C_2H_4)	< 1ppbV	Câncer de pele; estresse oxidativo; esquizofrenia
Acetaldeído (CH_3CHO)	0 – 140 ppbV	Alcoolismo; doenças hepáticas; câncer de pulmão.
Óxido nitroso (N_2O)	50 – 200 ppbv	Gastrite; doenças ocasionadas por <i>Helicobacter pylori</i> .
Metano (CH_4)	3 – 8 ppmV	Doenças intestinais; obesidade; diabetes mellitus

Tabela 1: Biomarcadores e frações típicas na respiração humana

Fonte: WOJTAS, J. et al. Cavity-Enhanced Absorption Spectroscopy and Photoacoustic Spectroscopy for Human Breath Analysis. *Int J Thermophys*, n. 35, abr. 2014. Adaptado.

3 I ACETONA E METANO COMO BIOMARCADORES DE RESPIRAÇÃO

A acetona ($CH_3(CO)CH_3$) é um biomarcador bem estabelecido para DMT1 e DMT2, mas também pode indicar doenças como câncer de pulmão, insuficiência cardíaca e convulsão cerebral. Este composto orgânico volátil absorve radiação no IV médio na faixa de $1150 - 1280\text{ cm}^{-1}$ (WANG; SAHAY, 2009; WOJTAS et al., 2014; LI et al., 2015; BLAIKIE et al., 2016; KUMAR et al., 2017).

Na exalação de pessoas saudáveis a acetona encontra-se na faixa de 0,39 a 1,09 ppmv. Valores maiores de concentração para este composto podem indicar diabetes mellitus (WANG; SAHAY, 2009; REYES-REYES et al., 2015).

É comum diagnosticar ou monitorar a diabetes mellitus por meio de exames de sangue, contudo este é um procedimento invasivo. Já a detecção da concentração de acetona no hálito da pessoa diabética possibilita uma análise não-invasiva da doença (ZHOU et al., 2014; LI et al., 2015).

Tanto para indivíduos saudáveis, quanto para os diabéticos, é comum encontrar maiores concentrações de acetona nos estados de jejum prolongado do que após as refeições, uma vez que durante o jejum o metabolismo dos ácidos graxos é estimulado para suprir a escassez de glicose disponível para as células do corpo (ZHOU et al., 2014; SUN et al., 2015).

Além disso, a concentração de acetona exalada por diabéticos tipo 1 tende a ser maior do que em diabéticos tipo 2, uma vez que diabéticos tipo 1 não produzem insulina, e isso implica na aceleração do metabolismo dos ácidos graxos no fígado, levando a formação de corpos cetônicos (ZHOU et al., 2014; SUN et al., 2015).

O Metano é um gás que tem sido identificado como um biomarcador para doenças intestinais. Isto porque, o metano é produzido por microorganismos denominados arqueas metanogênicas (metanógenos) que colonizam o intestino humano. Por conseguinte, suas concentrações na exalação podem ser úteis para monitorar a microbiota intestinal (WANG; SAHAY, 2009; MATHUR et al., 2012; CESARIO et al., 2014; MATHUR et al., 2014;

PIMENTEL, 2014; MATHUR et al., 2016).

Os seres humanos podem ser definidos metano-negativos (< 3 ppmv), ou metano-positivo, produzindo metano dentro da faixa considerada normal na respiração de $3 - 8$ ppmv, ou produzindo metano acima de 8 ppmv, o que indicaria doenças relacionadas ao excesso de metano no organismo (WANG; SAHAY, 2009).

Estudos desenvolvidos por Mathur et al. (2012, 2014, 2016) e Cesario et al. (2014) indicam a relação do metano com distúrbios metabólicos como diabetes mellitus e obesidade. Estes estudos relatam que valores elevados de concentração de metano no organismo de indivíduos metano-positivos indicam uma série de problemas que culminam na diabetes mellitus.

O excesso de metano (> 8 ppmv) no organismo relaciona-se com maiores níveis de glicose no sangue. Isto é, indivíduos metano-positivos com elevadas concentrações de metano na respiração apresentam concentrações altas de glicose quando confrontados com indivíduos metano-negativos (MATHUR et al., 2014; MATHUR et al., 2016).

Maiores níveis de insulina no sangue (resistência à insulina) também são observados em indivíduos que produzem altas concentrações de metano. O que pode ser confirmado pelo procedimento de erradicação do metano, após tratamento com antibióticos específicos, visando eliminar ou diminuir a população de *M. smithii* no intestino. Nestes casos, após a erradicação do metano, ocorre uma diminuição significativa dos níveis de insulina no sangue demonstrando que a ausência de metano reflete em uma menor resistência ao hormônio. Lembrado que a diabetes mellitus tipo 2 (DMT2) é provocada por resistência à insulina, o que significa que o organismo precisa de cada vez mais insulina para que as células do corpo sejam capazes de responder ao sinal deste hormônio de permitir a entrada de glicose nas células (MATHUR et al., 2014; MATHUR et al., 2016).

Elevadas concentrações de metano na respiração estão associadas a uma maior tendência à hiperglicemia com carboidratos inseridos na dieta. Isto é, indivíduos metano-positivos ao serem desafiados com uma alta carga de carboidratos, tendem a apresentar maiores níveis de glicose no sangue após as refeições do que indivíduos metano-negativos.

O pior controle glicêmico (percentual elevado de HbA1c no sangue) também pode estar relacionado com maiores concentrações de metano na respiração. Indivíduos metano-positivo com diabetes mellitus tipo 1 (DMT1) apresentam um maior percentual de HbA1c no sangue do que indivíduos metano-negativos. Isto é, os metano-positivos possuem um pior controle glicêmico. O que também pode ser confirmado em indivíduos metano-positivos após terapia com antibióticos específicos, resultando em uma menor produção de metano, e consequente melhorias no percentual de hemoglobina-glicada (%HbA1c) (valores mais baixos) (CESARIO et al., 2014).

Outras relações do metano com distúrbios metabólicos estão mais relacionadas com a obesidade. Sendo estas, a maior colheita energética e maior absorção de nutrientes no intestino, o que reflete maiores IMCs. É importante ressaltar, que estas considerações

também se relacionam indiretamente com o desenvolvimento de diabetes mellitus tipo 2, uma vez que a obesidade é uma das principais causas da doença.

4 I ESPECTROSCOPIA FOTOACÚSTICA

A Espectroscopia Fotoacústica (EF) é uma técnica baseada no princípio físico de geração de energia acústica, pela transformação de energia luminosa em energia térmica (HARREN, 2000; ARSLANOV, 2012).

A radiação no IV, proveniente de uma fonte LASER, é modulada na frequência de ressonância (f) da célula fotoacústica (detector). Esta radiação, que incide na amostra deve apresentar comprimento de onda compatível com a linha de absorção espectral da molécula de interesse. Desta maneira, a molécula absorve energia, sofrendo um processo de excitação roto-vibracional (ROCHA et al., 2012; ARSLANOV, 2012).

Como o estado excitado é uma condição de instabilidade, a molécula decai por relaxação não-radiativa (colisional) liberando o excesso de energia na forma de calor. O que promove um aquecimento da amostra (ROCHA et al., 2012; ARSLANOV, 2012).

Uma vez que a radiação incidente é modulada, o aquecimento produzido é periódico, ocasionando uma variação de pressão devido à expansão seguida de contração do gás. A variação de pressão configura a formação de ondas mecânicas que constituem o som, o qual é captado por microfones e convertido num sinal elétrico denominado sinal fotoacústico ($S(\lambda)$). Este sinal é diretamente proporcional à concentração da molécula de interesse na amostra gasosa (ROCHA et al., 2012; ARSLANOV, 2012).

Como a radiação empregada na EF encontra-se no Infravermelho (IV), o decaimento não-radiativo (colisional) é o que prevalece, sendo o responsável por iniciar o processo de formação do $S(\lambda)$ no interior do detector. Isto porque, na região do IV e a pressão de 1 atm, o tempo de relaxação (t_r) por processo radiativo de perda de energia é da ordem de 10^{-1} a 10^{-3} s, enquanto que o processo não-radiativo apresenta um tempo de relaxação (t_{nr}) da ordem de 10^{-6} a 10^{-9} s, isto é, um tempo menor (HARREN et al. 2000; LIMA, 2014).

Detalhadamente, o $S(\lambda)$ gerado por uma única espécie de molécula diluída num gás não absorvedor pode ser dado pela Equação 1:

$$S(\lambda) = C_e P(\lambda) N_{\text{tot}} c \sigma(\lambda) \quad (1)$$

onde C_e (V.cm/W) representa a constante da célula fotoacústica, a qual depende da geometria do detector e da sensibilidade do microfone; $P(\lambda)$ (W) é a potência do LASER num determinado comprimento de onda; N_{tot} ($\sim 10^{19}$ moléculas/cm³ para pressão de 1 atm e temperatura de 20 °C) é a densidade total de moléculas; c é a fração molar do gás; e $\sigma(\lambda)$ (cm²) é a secção de choque de absorção da molécula (SIGRIST, 2003; ROCHA et al., 2012; ARSLANOV, 2012).

O $S(\lambda)$ é diretamente proporcional à concentração da molécula de interesse na

amostra gasosa multicomponente (SIGRIST, 2003). E esta concentração é definida como o produto entre a densidade total de moléculas e a fração molar, conforme pode ser observado na Equação 2.

$$C=N_{\text{tot}}c \quad (2)$$

Conseqüentemente, o $S(\lambda)$ é proporcional ao coeficiente de absorção molecular (α), cuja unidade é dada em cm^{-1} , que representa a capacidade da molécula de absorver radiação em um meio óptico. Na região do IV, muitas moléculas de interesse para detecção fotoacústica apresentam valores de α relevantes. Conforme a Equação 3, o coeficiente de absorção molecular para um dado comprimento de onda, é definido como produto entre a concentração do gás e a secção de choque (SIGRIST, 2003).

$$\alpha(\lambda)=C_e C\sigma(\lambda) \quad (3)$$

Na Figura 1 é apresentado um desenho esquemático do processo de geração do $S(\lambda)$ no interior da célula fotoacústica (detector), a qual resume o fenômeno descrito anteriormente.



Figura 1: Efeito Fotoacústico

Conforme mencionado, um importante elemento do espectrômetro fotoacústico é a fonte de radiação (LASER). Como fonte de radiação no IV para a EF, é comum a aplicação do Laser de Cascata Quântica (LCQ), que é um tipo de LASER semiconductor caracterizado por emitir radiação com largura de linha estreita, proporcionando assim elevada seletividade. Para emissão da radiação, o LCQ apresenta a vantagem de não depender da diferença de energia existente entre a banda de condução e a banda de valência da região ativa do LASER. Isto porque, os fótons emitidos são produzidos por transições eletrônicas que ocorrem apenas no interior da banda de condução, onde o comprimento de onda do fóton

emitido por este tipo de transição pode ser facilmente sintonizado variando a temperatura do LASER (GMACHL et al., 2001; ROCHA, 2012; SILVA, 2017).

Outra vantagem do LCQ é que ele pode ser operado em temperaturas próximas à ambiente. Além disso, o LCQ pode ser fabricado para emitir radiação em uma região espectral onde a água apresente um baixo coeficiente de absorção molecular, minimizando interferências desta espécie química (GMACHL et al., 2001; ROCHA, 2012; SILVA, 2017).

Em função das estruturas de camadas heterogêneas (dois tipos de materiais semicondutores depositados alternadamente), poços quânticos são formados e, conseqüentemente, no interior da banda de condução. A largura destes poços quânticos é ultrafina em função das camadas depositadas de espessuras em torno de $\sim 10^{-9}$ m. As barreiras energéticas fornecidas pelos poços quânticos confinam os elétrons em seu interior (GMACHL et al., 2001; ROCHA, 2012; SILVA, 2017).

Tipicamente, essas camadas ultrafinas são alternadas de índio arseneto de gálio (GaInAs) e alumínio arseneto de índio (AlInAs), sendo justamente esta configuração que permite a criação dos poços quânticos (GMACHL et al., 2001).

A região ativa possui três estados quânticos (1, 2 e 3), cujas energias são determinadas pela espessura dos poços quânticos. Sendo assim, o meio ativo do LCQ constitui um sistema de três níveis. Os estados 1, 2 e 3 serão mencionados como os estados de energia E_1 , E_2 , E_3 (GMACHL et al., 2001; ROCHA, 2012; SILVA, 2017).

Assim, dependendo da espessura dos poços quânticos, maior ou menor será a distância entre os níveis de energia, e, conseqüentemente, os fótons emitidos com o decaimento dos elétrons nesses níveis poderão apresentar diferentes comprimentos de onda (GMACHL et al., 2001; SILVA, 2017).

Outro elemento de destaque na EF, é o detector, no qual o fenômeno fotoacústico é gerado. A célula fotoacústica possui ressonadores acústicos cilíndricos (tubos ressonantes) com microfones acoplados na região central (Figura 2). Além de duas janelas ópticas transparentes à passagem de radiação; quatro filtros acústicos, que são volumes definidos para diminuir ruídos de fluxos turbulentos de gás; e dois dutos de $\frac{\lambda}{4}$, cuja função é gerar interferências destrutivas entre as ondas acústicas que estão fora do ressonador (HARREN et al. 2000; ROCHA et al., 2012; SILVA, 2017). Na Figura 2 observa-se um desenho esquemático da célula fotoacústica diferencial utilizada no LCFIS da UENF.

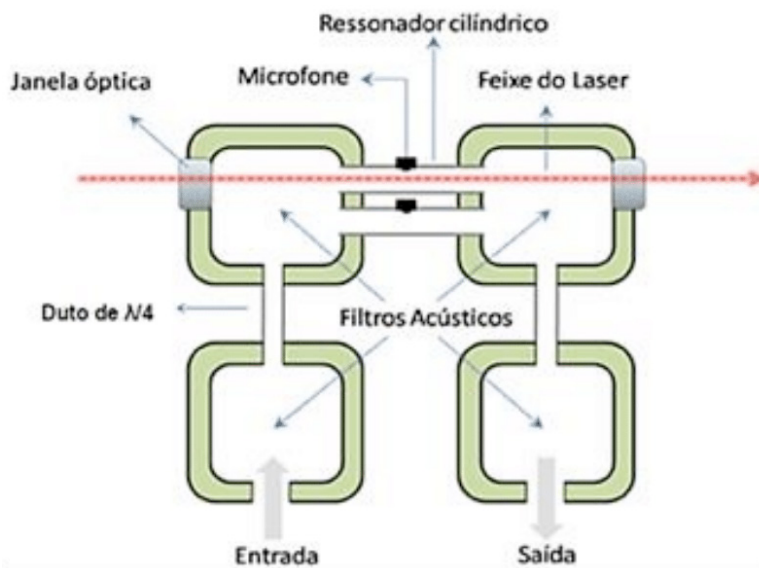


Figura 2: Desenho esquemático da área interna de uma célula fotoacústica ressonante diferencial. Fonte: LIMA, Guilherme Rodrigues. Montagem de oscilador paramétrico óptico e detecção de amônia utilizando um sensor fotoacústico compacto. 2014.92f Tese (Doutorado em Ciências Ambientais) – Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Campos dos Goytacazes, 2014. Adaptado.

Os ressonadores são preenchidos com a amostra gasosa, que quando excitada com um LASER modulado na f_r gera ondas de pressão (som) de máxima amplitude (SIGRIST, 2003). A f_r depende da velocidade de propagação do som no meio, conseqüentemente depende da densidade total de moléculas e também depende do comprimento do tubo ressonante. É comum a aplicação de células fotoacústicas arquitetadas para apresentarem f_r em torno de 3,8 kHz, uma vez que isto torna o detector mais compacto e minimiza a influência de ruídos externos (SIGRIST, 2003).

A passagem da radiação ocorre em apenas um ressonador, contudo ambos os ressonadores são preenchidos com a amostra gasosa. Sendo assim, somente um microfone detecta o $S(\lambda)$ de interesse com maior intensidade. Contudo, ambos os microfones detectam ruídos (coerentes e não coerentes). Por meio da diferença entre os sinais gerados pelos dois microfones é possível obter uma redução significativa do ruído coerente (sinal gerado nas janelas da célula ou por absorção nas paredes internas da radiação espalhada pela amostra), fazendo com que a célula fotoacústica diferencial seja sensível na detecção da molécula de interesse (ROCHA et al., 2012; SILVA, 2017).

A tabela 2 apresenta biomarcadores detectados por meio da espectroscopia fotoacústica

Moléculas	Absorção (μm)	Limite de Detecção	Referências
Óxido nítrico (NO)	5,26	5 ppbV	Stacewicz et al., 2016
Monóxido de carbono (CO)	1,6	900 ppbV	Stacewicz et al., 2016
Amônia (NH_3)	10,7	100 ppmV	Wojtas et al., 2012
Sulfureto de carbonila (OCS)	4,9	0,5 ppbV	Stacewicz et al., 2016
Acetona ($\text{CH}_3(\text{CO})\text{CH}_3$)	8,4	3 ppbV	Lewicki et al., 2007
Etano (C_2H_6)	3,34	1,5 ppbV	Li et al., 2018
Ácido cianídrico (HCN)	3,04	0,4 ppbV	Henderson et al., 2018
Etileno (C_2H_4)	10,53	0,2 ppbV	Dumitras; Guibileo; Puiu, 2005
Dióxido de carbono (CO_2)	4,23	7 ppbV	Wojtas et al., 2012
Formaldeído (CH_2O)	3,53	3 ppbV	Stacewicz et al., 2016
Óxido nitroso (N_2O)	7,69	50 ppbV	Couto et al., 2014
Metano (CH_4)	7,68	45 ppbV	Rocha et al., 2012

Tabela 2: Gases (diferentes fontes de emissão) detectados por meio da espectroscopia fotoacústica, regiões de absorção e limites de detecção

No caso do CH_4 observa-se na Tabela 2 que Rocha et al. (2012) encontrou um limite de detecção de 0,045 ppmV, os pesquisadores empregaram um sensor fotoacústico pelo Grupo de Pesquisa em Gases (GPG) no Laboratório de Ciências Físicas da UENF.

A Figura 3 apresenta a configuração experimental para detecção de biomarcadores. O aparato experimental contém filtros de KOH para eliminação do CO_2 da amostra gasosa e de N_2 líquido para retenção de H_2O por adsorção, Além dos filtros, o sistema é constituído basicamente de: linhas de teflon com 1/8" de diâmetro; válvulas de três entradas (Swagelok); conexão do tipo T (Swagelok); cilindro de ar sintético e do gás certificado de interesse (de 10 ppmV cada) (White Martins); bomba de sucção (Gilian, LFS-113D); fluxômetros de controle (Sierra); fluxômetro de leitura na saída do detector (Alicat); e sacola Tedlar de 5 L (Energética) contendo a amostra da respiração a ser analisada. Os componentes do espectrômetro fotoacústico são: célula fotoacústica (detector); LCQ com emissão variável de $1274,3\text{ cm}^{-1}$ a $1283,7\text{ cm}^{-1}$ (no caso de detecção do CH_4); lente convergente de germânio; lock-in (Stanford, SR850); controlador de temperatura (TCU, 151); banho térmico (Microquímica, MQBMP01); fonte de corrente contínua (Tektronix, PS280); e medidor de potência (Ophir, 3A-SH-ROHS).



Figura 3: Desenho esquemático da configuração experimental utilizada na detecção de Biomarcadores.

Os resultados preliminares recentes do grupo GPG obtiveram um valor do limite de detecção para CH_4 por meio da EF em torno de 0,42ppmV, considerável pequeno em comparação com resultados encontrados na literatura, empregando outras técnicas analíticas. O que demonstra o potencial desta técnica para esta aplicação a medicina.

5 | CONSIDERAÇÕES FINAIS

Este capítulo teve como objetivo divulgar como os biomarcadores podem ser úteis para comunidade médica realizar diagnósticos precoces, monitorar o controle de doenças. Além disso, apresentar a potencialidade da FA, uma vez que os limites de detecção obtidos para o Metano pelo grupo Grupo de Pesquisa em Gases (GPG) são inferiores aos relatados por Mathur et al. (2012, 2014, 2016a, 2016b) nas primeiras pesquisas publicadas na literatura o que nos permitirá realizar medidas com a finalidade de detectar o CH_4 como biomarcador para pré-diabetes, obesidade e DM.

REFERÊNCIAS

ABESO. **Diretrizes Brasileiras de Obesidade 2016**. 4ª Edição. São Paulo, 2016.

APOVIAN, C. M. **The obesity epidemic: understanding the disease and the treatment**. The New England Journal of Medicine, v. 374, n. 2, 2016.

ARSLANOV, D. **Optical Parametric Oscillator based real-time trace gas analysis for bio-medical applications**. 2012. 115f. Doctoral thesis manuscripts Radboud University Nijmegen, Nijmegen, 2012.

BLAIKIE, T. P. J. et al. **A portable device for measuring breath acetone based on sample preconcentration and cavity enhanced spectroscopy**. Analytical Chemistry, 2016.

- BRAY, G. et al. **Obesity: a chronic relapsing progressive disease process. A position statement of the World Obesity Federation.** *Obesity Reviews*, v. 8, 2017.
- BUSZEWSKI, B. et al. **Human exhaled air analytics: biomarkers of diseases.** *Biomedical Chromatography*, v. 21, abr. 2007.
- CESARIO, V. et al. **Methane intestinal production and poor metabolic control in type I diabetes complicated by autonomic neuropathy.** *Minerva Endocrinol.*, v. 3, 2014.
- COUTO, F.M. et al. **Quantum cascade laser photoacoustic detection of nitrous oxide released from soils for biofuel production.** *Appl. Phys. B*, v. 117, 2014.
- CHAN, M. **Obesity and diabetes: the slow-motion disaster.** *The Milbank Quarterly*, v. 95, n. 1, 2017.
- DUMITRAS, D. C. et al. **Investigation of human biomarkers in exhaled breath by laser photoacoustic spectroscopy.** *Advanced Laser Technologies*, v. 5850, 2005.
- Federação Internacional da Diabetes. **Diabetes Atlas.** 9. ed. 2019.
- GMACHL, C. et al. **Recent progress in quantum cascade lasers and applications.** *Reports on Progress in Physics*, v. 64, jun. 2001.
- HARREN, F. J. M. **Photoacoustic Spectroscopy in Trace Gas Monitoring.** *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, 2000.
- HENDERSON, B. et al. **Laser spectroscopy for breath analysis: towards clinical Implementation.** *Applied Physics B*, v. 124, 2018.
- KUMAR, D. et al. **Ultrasensitive photoacoustic sensor based on quantum cascade laser spectroscopy.** *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, v. 176, 2017.
- LEWICKI, R. et al. **QEPAS based detection of broadband absorbing molecules using a widely tunable, cw quantum cascade laser at 8.4 μm .** *Optics express*, v. 15, 2007.
- LI, C. et al. **Ppbv-Level Ethane Detection Using Quartz-Enhanced Photoacoustic Spectroscopy with a Continuous-Wave, Room Temperature Interband Cascade Laser.** *Sensors*, v. 18, 2018.
- LI, W. et al. **A cross-sectional study of breath acetone based on diabetic metabolic disorders.** *J. Breath Res.*, v. 9, 2015.
- LIMA, G. R. **Montagem de um oscilador paramétrico óptico e detecção de amônia utilizando um sensor fotoacústico compacto.** 2014. 92f. Tese (Doutorado em Ciências Naturais) – Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Campos dos Goytacazes, 2014.
- LOURENÇO, C.; TURNER, C. **Breath Analysis in Disease Diagnosis: Methodological Considerations and Applications.** *Metabolites*, v. 4, 2014.

- MASTRIGT, E. et al. **Exhaled breath profiling using broadband quantum cascade laser-based spectroscopy in healthy children and children with asthma and cystic fibrosis.** *J. Breath Res.*, v. 10, 2016.
- MATHUR, R. et al. **Intestinal methane production in obese individuals is associated with a higher body mass index.** *Gastroenterology & Hepatology*, v. 8, 2012.
- MATHUR, R. et al. **Intestinal methane production is associated with decreased weight loss following bariatric surgery.** *Obesity Research & Clinical Practice*, jun. 2016b.
- MATHUR, R. et al. **Metabolic effects of eradicating breath methane using antibiotics in prediabetic subjects with obesity.** *Obesity*, v. 24, mar. 2016a.
- MATHUR, R. et al. **Methane-producing human subjects have higher serum glucose levels during oral glucose challenge than non-methane producers: a pilot study of the effects of enteric methanogens on glycemic regulation.** *Research Journal of Endocrinology and Metabolism*, 2014.
- NOBEL PRIZE. **Award ceremony speech.** 2019. Disponível em: <<https://www.nobelprize.org/>>. Acesso em: 23 dez. 2019.
- ORGANIZAÇÃO MUNDIAL DE SAÚDE. **Obesity and overweight.** 2021. Disponível em: <<https://www.who.int/news-room/fact-sheets/detail/obesity-and-overweight>>. Acesso em: 13 ago. 2021.
- PIMENTEL, M. **Methane, a gas produced by enteric bacteria, slows intestinal transit and augments small intestinal contractile activity.** *Am J Physiol Gastrointest Liver Physiol*, v. 290, 2006.
- RENEW BARIATRICS. Report: **Obesity Rates by Country – 2017.** 2019. Disponível em: <<https://renewbariatrics.com/obesity-rank-by-countries/>>. Acesso em: 23 jan. 2020.
- REYES-REYES, A. et al. **Study of the Exhaled Acetone in Type 1 Diabetes Using Quantum Cascade Laser Spectroscopy.** *Analytical Chemistry*, v. 87, 2015.
- RISBY, T. H.; TITTEL, F. K. **Current status of midinfrared quantum and interband cascade lasers for clinical breath analysis.** *Optical Engineering*, v. 49, n. 11, 2010.
- ROCHA, M. V. et al. **Quantum-cascade laser photoacoustic detection of methane emitted from natural gas powered engines.** *Appl Phys B*, v. 106, nov. 2012.
- SIGRIST, M. W. **Trace gas monitoring by laser photoacoustic spectroscopy and related techniques (plenary).** *Review of Scientific Instruments*, v. 74, n. 1, p. 486-490, 2003.
- SILVA, L.G. **Detecção de amônia como biomarcador oriundo da respiração de indivíduos com insuficiência renal crônica utilizando a espectroscopia fotoacústica gasosa.** 2017. 116f. Dissertação (Mestrado em Ciências Naturais) – Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Campos dos Goytacazes, 2017.
- STACEWICZ, T. et al. **Detection of disease markers in human breath with laser absorption spectroscopy.** *OPTO-ELECTRONICS REVIEW*, v.24, 2016.

SUN, M. et al. **Determination of breath acetone in 149 Type 2 diabetic patients using a ringdown breath-acetone analyzer.** *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, v. 407, 2015.

UZOGARA, S. G. **Obesity epidemic, medical and quality of life consequences: a review.** *International Journal of Public Health Research*, v. 5, n. 1, 2017.

WANG, C.; SAHAY, P. **Breath Analysis Using Laser Spectroscopic Techniques: Breath Biomarkers, Spectral Fingerprints, and Detection Limits.** *Sensors*, v. 9, 2009.

WOJTAS, J. et al. **Application of Cavity Enhanced Absorption Spectroscopy to the Detection of Nitric Oxide, Carbonyl Sulphide, and Ethane—Breath Biomarkers of Serious Diseases.** *Sensors*, v. 15, 2015.

WOJTAS, J. et al. **Cavity-Enhanced Absorption Spectroscopy and Photoacoustic Spectroscopy for Human Breath Analysis.** *Int J Thermophys*, n. 35, abr. 2014.

WOJTAS, J. et al. **Ultrasensitive laser spectroscopy for breath analysis.** *Opto–Electronics Review*, v. 20, n. 1, 2012.

ZHOU, M. et al. **Investigation and identification of breath acetone as a potential biomarker for type 2 diabetes diagnosis.** *Chin. Sci. Bull.*, 2014.

CAPÍTULO 9

CAUSAS DE DERRAMES PETROLEROS EN PLATAFORMAS SEMISUMERGIBLES EN EL GOLFO DE MEXICO

Data de aceite: 01/11/2021

María Patricia Torres Magaña

Es Profesora del Instituto Tecnológico de Villahermosa, del Departamento de Química-Bioquímica, terminó sus estudios de posgrado en la Universidad de la Habana, Cuba, Perfil Prodep, Líder de Cuerpo Académico Villahermosa, Tabasco

Eduardo Enoch Galindo Sánchez

Mtro. en Administración y Políticas Públicas por el Instituto de Administración Pública del Estado de Chiapas. Adscrito al Departamento de Ingeniería Industrial, en el Instituto Tecnológico de Villahermosa. Miembro de la Asociación Latinoamericana de Profesionales en Seguridad Informática ALAPSI

Miguel Guardado Zavala

El Maestro en Ciencias Miguel Guardado, es Profesor del Instituto Tecnológico de Villahermosa en el Departamento de Sistemas y Computación, Perfil Prodep Villahermosa, Tabasco

Ana Laura Fernández Mena

La Maestra en Ciencias Ana Laura Fernández Mena, es Profesora del Instituto Tecnológico de Villahermosa del Departamento de Ciencias Básicas, Perfil Prodep Villahermosa, Tabasco

María Rivera Rodríguez

La Maestra en Ciencias María Rivera Rodríguez, es Profesora del Instituto Tecnológico de Villahermosa, del Departamento de Ciencias Económico Administrativas, Perfil Prodep Villahermosa, Tabasco

Karina González Izquierdo

La Licenciada en Administración Karina González Izquierdo, es Profesora del Instituto Tecnológico de Villahermosa, del Departamento de Ciencias Económico Administrativas Villahermosa, Tabasco

RESUMEN: Underwater drilling platforms have some common elements among themselves, essential to fulfill their function. For this reason, the appearance of all is very similar, they have one or two survey towers, and power production and drive facilities, pumps and circulating sludge tanks, warehouses, workshops, laboratories and offices. The important characteristic that serves to classify them is the way they are fixed in the workplace, because while some float and are fixed with anchors, others rest firmly on the seabed. The following types can be considered: drillships, submersible platforms, self-lifting platforms, semi-submersible floating platforms and barges.

PALABRAS CLAVE: Cause, Spillage, Platform, Gulf of Mexico.

INTRODUCCIÓN

A lo largo del tiempo, hemos visto la evolución que ha tenido la industria petrolera en México, que van desde una perforación terrestre de pocos metros de profundidad hasta grandes obras de perforación que se realizan en aguas profundas, en el que se utiliza maquinaria altamente especializada y que está a cargo de

varias personas con amplio conocimiento en la industria.

Cuando hablamos de plataformas marinas, se puede percibir un índice de riesgo tanto en la propia plataforma como en el pozo en el que se explora y se lleva a cabo la extracción. Las posibles causas que podrían generar un derrame en una plataforma marina son diversas, como errores que podría cometer el personal que está laborando; como consecuencia, podrían ocurrir explosiones, derrames o fugas, poniendo en riesgo tanto el área de trabajo como al personal que labora, es por ello que surge la necesidad de investigar cuáles son las señales que nos pueden servir como referencia para saber que en un pozo petrolero hay irregularidades que nos puedan encaminar a algún siniestro y, en determinado caso, cuál sería el protocolo de seguridad adecuado que se debe seguir ante esta situación

La industria petrolera en el golfo de México en México ha tenido a lo largo de los años devastadores derrames petroleros, los cuales afectan la vida marina de la zona, estos derrames van desde unos simples litros que caen al mar hasta un total quiebre de tuberías de extracción las cuales contaminan con millones de barriles de crudo; esto se debe a una mala organización entre trabajadores y directivos o a una mala práctica de parte de la empresa.

Un derrame de petróleo o marea negra es un vertido que se produce debido a un accidente u operación inadecuada que contamina el medio ambiente, especialmente el mar, con productos petroleros. Estos derrames afectan a la fauna y la pesca de la zona marítima o litoral afectado, así como a las costas donde con especial virulencia se producen las mareas negras con efectos que pueden llegar a ser muy persistentes en el tiempo.

La “Deepwater Horizon” es una plataforma petrolífera semisumergible de posicionamiento dinámico de aguas ultra-profundas construida en el año 2001, propiedad de la compañía suiza Transocean Ltd. El 20 de abril de 2010 una explosión tuvo lugar en la torre de perforación de la plataforma provocando un incendio, varios barcos de apoyo se aproximaron al lugar del siniestro para intentar controlar el incendio mientras la plataforma se hundía. La Deepwater Horizon finalmente se hundió el 22 de abril de 2010, y se encuentra a una profundidad aproximada de 1.500 metros, sus restos se encontraron en el lecho marino desplazados a una distancia aproximadamente de 400 metros al noroeste del lugar donde se ubicaba el pozo.

Dos meses después del hundimiento, el derrame de crudo aún no había podido ser controlado, tuvieron que pasar alrededor de cinco meses para que el pozo fuera sellado de forma definitiva no sin antes haber dejado en el medio ambiente grandes daños. La seriedad de éste problema da pie al desarrollo de éste proyecto que busca estudiar las causas de los derrames de este tipo; recopilando, analizando y organizando toda la información necesaria a través de textos bibliográficos que permita describir las posibles causas, así como la situación actual de estos nefastos derrames. Conociendo las principales causas por las cuales suceden esos terribles acontecimientos, podremos tener una idea más clara de que

acciones debemos cambiar en el trabajo de perforación y extracción de hidrocarburos en plataformas marinas para así evitar que suceda esto en posteriores ocasiones.

Debido a que estos accidentes ocurren con relativa frecuencia la elaboración de este proyecto aportará bases para el estudio y enfrentamiento de derrames de crudo en plataformas de ultramar, si llegasen a ocurrir en un futuro desastres ambientales similares.

La mayor parte de petróleo y sus derivados industriales que se vierten en el mar son residuos que contaminan las ciudades marinas.

Surge la interrogante de cuáles son las principales causas por las cuales se produce un derrame petrolero; de entrada, sabemos que al hablar de un derrame estamos refiriéndonos desde cosas tan simples como una fuga hasta una explosión que sería el más grande acontecimiento en una plataforma marina.

Conocer las causas de los derrames petroleros en plataformas semisumergibles nos dará una idea más clara de que es lo que se está haciendo erróneamente al momento de la extracción de hidrocarburos en el golfo de México.

Los derrames petroleros no es algo que se pueda anticipar, en el sentido de prepararse porque mañana habrá una fuga en tuberías y eso causara una explosión y por consecuencia un derrame, etc, si no que es mas de carácter preventivo, podremos hacer las cosas bien en regla para así evitar algún contratiempo; aun así haciendo todo bien, se podrían dar fallas que no estén al alcance de un trabajador

El petróleo (“aceite de roca”) es una mezcla heterogénea de compuestos orgánicos, principalmente hidrocarburos insolubles en agua. También es conocido como petróleo crudo o simplemente crudo. Es de origen fósil, fruto de la transformación de materia orgánica procedente de zooplancton y algas que, depositados en grandes cantidades en fondos anóxicos de mares o zonas lacustre del pasado geológico fueron posteriormente enterrados bajo pesadas capas de sedimentos.

La transformación química (craqueo natural) debida al calor y a la presión durante la diagénesis produce, en sucesivas etapas, desde betún a hidrocarburos cada vez más ligeros (líquidos y gaseosos). Estos productos ascienden hacia la superficie, por su menor densidad, gracias a la porosidad de las rocas sedimentarias. Cuando se dan las circunstancias geológicas que impiden dicho ascenso (trampas petrolíferas como rocas impermeables, estructuras anticlinales, márgenes salinos, etc.) se forman entonces los yacimientos petrolíferos.

En condiciones normales es un líquido bituminoso que puede presentar gran variación en diversos parámetros como color y viscosidad (desde amarillentos y poco viscosos como la gasolina hasta líquidos negros tan viscosos que apenas fluyen), densidad (entre 0,75 g/ml y 0,95 g/ml), capacidad calorífica, etc. Estas variaciones se deben a la diversidad de concentraciones de los hidrocarburos que componen la mezcla. El petróleo líquido puede presentarse asociado a capas de gas natural, en yacimientos que han estado enterrados durante millones de años, cubiertos por los estratos superiores de la corteza

terrestre.

El primer descubrimiento de petróleo bajo el mar fue reportado hace 75 años más o menos, en aguas poco profundas frente a la costa de California, no fue sino hasta 1946 cuando se inició la exploración intensiva de las zonas costeras mundiales. Desde esa época se calcula que más de 16.000 pozos han sido perforados en plataformas continentales a profundidades mayores y a distancias cada vez más alejadas de la costa

Las técnicas modernas permiten extraer petróleo crudo en aguas con profundidades que llegan a los 1000 metros y localizadas hasta a 100 kilómetros de la costa. La exploración ya está en marcha en las plataformas continentales de 75 países, 28 de los cuales están produciendo o están por producir petróleo crudo y gas submarinos.

La plataforma petrolera, se denomina plataforma petrolífera al conjunto de las instalaciones ubicadas en los mares u océanos para extraer petróleo o gas natural del subsuelo marino. Entre las tareas que se desarrollan en estas plataformas destacan las operaciones de taladrar el subsuelo hasta alcanzar la zona donde se encuentra el petróleo o gas que pueden ser cientos de metros debajo del foso marino. Estas instalaciones son sumamente complejas y robustas para poder soportar los enormes embates que reciben del oleaje marino y soportar la maquinaria tan potente que albergan para poder extraer el petróleo o gas natural del subsuelo marino.

En toda plataforma petrolífera se combinan gases, líquidos y vapores inflamables, por lo que es necesario proteger a los trabajadores que hay en las plataformas del riesgo de explosiones que existen. Tanto en la extracción de gas como de petróleo, sale mezclada con grandes cantidades de sulfuro de hidrógeno (H_2S), que es el gas más comúnmente encontrado en el sistema de drenaje. A altas concentraciones de H_2S , puede causar daño a los ojos, al sistema nervioso y al sistema respiratorio. A una concentración de 50 ppm o mayor, el sistema respiratorio se paraliza y puede ocurrir la muerte.

En la mayoría de las plataformas petroleras hay alarmas que se activan al detectarse concentraciones desde 10 a 20 ppm de H_2S , las cuales ya son capaces de causar sintomatología y daños físicos. En los depósitos que hay en las plataformas para almacenar el petróleo y el gas recogido tienen sus espacios vacíos llenos de gases inertes como nitrógeno para aislarlos de gases explosivos como (H_2S) y benceno que son tremendamente peligrosos.

Las plataformas de perforación submarina disponen entre sí de unos elementos comunes, indispensables para cumplir su función. Por ello, el aspecto de todas es muy parecido: llevan una o dos torres de sondeo, e instalaciones de producción de energía.

La principal materia orgánica que da origen al petróleo proviene de organismos marinos.

Restos de animales que vivían en los mares y océanos del mundo millones de años atrás, se mezclaron con diversos sedimentos, arena y barro. Estos depósitos, ricos en materia orgánica, se formaron principalmente del fitoplancton y el zooplancton, así como

por materia de origen vegetal y animal. Luego de muchos millones de años, se convierten primero en rocas y luego en petróleo crudo.

El proceso se extiende por millones de años y no se detiene. Los sedimentos que hoy mismo se depositan en el fondo del mar seguramente darán petróleo como resultado dentro de millones de años. A medida que los sedimentos van acumulándose, con el paso del tiempo, la presión de los que van quedando debajo se multiplica, y la temperatura aumenta. Esto hace que el cieno y la arena se convierta en esquistos y arenisca. Los carbonatos y restos de caparazones se convierten en caliza y los tejidos blandos de los organismos muertos se transforman en petróleo.

El petróleo puede hallarse en estado líquido, llamado petróleo crudo; o en estado gaseoso, conocido como gas natural. Ambos son una fuente de energía muy valiosa para la humanidad, y aunque es una energía no renovable sigue siendo el principal sostén de las actividades del ser humano.

Un método para destilar el petróleo crudo es la destilación fraccionada. Mediante este método se obtienen fracciones y no productos puros.

Para destilar el petróleo se utilizan las refinерías. Estas son enormes complejos donde se somete al petróleo crudo a procesos de separación física en los cuales se extrae gran variedad de sus derivados.

Las torres de destilación industrial para petróleo poseen alrededor de 100 bandejas. En el petróleo existen varios compuestos de los cuales se obtienen alrededor de 2000 productos.

Cada sustancia dentro del petróleo destila a distinta temperatura, a partir de una temperatura fija se obtiene una sustancia predeterminada. Por ejemplo: se calienta el crudo hasta los 100 °C de donde se obtiene nafta, luego se sigue calentando el petróleo restante para obtener otras sustancias buscadas en temperaturas más altas y así hasta llegar a los 350-400 °C, temperatura en la cual el petróleo empieza a descomponerse. Es por esto que dentro de las refinерías se somete al petróleo crudo a determinadas temperaturas en distintas instancias. De este modo, los componentes se van desprendiendo de una manera ordenada.

Las Plataformas semisumergibles, están construidas sobre columnas con las que se apoyan en el fondo del mar. La maniobra de estas plataformas no es difícil y son estables al ser remolcadas, pero su transporte alcanza costos elevados sobre todo para distancias grandes; son apropiadas cuando desde un punto se efectúan varios sondeos con direcciones diferentes, de modo que no haya que cambiarlas de sitio con frecuencia: generalmente son utilizadas para calados de más de 50 metros.

En el golfo de México existe tres regiones marinas donde se realiza exploración y producción de petróleo: Región Marina Norte, Región Marina Suroeste y Región Marina Noroeste.

ÁREAS PETROLERAS DEL ESTADO DE TABASCO

El puerto de Dos Bocas, se encuentra en el municipio de Paraíso, estado de Tabasco, sobre la parte sur del Golfo de México, destaca por la buena ubicación geográfica, pues tiene comunicación inmediata con las empresas, con los principales centros de consumo y las ciudades petroleras más importantes de la región, a través de su sistema de carreteras y su proximidad al aeropuerto internacional de la ciudad de Villahermosa. Cuenta con las Terminales de Usos Múltiples y de Abastecimiento, con las que el puerto de Dos Bocas brinda soporte logístico a las actividades de exploración y producción de hidrocarburos que se desarrollan en la sonda de Campeche, así como a las operaciones de manejo de carga de los sectores comercial e industrial, favoreciendo el establecimiento de proyectos de inversión de empresas nacionales y extranjeras. El puerto colinda al Este con el estado de Campeche y el país vecino de Guatemala, al Oeste con el estado de Veracruz y Oaxaca, al Norte con el Golfo de México y al Sur con el estado de Chiapas. Anóxicos: Un ambiente anóxico es aquel que carece de oxígeno. En el medio acuático, la contaminación por sustancias orgánicas favorece un intenso crecimiento bacteriano que consume el oxígeno disuelto en el agua.

DISEÑO DE LA INVESTIGACIÓN

Se utilizó investigación pura ya que se parte de un marco teórico y se permanece en él, es decir, la finalidad es formular nueva información para incrementar los conocimientos en el tema, de igual forma se empleó el método cualitativo para llevar a cabo este estudio, debido a que no se puede como tal, dar un valor numérico a las causas de provocan un derrame.

La información recabada se obtiene a partir del conocimiento y experiencias de personas que han estado relacionadas con el ámbito petrolero, ya que ayuda a tener una mejor perspectiva al tener datos de primera mano con relación al tema.

MÉTODO CUALITATIVO

Conocer de estos acontecimientos, como sucedió, porque sucedió, si se puede llegar a prevenir, etc.

Se realizaron entrevistas como herramienta de recolección de información debido a la flexibilidad que se tiene al momento de las respuestas, nos da un panorama más amplio en nuestro rango de información y se lleva un ritmo más dinámico, de interrelación entre las personas que desafortunadamente han estado presente en algún derrame.

CAUSAS DE DERRAMES PETROLEROS EN PLATAFORMAS SEMISUMERGIBLES, EN EL GOLFO DE MÉXICO

Nombre: _____

Objetivo: Recopilar información de trabajadores de la industria petrolera en plataformas semisumergibles, los cuales hayan estado presentes o tengan conocimientos de algún siniestro con el fin de conocer de primera mano las causas de estos acontecimientos.

1. ¿Has estado presente en un derrame petrolero de una plataforma marina?
2. ¿Cuáles fueron las primeras señales que se observan para determinar que algo está mal con el pozo?
3. ¿A quién le informas cuando hay algún problema al momento de la perforación y/o extracción?
4. ¿Cuál es el protocolo de seguridad ante un derrame?
5. ¿Considera que los derrames petroleros se pueden prevenir?
6. ¿Por parte de su sindicato de trabajo ha tomado algún curso relacionado con la seguridad ante un derrame?
7. ¿Hay alguna diferencia entre un derrame que tiene lugar en la profundidad del mar de México y un derrame en la superficie?

CONCLUSIONES

Cuando se habla de plataformas marinas, la seguridad y capacitación es lo principal antes de que cualquier persona suba a plataforma lleva previamente una preparación para poder estar

De igual manera se le hacen una serie de estudios para conocer el estado de salud antes y también después de bajar de plataforma.

El principal componente en las plataformas semisumergibles es el trabajador, aquel que contra viento y marea está ahí cumpliendo con su trabajo 14 días consecutivos

El tema central de la investigación son los derrames, pero nos dimos cuenta que esa no es la única amenaza que surge en una plataforma sino que también se podrían llegar a dar fugas o escurrimiento.

Las principales causas de estos terribles acontecimientos son principalmente la falta de experiencia o conocimiento de las personas al hacer un trabajo, aunque también es de reconocer que hay momentos en que las circunstancias no están a nuestro favor y es ahí cuando ya no está en manos de nadie el accidente que se puede llegar a suscitar.

Aquí es donde radica la importancia de la capacitación y preparación constante de los trabajadores para poder estar preparados ante cualquier situación

RECOMENDACIONES

- Mantener en constante capacitación al trabajador próximo a subir a plataforma.
- Hacer difusión de los protocolos de seguridad antes casos específicos de derrames o fugas de hidrocarburos o gas.
- Hacer extensamente obligatorio el seguimiento al pie de la regla los procesos de exploración, extracción, procesamiento, transporte y distribución de hidrocarburo.
- Abrir lazos de comunicación entre trabajadores y jefes o directivos que se encuentren en la misma plataforma de trabajo.
- Contar con todos los equipos en óptimas condiciones con su mantenimiento en regla cada semestre para así evitar fallas en maquinaria.

REFERENCIAS

Arcia, López, y otros; “Derrame de Petróleo en Agua” Tesis de grado, Departamento de Ingeniería de Petróleo, UDO – Monagas, Maturín (2004)

“Crisis en el golfo de México” (Agosto 2010); <http://cultivodamente.blogspot.com/2010/09/crisis-del-golfo-de-mexico.html>

“Catástrofe Petrolera” (Agosto 2010); <http://www.generacion.com/noticia/61080/derrame-crudo-golfo-mexico-recien-llamado-catastrofe-por-bppetroleum>

“Contaminación de las aguas” (Agosto 2010); <http://www.monografias.com/trabajos55/contaminacion-de-agua/contaminacion-de-agua3.shtm>

“Deepwater Horizon” (Junio. 2010); http://es.wikipedia.org/wiki/Deepwater_Horizon. Ingeniería Química, UDO – Anzoátegui, Puerto La Cruz (1983)

“Derrame de Petróleo” (Junio 2010); http://dgeiawf.semarnat.gob.mx:8080/aproot/dgeia_mce/html/RECUADROS_INT_GLOS/D2_ENERGIA/D2_GLOS_ENERGIA.htm

“Derrames Petroleros en el agua” (junio 2010); <http://www.monografias.com/trabajos15/derrames-petroleros/derrames-petroleros.sht>

“Derrame en el Golfo (1), razón y sinrazón en accidentes ambientales” (junio 2010); <http://caracas1067.wordpress.com/2010/05/22/derrame-en-el-golfo-razon-y-sinrazonen-accidentes-ambientales/>

“México Ambiental” (junio 2010); <http://www.mexicoambiental.com/mexico/contaminacion.html>

Patete C. y Brito E., “Determinación de la contaminación por hidrocarburos en sedimentos marinos en la bahía de bergantín” Tesis de grado, Departamento de <http://www.bp.com/sectionbodycopy.do?categoryId=9034366&contentId=7063636>

“Perforaciones para almacenar gas” (Julio 2010); <http://www.lasprovincias.es/v/20100713/comunitat/perforaciones-para-almacenar-costa20100713.html>

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) e em Ciências Biológicas pela Faculdade Única (2021). 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 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 (TiO_2 /UV-A e TiO_2 /Solar, H_2O_2 /UV-C) para remoção de contaminantes de interesse emergente (CIE) em diferentes matrizes aquáticas. Realizou o primeiro estágio Pós-Doutoral (de maio de 2019 a junho de 2021) 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. Atualmente realiza seu segundo Estágio Pós- doutoral Pós-doutorado (julho de 2021 - atual) na UFU e na mesma linha de pesquisa. 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 (H_2O_2 /UV-C, TiO_2 /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

Agentes químicos 13
Analgésico 4
Ansiedade 6, 7, 9
Antiasmáticos 4
Antifúngica 1, 2
Anti-inflamatório 4, 8, 9
Antimicrobiano 4
Antioxidantes 4, 9
Aromatizantes 6
Azul Ácido 74 22
Azul Brilhante de Rimazol 22
Azul de Bromotimol 22
Azul de Metileno 22
Azure B 21, 22, 25, 29, 30, 32

B

Band gap 75
Bioacumulación 36
Biomarcadores 82, 83, 84, 85, 86, 87, 92, 93, 94
Black Reativo 5 22

C

Camomila 6, 7, 8, 9, 10
Casca de arroz 21, 22, 23, 26, 32, 74, 76, 77
Catalisador 61, 65, 66, 67, 70, 71, 72
Cicatrizante 4
Cloruro 35, 44, 46, 51
Combustão 61, 62, 63, 64, 66, 67, 69, 70, 72
Companhia de Tecnologia e Saneamento Básico - CETESB 61
Compostos fenólicos 4, 9
Compostos Orgânicos Voláteis - COVs 62, 85
Compostos xenobióticos 22

Contaminantes 35, 56, 106
Corantes têxteis 21
Coronavírus 12, 13, 14, 19, 20
Covid-19 12, 14, 19

D

Difratogramas de Raios-X - DRX 63

E

Ecosistema aquático 22
Efeitos biológicos 1, 6
Efluentes 21, 106
Enzima 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32
Estrutura perovskita 62

F

Fármacos 3
Flavonóides 4, 8, 9
Fotoacústica 82, 83, 84, 89, 90, 91, 92, 93, 96

H

Hierro 35, 38, 39, 40, 41, 43, 44, 45, 46, 48, 49, 50, 56, 57, 58, 59, 60
Higiene 12, 13, 14, 20
Hymenaea courbaril 1, 2, 4, 5

I

Insônia 6, 7

L

Lacase 21, 22, 23, 24, 26, 27, 28, 29, 30, 32

M

Materiais particulados 61
Matricaria recutita 6, 7, 8, 9, 10
Meio ambiente 10, 62, 72, 73
Microbiota 13, 87
Micro-ondas 74, 75, 76, 79

N

Nanocompósitos 79

Nanopartículas 35, 37, 38, 39, 40, 41, 42, 43, 44, 45, 46, 48, 49, 50, 51, 52, 54, 55, 56, 57, 58, 59, 60, 79

O

Organização Mundial de Saúde - OMS 2, 7, 84, 96

Oxidação 21, 24, 27

P

Patogênicos 82, 83

Plantas medicinais 1, 2, 5, 7, 10

Poluentes 61, 62, 72, 76, 86

Poluição atmosférica 61

Processos oxidativos 22, 106

Produto artesanal 16

Propriedades terapêuticas 1, 6, 8

R

Remédios 4

Resíduos agroindustriais 22

S

Sabão 11, 12, 13, 14, 19

Sabonete 11, 12, 13, 14, 15, 16, 18, 19

Saúde humana 62, 72

Semicondutores 75, 91

Solvoterma 74, 76

Superparamagnético 74, 79





V

Verde Malaquita 21, 22, 25, 26, 29, 30, 31, 32



Química:

Desvendando propriedades e comportamentos da matéria

-  www.atenaeditora.com.br
-  contato@atenaeditora.com.br
-  [@atenaeditora](https://www.instagram.com/atenaeditora)
-  www.facebook.com/atenaeditora.com.br



Química:

Desvendando propriedades e comportamentos da matéria

-  www.atenaeditora.com.br
-  contato@atenaeditora.com.br
-  [@atenaeditora](https://www.instagram.com/atenaeditora)
-  www.facebook.com/atenaeditora.com.br