

# O PAPEL DA QUÍMICA

ENTRE AS CIÊNCIAS NATURAIS

CLEISEANO EMANUEL DA SILVA PANIAGUA  
(ORGANIZADOR)

 **Atena**  
Editora  
Ano 2023



# O PAPEL DA QUÍMICA

---

## ENTRE AS CIÊNCIAS NATURAIS

CLEISEANO EMANUEL DA SILVA PANIAGUA  
(ORGANIZADOR)

 **Atena**  
Editora  
Ano 2023

### **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

Ellen Andressa Kubisty

Luiza Alves Batista

Nataly Evilin Gayde

Thamires Camili Gayde

### **Imagens da capa**

iStock

### **Edição de arte**

Luiza Alves Batista

2023 by Atena Editora

Copyright © Atena Editora

Copyright do texto © 2023 Os autores

Copyright da edição © 2023 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 Alana Maria Cerqueira de Oliveira – Instituto Federal do Acre

Profª Drª Ana Grasielle Dionísio Corrêa – Universidade Presbiteriana Mackenzie

Profª Drª Ana Paula Florêncio Aires – Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro

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

Prof. Dr. Fabrício Moraes de Almeida – Universidade Federal de Rondônia

Profª Drª Glécilla Colombelli de Souza Nunes – Universidade Estadual de Maringá

Profª Drª Iara Margolis Ribeiro – Universidade Federal de Pernambuco

Profª Dra. Jéssica Verger Nardeli – Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho

Prof. Dr. Juliano Bitencourt Campos – Universidade do Extremo Sul Catarinense

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 Maria José de Holanda Leite – Universidade Federal de Alagoas

Prof. Dr. Miguel Adriano Inácio – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais

Prof. Dr. Milson dos Santos Barbosa – Universidade Tiradentes

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

Profª Drª Neiva Maria de Almeida – Universidade Federal da Paraíba

Prof. Dr. Nilzo Ivo Ladwig – Universidade do Extremo Sul Catarinense

Profª Drª Priscila Tessmer Scaglioni – Universidade Federal de Pelotas

Profª Dr Ramiro Picoli Nippes – Universidade Estadual de Maringá

Profª Drª Regina Célia da Silva Barros Allil – Universidade Federal do Rio de Janeiro

Prof. Dr. Sidney Gonçalo de Lima – Universidade Federal do Piauí

Prof. Dr. Takeshy Tachizawa – Faculdade de Campo Limpo Paulista

## O papel da química entre as ciências naturais

**Diagramação:** Luiza Alves Batista  
**Correção:** Yaiddy Paola Martinez  
**Indexação:** Amanda Kelly da Costa Veiga  
**Revisão:** Os autores  
**Organizador:** Cleiseano Emanuel da Silva Paniagua

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)	
P214	<p>O papel da química entre as ciências naturais / Organizador Cleiseano Emanuel da Silva Paniagua. – Ponta Grossa - PR: Atena, 2023.</p> <p>Formato: PDF  Requisitos de sistema: Adobe Acrobat Reader  Modo de acesso: World Wide Web  Inclui bibliografia  ISBN 978-65-258-1621-0  DOI: <a href="https://doi.org/10.22533/at.ed.210232408">https://doi.org/10.22533/at.ed.210232408</a></p> <p>1. Química. I. Paniagua, Cleiseano Emanuel da Silva (Organizador). II. Título.</p> <p style="text-align: right;">CDD 540</p>
Elaborado por Bibliotecária Janaina Ramos – CRB-8/9166	

**Atena Editora**  
Ponta Grossa – Paraná – Brasil  
Telefone: +55 (42) 3323-5493  
[www.atenaeditora.com.br](http://www.atenaeditora.com.br)  
[contato@atenaeditora.com.br](mailto: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.

O e-book: “O papel da química entre as ciências naturais” é constituído por sete capítulos de livro que abordaram: **i)** uso de recursos tecnológicos para melhorar o processo de aprendizagem em química; **ii)** auto-avaliação de práticas de liderança no setor de construção; **iii)** nutrição e caracterização da pimenta rosa e inflorescência da banana e; **iv)** química e meio ambiente.

Os capítulos 1 e 2 avaliaram a contribuição do simulador virtual *PhET* no processo de ensino-aprendizagem de química para discentes dos cursos de Ciências Agrárias da Universidade Federal do Vale do Jequitinhonha e Mucuri (UFVJM) *campus* Unai/MG. Os pesquisadores concluíram que o simulador *PhET* apresentou boa receptividade pelos discentes e um resultado satisfatório em relação a compreensão de diferentes temas dentro da química geral e analítica. O terceiro capítulo procurou analisar a eficácia do uso de simuladores virtuais PhET em cursos de graduação da UFVJM.

Os capítulos 4 e 5 avaliaram a capacidade nutricional da pimenta rosa e da inflorescência da banana. Além disso, a primeira apresentou propriedades antioxidantes e atividade larvicida nos frutos, nas folhas e nos resíduos das flores e da pimenta rosa; a inflorescência da banana possui em sua composição alta concentração de potássio, cálcio e magnésio e em menor quantidade o ferro, o manganês e o cobre.

O sexto capítulo avaliou a capacidade de remoção de Cobalto (II) em solução aquosa, por meio do uso de biomassa proveniente da casca de laranja. Os resultados demonstraram que o bioissorvente apresenta uma remoção de até 63% do Cobalto (II) a uma concentração de até 200 mg/L durante 4 horas de contato em pH 6,5 a 28°C. O sétimo e último capítulo, investigou a formação de Paládio em um meio contendo hidróxido duplo lamelar de magnésio e alumínio (HDL –  $Mg^{2+}/Al^{3+}$ ) e *N,N*-dimetilformamida por intermédio da reação de Suzuki-Miyaura. Os pesquisadores concluíram que o método desenvolvido se encontra alinhados com os princípios da Química Verde e os objetivos do desenvolvimento sustentável.

Nesta perspectiva, a Atena Editora vem trabalhando de forma a estimular e incentivar cada vez mais pesquisadores do Brasil e de outros países a publicarem seus trabalhos com garantia de qualidade e excelência em forma de livros, capítulos de livros e artigos científicos.


Prof. Dr. Cleiseano Emanuel da Silva Paniagua



**CAPÍTULO 1 ..... 1****AVALIAÇÃO DA EFICÁCIA DO SIMULADOR VIRTUAL PhET NO ENSINO DE QUÍMICA EM NÍVEL SUPERIOR**

Karina Akie Onoue Amaral

Mírian da Silva Costa Pereira

 <https://doi.org/10.22533/at.ed.2102324081>**CAPÍTULO 2 ..... 9****INTEGRANDO SIMULAÇÕES INTERATIVAS PhET NO ENSINO DE QUÍMICA EM NÍVEL SUPERIOR**

Karina Akie Onoue Amaral

Mírian da Silva Costa Pereira

 <https://doi.org/10.22533/at.ed.2102324082>**CAPÍTULO 3 ..... 18****AVALIAÇÃO DO USO DE SIMULADORES PhET EM AULAS DE QUÍMICA**

Karina Akie Onoue Amaral

Mírian da Silva Costa Pereira

 <https://doi.org/10.22533/at.ed.2102324083>**CAPÍTULO 4 .....23****NUTRITIONAL CHARACTERIZATION, FUNCTIONAL LIPIDS CONTENTS, ANTIOXIDANT PROPERTIES AND LARVICIDAL ACTIVITY FROM FRUITS, FLOUR AND FLOUR RESIDUE FROM PINK PEPPER (*Schinus terebinthifolius* RADDI)**

Lisieux de Santana Julião

Sabrina Rita da Fonseca Rezende

Tatiana Labre da Silva

Vanessa Sales de Oliveira

Ivanilda Maria Augusta

José Romário de Carvalho

Emerson Guedes Pontes

Tatiana Saldanha

Mário Geraldo de Carvalho

 <https://doi.org/10.22533/at.ed.2102324084>**CAPÍTULO 5 .....38****INFLORESCÊNCIA DA BANANA: UMA RICA FONTE DE MINERAIS PARA A NUTRIÇÃO**

Aline Bortolanza Jansen

Carlos Eduardo Cecchin

Chalder Nogueira Nunes

Sueli Pércio Quináia

 <https://doi.org/10.22533/at.ed.2102324085>

**CAPÍTULO 6 .....44**

EL USO DE LA CÁSCARA DE NARANJA (*Citrus sinensis*) PARA LA ELIMINACIÓN DE COBALTO (II) DE AGUAS CONTAMINADAS

Ismael Acosta Rodríguez

Adriana Rodríguez Pérez

Juan Fernando Cárdenas González

Víctor Manuel Martínez Juárez

Dalila del Socorro Contreras Briones

Juana Tovar Oviedo

 <https://doi.org/10.22533/at.ed.2102324086>

**CAPÍTULO 7 .....54**

PROPOSTA DE MÉTODO ALINHADO A QUÍMICA VERDE E AOS OBJETIVOS DE DESENVOLVIMENTO SUSTENTÁVEL PARA A PRODUÇÃO DE BIARILAS PELA REAÇÃO DE SUZUKI-MIYAUURA

Aires da Conceição Silva

Igor Zanetti

Alan José Corrêa Manso

Jaqueline Dias Senra

Andréa Luzia Ferreira de Souza

Luiz Fernando Brum Malta

 <https://doi.org/10.22533/at.ed.2102324087>

**SOBRE O ORGANIZADOR .....70****ÍNDICE REMISSIVO ..... 71**

## AVALIAÇÃO DA EFICÁCIA DO SIMULADOR VIRTUAL PhET NO ENSINO DE QUÍMICA EM NÍVEL SUPERIOR

*Data de aceite: 01/08/2023*

**Karina Akie Onoue Amaral**

Estudante do Instituto de Ciências  
Agrárias da Universidade Federal dos  
Vales do Jequitinhonha e Mucuri (ICA –  
UFVJM)  
<http://lattes.cnpq.br/5390107341052295>

**Mírian da Silva Costa Pereira**

Professora do ICA – UFMG - Orientadora

**RESUMO:** Com a crescente evolução das tecnologias, sua inserção no ambiente escolar tem se mostrado uma ferramenta eficaz para auxiliar na aprendizagem e atividades educacionais. No ensino de Química, a priorização da teoria e da memorização limita o aprendizado dos alunos, distanciando a disciplina do cotidiano e dificultando a associação dos conteúdos estudados. Este estudo teve como objetivo analisar e avaliar a eficiência e a importância do simulador virtual PhET no ensino e aprendizagem da disciplina de Química Geral e Analítica em cursos de graduação da UFMG, no campus de Unaí, Minas Gerais. A pesquisa foi conduzida por meio da aplicação de questionários em duas turmas dos cursos de Ciências Agrárias. A introdução dos simuladores

virtuais, como o PhET, foi bem recebida pelos alunos, resultando em um aumento no número de acertos nos questionários aplicados ao grupo experimental em comparação ao grupo controle.

**PALAVRAS-CHAVE:** Simuladores virtuais. Graduação. PhET.

### 1 | INTRODUÇÃO

Com a evolução das tecnologias, cada vez mais elas estão aproximando gerações e com isso acaba facilitando a troca de informações. Segundo Souza e Ferreira (2016), a informação é definida como uma compressão de fatos, sendo elas aprendidas através de estudos. Em sala de aula, essas tecnologias vêm cada vez mais sendo inseridas no cotidiano escolar como uma forma de auxiliar na aprendizagem e nas atividades educacionais, levando assim informação de maneira mais didática e diferente do habitual.

De acordo com Costa e Tavares (2019), o ensino que prioriza a teoria e memorização de fórmulas, cálculos e

nomes acaba limitando o aprendizado dos alunos, mostrando assim uma visão errada da matéria de Química, de que ela está distante do cotidiano das pessoas. Esse tipo de ensino acaba por influenciar negativamente na aprendizagem dos discentes, pois cria uma barreira que dificulta associação do que foi estudado em sala de aula com o seu cotidiano.

Essa barreira limita o aprendizado dos alunos, provocando o desinteresse, aumentando o número de reprovações e desistências da matéria. Junto a esses fatores, a pandemia gerada pelo Covid-19 provocou ainda mais o desinteresse pelo aluno e fez com que os docentes buscassem alternativas para completar o ensino e os auxiliarem, buscando assim uma nova conexão entre o aluno e a matéria de Química Geral e Analítica. Essa nova metodologia implementada são as chamadas Tecnologias de Informação e Comunicação (TICs).

As TICs já estão bem inseridas no cotidiano dos alunos, segundo o IBGE (Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística), em 2019 cerca de 81% da população, sendo ela estudante ou não, com 10 anos ou mais, possuíam celulares, sendo ele o meio mais utilizado para se ter acesso a internet. Para Amaral (1996), é de suma importância a introdução dos discentes no ambiente laboratorial, principalmente no ensino da matéria Química, a proximidade dos discentes com as tecnologias fez com que fosse possível demonstrar exemplos dos conteúdos abordados em sala de aula, chamando assim a atenção dos alunos.

Por mais que as tecnologias sejam um método inovador, o cuidado ao utilizá-lo deve ser dobrado, pois além de precisar de professores capacitados e materiais necessários para poder fazer uso, não devemos abandonar o método tradicional de ensino. Para Melo e Melo (2005), as atividades realizadas nos softwares, devem ser demonstrações do conceito que já foi fornecido aos alunos em sala de aula.

Com a introdução das TICs no ambiente escolar, foram feitos vários estudos, buscando assim, entender os seus desafios e como essas plataformas podem ou não acrescentar no ambiente acadêmico.

Esse artigo tem como objetivo analisar e avaliar a eficiência e a importância do simulador virtual PhET (*Physics Education Technology*) no processo de ensino e aprendizagem da disciplina de Química Geral e Analítica nos cursos de graduação da Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri (UFVJM), no Instituto de Ciências Agrárias (ICA) em Unaí, Minas Gerais. A principal finalidade é verificar a aceitabilidade do software pelos alunos, diminuir o número de reprovações e desistências na disciplina.

## 2 | MATERIAL E MÉTODOS

Essa pesquisa foi realizada na UFVJM no campus de Unaí/MG, em duas turmas dos cursos de graduação de Ciências Agrárias (Agronomia, Engenharia Agrícola e Ambiental, Medicina Veterinária e Zootecnia). Em cada turma foram aplicados 10 questionário em um

período de 4 meses, no ano de 2022. Alguns dos questionários foram aplicados de forma presencial e outros de forma online, utilizando a plataforma Google Formulário.

O 1º questionário, chamado de “Questionário introdutório”, continha questões relacionadas as dificuldades dos alunos sobre a matéria de Química e se já haviam utilizado algum tipo de simulado virtual. No total 41 alunos responderam 5 questões, onde eles tiveram cerca de 1 semana para responder o questionário de forma online.

O 2º (grupo de controle/GC) e 3º (grupo experimental/GE) questionários abordavam o mesmo tema “Átomo, isótopo e massa atômica”, ambos os questionários possuíam as mesmas perguntas e respostas, porém o do GC foi aplicado sem o uso do simulador virtual PhET e do GE os alunos poderiam responder com a ajuda do simulador. O 2º questionário foi respondido por 58 alunos, porém 3º questionário esse número diminuiu para 32. Cada formulário possuía 4 questões.

O 4º (GC) e o 5º (GE) questionários tinham como tema “Concentração e Molaridade”, cada formulário possuía 4 questões e foi respondido por 49 e 35 alunos, respectivamente.

O 6º (GC) e o 7º (GE) questionários possuía 5 questões que abordavam sobre o tema “Balanceamento”, onde foi respondido respectivamente, por 36 e 44 discentes. Já o 8º (GC) e o 9º (GE) que tinham como tema principal “pH”, cerca de 46 pessoas responderam as 5 questões. O 10º e último questionário, nomeado de “Questionário de satisfação”, continha 8 perguntas sobre a aceitação dos alunos sobre o simulador virtual, além de darem notas para cada simulador utilizado nos questionários, foi o que obteve o menor número de respostas, 24 alunos responderam.

Mesmo o aluno acertando ou errando as questões, foi atribuída uma nota para os discentes que responderem e se dedicarem na hora de realizar o questionário, isso foi feito como uma forma de incentivar o aluno.

### 3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

Inicialmente foi feita uma análise do “Questionário introdutório”, que continha questões sobre a matéria de Química. Neste formulário possuía perguntas que abordavam assuntos como as dificuldades do aluno sobre a disciplina e se já haviam utilizado algum simulador virtual.

De acordo com o Quadro 1 foi possível observar, que cerca de 51% dos alunos responderam que “sim, sempre” e “sim” quando foram perguntados se apresentavam algum tipo de dificuldade na disciplina de Química Geral e Analítica. Rodrigues e Nascimento (2020) destacam que essa dificuldade apresentada pelos discentes ocorre, pois, a maioria dos fenômenos químicos ocorrem a nível microscópico, dificultando a compreensão e levando o aluno a decorar o que lhe foi passado.

Segundo Rodrigues e colaboradores (2008), para o aluno poder entender a química é necessário a construção de três pilares, que é passar o nível microscópico para os macroscópicos, submicroscópico e chegar aos níveis simbólicos. A inserção de tecnologias, como os simuladores virtuais, no ambiente acadêmico pode auxiliar na construção desses pilares. Quando os alunos foram perguntados sobre a inserção de simuladores virtuais nas aulas, 61% dos alunos acharam essa alternativa favorável. Portanto, essa introdução de softwares pode auxiliar na investigação e experiência permitindo assim uma aproximação da ciência com o estudante, como consequência melhorando a conexão do professor com o discente (ROSITO, 2003).

QUESTÕES	1 <sup>(1)</sup>	2 <sup>(2)</sup>	3 <sup>(3)</sup>	4 <sup>(4)</sup>	5 <sup>(5)</sup>
Você geralmente apresenta alguma dificuldade na disciplina Química Geral e Analítica?	15%	36%	34%	15%	0%
Você já teve alguma experiência com algum simulador virtual durante o ensino médio?	0%	5%	2%	32%	61%
Você acha que o uso de simuladores virtuais (ex.: PhET) pode auxiliar na aprendizagem da disciplina Química Geral e Analítica?	32%	61%	7%	0%	0%
Você vê ligação do que é estudado em Química na sala de aula com o seu dia a dia?	22%	66%	10%	2%	0%

(<sup>1</sup>)Sim, sempre. (<sup>2</sup>)Sim. (<sup>3</sup>)Neutro. (<sup>4</sup>)Não. (<sup>5</sup>)Não, nunca.

QUADRO 1 – Respostas obtidas para o Questionário Introdutório.

Fonte: Elaborado pelas autoras (2023).

Para analisar os dados dos questionários 2, 3, 4, 5, 8 e 9 foi necessário ser realizado uma média ponderada, onde foram somadas a porcentagem de acertos obtidos em cada questão e depois dividido pelo número de questões que cada questionário possuía. No caso dos questionários 2, 3, 4 e 5, cada um possuía 4 questões, já os questionários 8 e 9 possuíam 5 questões.

Como foi possui observar no Quadro 2, o grupo experimental dos questionários 3, 5 e 9 obtiveram aumento no número de acertos se comparamos com os questionários 2, 4 e 8 do grupo controle. Para Santos e colaboradores (2016), as tecnologias já são encontradas facilmente no cotidiano das pessoas e seu uso acabou trazendo rapidez e um aumento do acesso á informações, fazendo com que desenvolvam certa facilidade na hora de utilizá-las.

QUESTÕES	GC	GE
Média ponderada dos questionários 2 e 3	72,75%	92,25%
Média ponderada dos questionários 4 e 5	49,50%	65,00%
Média ponderada dos questionários 8 e 9	78,20%	84,40%

QUADRO 2 – Percentual de acertos para o 2º, 4º e 8º questionários (grupo de controle/GC) e o 3º, 5º e 9º questionários (grupo experimental/GE).

Fonte: Elaborado pelas autoras (2023).

Com a introdução das TICs em sala de aula, os professores deixaram serem os únicos detentores do conhecimento, mas tornam-se gestores da aprendizagem e parceiros do conhecimento coletivo. Para Ferreira (2016), ao mesmo tempo em que é vantajoso o crescimento das TICs no meio acadêmico, elas também podem acabar levando à falta de interesse e concentração nas aulas, quando não aplicados de forma correta ou até quando utilizadas de forma desenfreada.

No Quadro 3, foi possível observar diminuição da porcentagem de acertos do grupo experimental em duas questões (segunda e terceira questões). Além disso, o fato de terem que ministrar muito conteúdo, onde os docentes necessitam trabalhá-los de forma minuciosa com os discentes, acaba causando atrasos em cronogramas escolares.

Outro ponto observado no Quadro 3 é que, de todos os questionários aplicados, este foi o que apresentou menor quantidade de acertos tanto no GC e quanto no GE. Pode-se destacar a dificuldade dos alunos no conteúdo sobre “Balanceamento de equações”. Para Dionízio e colaboradores (2019), os alunos se veem tentados a memorizar fórmulas, nomes e cálculos, o que acaba não levando a uma aprendizagem significativa e desconecta a química da vida cotidiana.

QUESTÕES	GC	GE
1) Qual o coeficiente da água quando a equação está balanceada?	72%	77%
2) Qual o coeficiente da amônia (NH <sub>3</sub> ) quando a equação está balanceada?	19%	16%
3) Assinale a alternativa que representa corretamente o balanceamento da equação.	61%	57%
4) Analisando as afirmações a seguir, responda: o que deve ser feito para balancear a equação (N <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> --> NH <sub>3</sub> )?	58%	61%
5) Analisando as afirmações a seguir, responda: o que deve ser feito para balancear a equação (C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> + O <sub>2</sub> --> CO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O)?	29%	32%

QUADRO 3 – Porcentagem de acertos para o 6º questionário (grupo de controle/GC) e o 7º questionário (grupo experimental/GE).

Fonte: Elaborado pelas autoras (2023).

Um ponto importante a se destacar encontra-se no gráfico 1, onde aponta que % dos alunos da turma de Química Geral e Analítica da UFVJM do campus de Unaí, pertencem ao curso de medicina veterinária. Segundo o Conselho Federal de Medicina Veterinária (CFMV), o Brasil possui cerca 536 cursos voltados para esta área e a entrada indiscriminada de pessoas no curso pode estar associado as dificuldades apresentadas em questões voltadas para parte de exatas (O GLOBO, 2023). A associação errônea feita por parte dos discentes de que o curso é voltado somente para área da saúde e que não possui em sua grade matérias com contas e fórmulas, mostra o despreparo dos alunos em relação ao conhecimento da grade de matérias disponibilizadas pelo curso.

Para Pricinote e colaboradores (2020), quando as necessidades e os interesses dos alunos são considerados no plano de ensino, o aprendizado possui experiências positivas. Portanto, o processo de aprendizagem não deve ser usado apenas como uma informação de transferência de conhecimento, pois a memorização de conteúdo não é vista como uma forma eficiente de aprendizado.

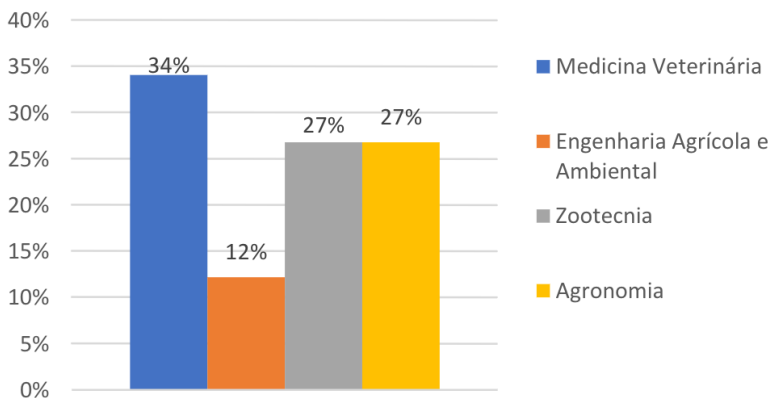


Gráfico 1 – Questão: Qual o seu curso no ICA/UFVJM?

Fonte: Elaborado pelas autoras (2023).

Segundo pesquisa realizada por Meirelles, no ano de 2022, o Brasil possuía cerca de 447 milhões de dispositivos digitais em uso, sendo eles computadores, notebooks, tablets e smartphones. Sendo assim, cada habitante possui cerca de 2 dispositivos digitais. Essa alta no número de tecnologias no cotidiano da população, pode ser um dos motivos pelos quais temos uma maior aceitação do simulador virtual PhET nesta pesquisa (gráfico 2), onde quando questionado sobre a eficiência do simulador virtual PhET durante o semestre, 75% dos discentes responderam que “Sim” e “Sim, sempre”. Estudos realizados por Amaral e Pereira (2022) demonstraram eficácia na utilização do simulador virtual PhET, além de aumentar o nível de satisfação dos alunos em sala de aula.



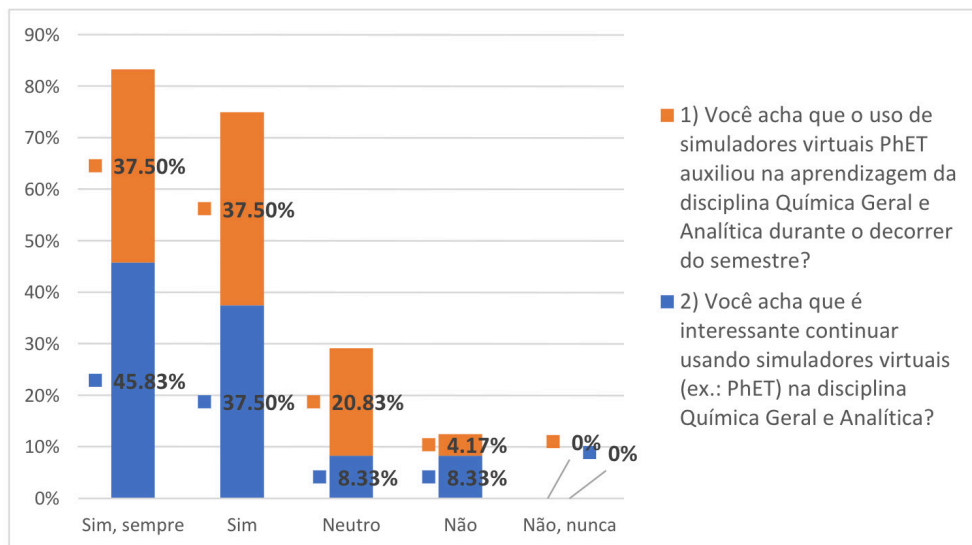


GRÁFICO 2 – Respostas obtidas para o 10º questionário (nível de satisfação com o uso do *software* PhET).

Fonte: Elaborado pelas autoras (2023).

## 4 | CONCLUSÕES

Com este estudo foi possível concluir que a tecnologia, devido estar inserida na vida da população, é de fácil acesso e manuseio por grande parte da juventude. Portanto, é um ótimo recurso para auxiliar em aulas complexas, para que a didática das aulas seja produtiva.

Entretanto, é preciso observar que mesmo com tecnologias ao dispor dos discentes, eles ainda assim vão possuir dificuldades e muitas vezes, pela facilidade que esse sistema oferece, muitos alunos acabam ficando acomodados e não estudam o suficiente para conseguirem boa aprendizagem. Assim, deve-se avaliar quando e como essas TICs vão ser utilizadas em sala de aula.

Outro ponto importante, que deve ser destacado, é que deve ser realizada a capacitação de professores com as tecnologias, mostrando sempre as tecnologias disponíveis no momento e como utilizá-las. Porém, não devemos esquecer que as TICs são recursos auxiliares em sala de aula e não deve ser substituído pelas idas aos laboratórios e aos conteúdos ministrados em sala.

## AGRADECIMENTOS

À Pró-Reitoria de Graduação (Prograd) da UFVJM pela concessão de bolsa através do Programa de Apoio ao Ensino de Graduação (Proae).

## REFERÊNCIAS

- AMARAL, K. A. O.; PEREIRA, M. S. C. Utilização de Simulações Interativas PhET no Ensino de Química em Nível Superior. In: AZEVEDO, É. M. (org.). Ensino de química: aprendizagem significativa teórica e prática 2. Ponta Grossa/PR: Atena, 2022. p. 20-31.
- AMARAL, L. do. Trabalhos Práticos de Química. 12 ed. Editora: Nobel, 1996.
- COSTA, M. T.; TAVARES, T. T. O uso de simuladores de internet para o ensino de Química. Revista Mediação, n. 9, p. 50–57, 2019.
- DIONÍZIO, T. P.; SILVA, F. P.; DIONÍZIO, D. P.; CARVALHO, D. M. O Uso de Tecnologias da Informação e Comunicação como Ferramenta Educacional Aliada ao Ensino de Química. EaD em Foco. v. 9, n.1, 2019.
- FERREIRA, T. V. Investigação sobre o uso dos dispositivos móveis por professores de Química nas escolas públicas de Foz do Iguaçu (PR): realidades e desafios. 2016. Trabalho de conclusão de curso (Graduação em Ciências da Natureza – Biologia, Física e Química) – Universidade Federal da Integração Latino-Americana, Foz do Iguaçu, 2016.
- MELO, E. S. do N.; MELO, J. R. F. de. Softwares de simulação no ensino de química: uma representação social na prática docente. ETD-Educação Temática Digital, v. 7, n. 1, p. 51-63, 2005.
- PRICINOTE, S. C. M. N.; GOMES, A. L. S.; MONTEIRO, F. A.; SILVA, B. L. W.; SOUZA JUNIOR, R. E.; FERREIRA, D. M.; ROBERTI, M. R. F.; FERNANDES, M. R. Percepção discente sobre o ambiente educacional da disciplina de semiologia médica. Revista Brasileira de Educação Médica, v. 44, 2020.
- RODRIGUES, C. R.; DINIZ, J. M.; ALBUQUERQUE, M. G.; SANTOS, N. P. dos; ALENCASTRO, R. B. de; LIMA, D.; CABRALA, L. M.; SANTOS, T. C.; SANTOS, D. O.; CASTRO, H. C. Ambiente virtual: ainda uma proposta para o ensino. Ciências & Cognição, v.13, n. 2, 2008.
- RODRIGUES, G.C.; NASCIMENTO, E.Q. do. Sequências didáticas como apoio ao ensino de densidade, polaridade e pH por meio dos simuladores virtuais PhET. Revista de Educação, Ciências e Matemática. v.10, n.1, p. 188-197, 2020.
- ROSITO, B. A. O ensino de ciências e a experimentação. In: MORAES, R. (ed.). Construtivismo e ensino de ciências: reflexões epistemológicas e metodológicas. 2 ed. Porto Alegre: EDIPUCRS. 2003.
- SANTOS, J. B. Jr; BENEDETTI FILHO, E.; CAVAGIS, A. D. M.; ANUNCIAÇÃO, E. A. Um estudo comparativo entre a atividade experimental e a simulação por computador na aprendizagem de eletroquímica. Revista Electrónica de Enseñanza de las Ciencias, v. 15, n. 2, p. 312-330, 2016.
- SOUZA, T. G.; FERREIRA, R. Q. Considerações Gerais sobre o Uso do Ambiente Virtual de Aprendizagem no Ensino de Química Analítica. Revista Virtual de Química, v. 8, n. 3, p. 992-1003, 2016.

# INTEGRANDO SIMULAÇÕES INTERATIVAS PhET NO ENSINO DE QUÍMICA EM NÍVEL SUPERIOR

*Data de aceite: 01/08/2023*

### **Karina Akie Onoue Amaral**

Estudante do Instituto de Ciências  
Agrárias da Universidade Federal dos  
Vales do Jequitinhonha e Mucuri (ICA –  
UFVJM)  
<http://lattes.cnpq.br/5390107341052295>

### **Mírian da Silva Costa Pereira**

Professora do ICA – UFMG - Orientadora

algumas questões, foi evidente a maior receptividade dos alunos em relação aos conteúdos e significativa melhoria na compreensão e acurácia das respostas ao utilizar as simulações.

**PALAVRAS-CHAVE:** Simuladores virtuais; Graduação; Ensino Superior; PhET.

## 1 | INTRODUÇÃO

**RESUMO:** O ensino de Química Geral e Analítica apresenta desafios relacionados à complexidade dos conceitos, à falta de aplicação prática e à demanda por habilidades analíticas e de resolução de problemas. Abordagens tradicionais tendem a ser passivas, com pouco engajamento dos alunos e falta de contextualização dos conceitos químicos com situações reais. O objetivo deste estudo é avaliar a eficácia do software PhET como ferramenta no ensino e aprendizagem de Química Geral e Analítica (QGA) no Instituto de Ciências Agrárias (ICA) da Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri (UFVJM). A princípio foram aplicados 6 questionários referentes à disciplina Química Geral e Analítica e, apesar do aumento no número de respostas incorretas em

O ensino da matéria de Química Geral e Analítica apresenta uma série de desafios e dificuldades tanto para os professores quanto para os alunos. A complexidade dos conceitos, a necessidade de aplicação prática e a demanda por habilidades analíticas e de resolução de problemas são alguns dos fatores que contribuem para essas dificuldades (FERREIRA; DEL PINO, 2009; MORTIMER, 1996; ROQUE; SILVA, 2008).

As abordagens tradicionais de ensino de Química tendem a enfatizar a transmissão passiva de conhecimento, onde o professor é o detentor e o aluno é um mero receptor. Esse modelo de ensino pode levar à falta de engajamento

dos alunos, tornando o processo de aprendizagem monótono e desinteressante. Os alunos têm menos oportunidades de desenvolver habilidades de pensamento crítico, resolução de problemas e aplicação prática dos conceitos. Além disso, as metodologias convencionais frequentemente não conseguem contextualizar os conceitos de Química e relacioná-los com situações reais do cotidiano dos alunos. Isso pode levar à falta de compreensão e à percepção de que a Química é uma disciplina abstrata e desconectada da vida real. A falta de relevância pode diminuir a motivação dos alunos para aprender e dificultar a assimilação dos conceitos (DIONÍZIO *et al.*, 2019; MELO; MELO, 2005; ATAIDE; SILVA, 2011).

Outro ponto, é que a matéria de Química é uma disciplina experimental e requer o desenvolvimento de habilidades práticas, como manipulação de equipamentos, análise de dados e interpretação de resultados. A falta de experimentação prática pode comprometer a compreensão dos conceitos e limitar a capacidade dos alunos de aplicar a Química em situações reais (AMARAL, 1996; DIONÍZIO *et al.*, 2019; MELO; MELO, 2005; JACOB, 2001).

A inserção de simuladores virtuais no ensino tradicional de Química Geral e Analítica tem se mostrado uma estratégia eficaz para aprimorar a aprendizagem dos alunos nessa disciplina. Os simuladores são recursos interativos que permitem aos estudantes explorar conceitos químicos, realizar experimentos virtuais e observar os resultados em tempo real (LEITE *et al.*, 2014).

Uma das principais vantagens da inserção de recursos virtuais é a possibilidade de visualização e compreensão dos conceitos químicos de forma mais concreta e acessível. Por meio dessas ferramentas, os alunos podem observar fenômenos químicos, como reações químicas, interações moleculares e mudanças de estado, de maneira visual e interativa. Isso auxilia na assimilação dos conceitos, tornando-os mais tangíveis e facilitando a compreensão dos processos químicos que ocorrem no nível microscópico (BEEK; LOUTERS, 1991; TASKIN; BERNHOLT, 2014; LEITE *et al.*, 2014; JACOB, 2001).

Além da visualização, os simuladores virtuais permitem a experimentação e exploração de diferentes cenários químicos. Os alunos têm a oportunidade de manipular variáveis, testar diferentes condições e observar os resultados em tempo real. Dessa forma, eles podem realizar experimentos virtuais de forma segura, repetir procedimentos quantas vezes desejarem e analisar os efeitos das mudanças realizadas. Essa abordagem experimental auxilia no desenvolvimento de habilidades práticas, como a formulação de hipóteses, a coleta e a interpretação de dados, além de incentivar o pensamento crítico e a resolução de problemas (COSTA *et al.*, 2021).

O objetivo deste trabalho foi analisar a relevância e a eficácia dos recursos virtuais imersivos no ensino e aprendizagem da disciplina de Química Geral e Analítica, visando reduzir a taxa de reprovação e avaliar a aceitação por parte dos alunos.

## 2 | METODOLOGIA/MATERIAL E MÉTODOS

A presente pesquisa foi conduzida no campus de Unaí/MG da UFVJM, englobando uma turma com os seguintes cursos de graduação em Ciências Agrárias: Agronomia, Engenharia Agrícola e Ambiental, Medicina Veterinária e Zootecnia. Foram administrados 6 questionários ao longo de 5 meses durante o final de 2022 e início de 2023. Alguns dos questionários foram aplicados presencialmente, enquanto outros foram realizados de forma on-line utilizando a plataforma Google Formulários. Todos os questionários foram respondidos pelos alunos com o auxílio do simulador virtual *PhET* (*Physics Education Technology*).

O questionário “zero” ou também chamado de “Introdutório”, aborda questões relacionadas às experiências prévias dos alunos com simuladores, bem como perguntas sobre as dificuldades encontradas no conteúdo da disciplina. Quatro questionários abordavam os seguintes temas: “construção de um átomo, moléculas, isótopos e massa atômica”, “Concentração e Molaridade”, “Balanceamento das equações químicas” e “Escala de pH e soluções ácido-base”. Esses questionários eram compostos por questões objetivas e subjetivas.

O último questionário tinha como objetivo avaliar o nível de satisfação dos discentes com o uso do simulador virtual durante as aulas. O questionário consistiu em sete questões objetivas, seguindo a Escala Likert (1932). Essa escala envolve a formulação de um conjunto de afirmações ou questões relacionadas a um tema específico, nas quais os respondentes expressam seu grau de concordância, geralmente utilizando uma escala de 5 ou 7 pontos. Para o terceiro questionário, as respostas esperadas foram apresentadas em uma escala de cinco pontos, variando de “sim, sempre” a “não, nunca”, ou de “muito ruim” a “muito bom”, ou ainda de “discordo totalmente” a “concordo totalmente”.

Foi atribuída uma nota aos alunos que responderam e demonstraram dedicação ao realizar o questionário, independentemente de acertarem ou errarem as questões. Essa abordagem foi adotada como forma de incentivar os alunos.

## 3 | ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Inicialmente procedeu-se à análise das seis questões apresentadas no primeiro questionário com o tema “Átomo, Isótopo e Massa Atômica”. Todas as questões foram acompanhadas por uma imagem específica gerada através do software PhET. Segundo o Quadro 1, as três primeiras questões obtiveram 100% de acertos, enquanto a questão número 5 houve 84% de acertos. De acordo com Rezende (2016), a dificuldade em compreender os tópicos relacionados à química reside na limitação de assimilar conceitos intangíveis e imperceptíveis. Isso resultou em falta de compreensão por parte dos alunos, o que levou aos erros encontrados.

A questão 4 não foi incluída no Quadro 1, uma vez que é uma questão subjetiva que solicita aos alunos que expressem as ideias utilizadas para selecionar a resposta à questão número 3. Todos os alunos que responderam à questão acertaram, porém, as respostas de dois alunos se destacaram. O primeiro aluno disse que “A massa do átomo é 7, pois ele contém 3 prótons e 4 nêutrons, e a massa de um átomo é dada pela soma dos mesmos totalizando massa 7”. Já o segundo aluno apresentou a seguinte resposta “Utilizei o simulador virtual e a tabela periódica para confirmar”. Segundo Garcia (2013), as pessoas estão cada vez mais dependentes da tecnologia, porém mesmo com toda essa facilidade ainda existe desigualdade social nesse âmbito o que acaba dificultando o aprendizado de alguns discentes.

QUESTÕES	ERROS	ACERTOS
1) Construa um átomo com os seguintes componentes	0%	100%
2) Circule na tabela periódica o elemento construído	0%	100%
3) A massa desse átomo é?	0%	100%
5) Qual é a carga do átomo?	19%	84%

Quadro 1 – Porcentagem de erros e acertos para o 1º questionário

Fonte: Elaborado pelas autoras (2023).

A incorporação das inovações tecnológicas só tem sentido se contribuir para a melhoria da qualidade de ensino, conforme destacado por Rodrigues e Nascimento (2020). A simples presença de novas tecnologias na escola não é, por si só, garantia de maior qualidade na educação, pois a aparente modernidade pode mascarar um ensino tradicional baseado na recepção e na memorização de informações (MAINART; SANTOS, 2010). Essa dificuldade no aprendizado de Química pode estar associada à incapacidade dos alunos de assimilar conteúdos mais complexos, resultando em uma resistência real ao aprendizado desses materiais.

Na Figura 1, é possível observar que cerca de 93% dos alunos responderam que “Sim” ou “Sim, sempre” quando foram questionados se o simulador realmente auxiliou no aprendizado. Porém, cerca de 2,3% foram existentes quanto a inserção de tecnologias em sala de aula. Segundo Costa e Tavares (2019), os softwares possuem um potencial de aprimorar o ensino de química, proporcionando aos professores uma forma mais fácil de demonstrar conteúdos que normalmente seriam abordados em laboratório.

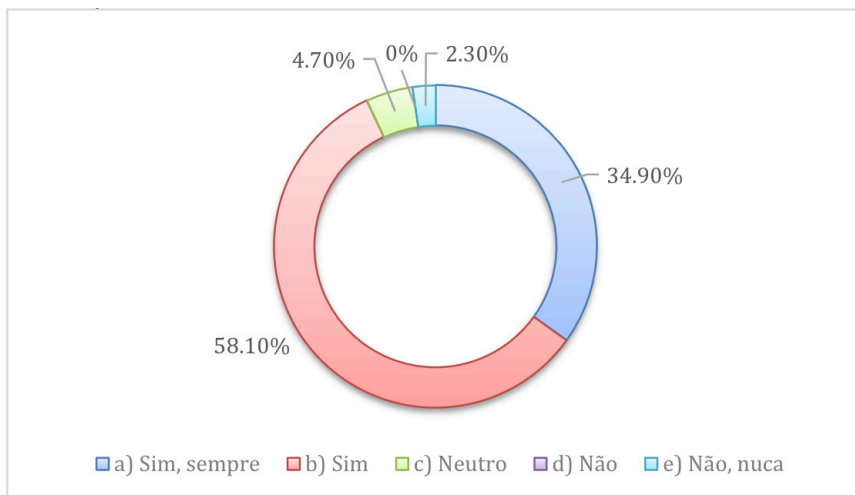


Figura 1 - Você acha que o uso de simuladores virtuais PhET auxiliou na aprendizagem da disciplina Química Geral e Analítica durante o decorrer do semestre?

Fonte: Elaborado pelas autoras (2023).

No entanto, existem vários motivos pelos quais alguns alunos resistem a utilizar simuladores virtuais nas aulas de química. Isso inclui a preferência por métodos tradicionais de ensino e a falta de experiência ou familiaridade com a tecnologia. Conforme apontado por Mion (2015), a incorporação de tecnologias pode ser benéfica para a aprendizagem dos alunos. No entanto, as instituições de ensino nem sempre capacitam professores e alunos para o ambiente digital, deixando a decisão de utilizar ou não as tecnologias em sala de aula a critério de cada professor.

O questionário “zero” tinha como intuito coletar informações básicas dos alunos, como por exemplo o curso o qual está matriculado, se alguma vez já utilizou algum simulador virtual e se acha que ele irá auxiliar na aprendizagem da disciplina de química geral e analítica. Na Figura 2, é possível observar que cerca de 50% dos alunos responderam que “sim, sempre” e “sim”, quando foram perguntados se apresentaram alguma dificuldade na disciplina de Química Geral e analítica durante o ensino médio.

De acordo com Amorim, Paixão e Silva (2017), é comum que muitos alunos enfrentem dificuldades na aprendizagem dos conteúdos relacionados à química. Isso indica a necessidade de diversificar as atividades desenvolvidas com os alunos, a fim de melhorar o processo de aprendizagem. Essa constatação também foi confirmada por estudos realizados por Sanguinette e colaboradores (2021). Além disso, Rezende (2016) destaca que uma das barreiras para a compreensão dos temas relacionados à química é a dificuldade em assimilar algo que não pode ser visualizado ou tocado.

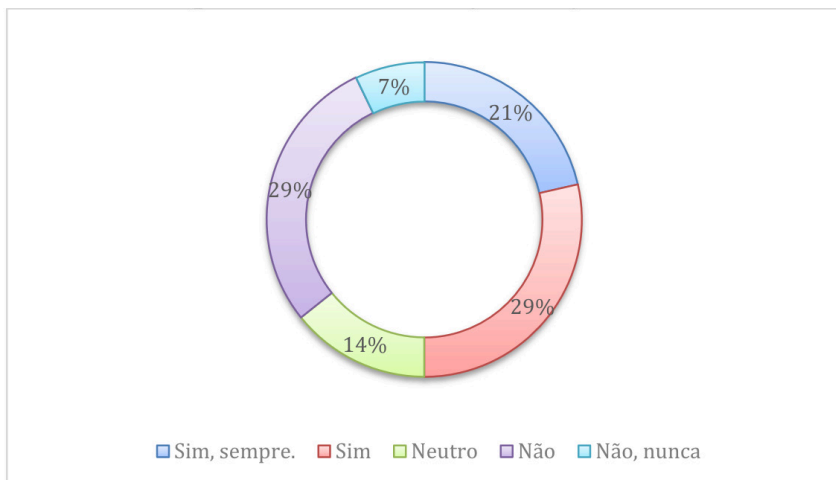


Figura 2 - Você teve alguma dificuldade na disciplina de química durante o Ensino Médio?

Fonte: Elaborado pelas autoras (2023).

De acordo com o Quadro 2 é possível observar que cerca de 6 questões obtiveram maior porcentagem de acertos que de erros e, em 5 questões, o índice de erros foi maior que o de acertos. O emprego da tecnologia na educação continua sendo um desafio, exigindo um ensino participativo e adaptado que mantenha a proximidade entre professor e aluno, mesmo em um ambiente virtual (MORAN; MASETTO; BEHRENS, 2013). Portanto, mesmo com toda essa aceitação dos alunos mostrado na Figura 1, é essencial avaliar em que ocasiões deve ser feito o uso dessas tecnologias, visto que é necessário o auxílio de um docente capacitado.

QUESTÕES	ACERTOS	ERROS
1) Descreva e explique o que ocorre com a solução ao colocar indiscriminadamente cloreto de níquel II ( $\text{NiCl}_2$ ) a um volume fixo de solução.	30%	70%
2) Adicione cuidadosamente cloreto de níquel II ( $\text{NiCl}_2$ ) em 400 ml de solução até atingir a concentração de 1 mol/L. Explique o que acontece com a concentração ao adicionar mais 200 ml de água.	30%	70%
3) Adicione cuidadosamente cromato de potássio ( $\text{K}_2\text{CrO}_4$ ) em 500 ml de solução até atingir a concentração de 1 mol/L. Verifique o que acontece com a concentração ao retirar 200 ml de água e explique detalhadamente.	90%	10%
4) Qual/quais ação/ações irá/irão alterar a quantidade de mols do soluto ( $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ ) no recipiente? (1) Adicionar água; (2) Evaporar água; (3) Drenar a solução.	0%	100%
5) O que ocorre com a concentração molar da solução quando aumentamos a quantidade de soluto?	100%	0%
6) Qual o valor da concentração molar (ou molaridade) desta solução?	90%	10%



I) Analisando as afirmações a seguir, responda: o que deve ser feito para balancear a equação ( $N_2 + H_2 \rightarrow NH_3$ )?	75%	25%
II) Qual o coeficiente da amônia ( $NH_3$ ) quando a equação está balanceada?	0%	100%
III) Assinale a alternativa que representa corretamente o balanceamento da equação:	62,5%	37,5%
IV) Analisando as afirmações a seguir, responda: o que deve ser feito para balancear a equação ( $C_2H_2 + O_2 \rightarrow CO_2 + H_2O$ ) ?	25%	75%
V) Qual o coeficiente da água quando a equação está balanceada?	75%	25%

Quadro – Porcentagem de erros e acertos para os questionários 2 (questões de 1 a 6) e 3 (questões de I a V).

Fonte: Elaborado pelas autoras (2023).

Os simuladores permitem que os alunos explorem os conteúdos de forma autônoma, ajustando os experimentos de acordo com suas necessidades e interesses. Essa abordagem personalizada aumenta a motivação e o envolvimento dos estudantes, tornando a experiência de aprendizagem mais relevante. A pesquisa ressaltou a importância dos softwares virtuais, como as simulações PhET, que integram recursos eficazes, como hipertextos e animações, para promover a produção de conhecimento em Química de maneira complexa e adequada ao ensino superior.

#### 4 | CONCLUSÃO/CONSIDERAÇÕES FINAIS

Esta pesquisa evidencia que a utilização de simuladores virtuais em sala de aula apresenta resultados positivos. Além de despertar o interesse dos alunos, esses simuladores são úteis para auxiliar nas aulas, aproximando a química do cotidiano dos estudantes. Especificamente, o uso do software PhET demonstrou bom desenvolvimento dos alunos, permitindo que eles demonstrem o conhecimento adquirido em sala de aula. Essa contribuição propicia aperfeiçoar a experiência disciplinar, fomentando uma aprendizagem espontânea e gratificante.

Além disso, a utilização dessas ferramentas reduz a necessidade de materiais e reagentes químicos, resultando em diminuição de custos e riscos associados a experimentos em laboratórios convencionais. Os simuladores virtuais oferecem a oportunidade de realizar experimentos que seriam impraticáveis ou perigosos no contexto físico, como a simulação de reações químicas complexas ou a observação de fenômenos em escala molecular. Isso amplia as possibilidades de experimentação, enriquecendo o processo de aprendizagem.

As abordagens tradicionais, que se concentram no professor, costumam ter pouca interação e colaboração entre os alunos. Essa falta de interação pode restringir as oportunidades dos alunos de discutir ideias, fazer perguntas, compartilhar conhecimento e

trabalhar em equipe. Com a implementação dos simuladores virtuais, houve uma facilitação no processo de compreensão e assimilação dos conteúdos ministrados na disciplina de Química Geral e Analítica, apesar de alguns estudantes terem enfrentado obstáculos. Entretanto, é fundamental realizar uma avaliação criteriosa do momento e da forma de utilização desses simuladores, uma vez que a mediação do professor se faz necessária.

Apesar do potencial auxiliar das tecnologias no processo educacional, é imprescindível atribuir e capacitar os docentes para uma utilização adequada desses recursos. As tecnologias, por si só, não asseguram melhorias no contexto das atividades de ensino, uma vez que é necessário que os estudantes tenham acesso a conteúdos de qualidade durante as aulas, além de utilizar os simuladores como ferramentas para alcançar os objetivos de aprendizagem desejados.

## AGRADECIMENTOS

À Pró-Reitoria de Graduação (Prograd) da UFVJM pela concessão de bolsa através do Programa de Apoio ao Ensino de Graduação (Proae).

## REFERÊNCIAS

AMARAL, L. do. *Trabalhos Práticos de Química*. 12 ed. Editora: Nobel, 1996.

AMORIM, T. B.; PAIXÃO, M. de F. M.; SILVA, A. G. C. da. A Importância da Monitoria para o Aprendizado de Química. *Revista de Ensino de Engenharia*, v. 36, n. 2, p. 27-34, 2017.

ATAIDE, M. C. E. S.; SILVA, B. V. da C. As metodologias de ensino de ciências: contribuições da experimentação e da história e filosofia da ciência. *HOLOS*, v. 4, p. 171-181, 2011.

BEEK, K. V.; LOUTERS, L. Chemical language skills: investigating the deficit. *Journal of Chemical Education*, v. 68, n. 5, p. 389-392, 1991.

COSTA, M. T.; TAVARES, T. T. O uso de simuladores de internet para o ensino de Química. *Revista Mediação*, n. 9, p. 50–57, 2019.

DIONÍZIO, T. P.; SILVA, F. P.; DIONÍZIO, D. P.; CARVALHO, D. M. O Uso de Tecnologias da Informação e Comunicação como Ferramenta Educacional Aliada ao Ensino de Química. *EaD em Foco*. v. 9, n.1, 2019.

FERREIRA, M.; DEL PINO, J. C. Estratégias para o ensino de química orgânica no nível médio: uma proposta curricular. *Acta Scientiae*, v. 11, n.1, p. 101-118, 2009.

JACOB, C. Interdependent operations in chemical language and practice. *HYLE - International Journal for Philosophy of Chemistry*, v. 7, n. 1, p. 31-50, 2001.

LEITE, L. S. (coord.); POCHO, C. L.; AGUIAR, M. M.; SAMPAIO, M. N. *Tecnologia Educacional: descubra suas possibilidades na sala de aula*. 8. ed. Petrópolis, RJ: Vozes, 2014.

LIKERT, R. A technique for the measurement of attitudes. *Archives of Psychology*. v. 22, n. 140, p. 44-53, 1932.

MAINART, D. A.; SANTOS, C. M. A importância da tecnologia no processo ensino-aprendizagem. In: CONGRESSO VIRTUAL BRASILEIRO DE ADMINISTRAÇÃO, 7, 2010. *Anais [...]*. 2010.

MELO, E. da S. do N.; MELO, J. R. F. de. Softwares de simulação no ensino de química: uma representação social na prática docente. *ETD-Educação Temática Digital*, v. 7, n. 1, p. 51-63, 2005.

MION, M. O uso dos Softwares educacionais no Ensino de ciências. 2015. Trabalho de conclusão de curso (Especialização em Mídias na Educação) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2015.

MORAN, J. M.; MASETTO, M. T.; BEHRENS, M. A. *Novas tecnologias e mediação pedagógica*. 21. ed. Campinas, SP: Papirus, 2013.

MORTIMER, E. F. O significado das fórmulas químicas. *Química nova na escola*, v. 3, p. 19-21, 1996.

REZENDE, D. de B. Estudo investiga dificuldades de compreensão no ensino de química [Depoimento a Victória F. Del Pintor]. *AUN - Agência Universitária de Notícias* [S.l: s.n.], 2016.

RODRIGUES, G. C.; NASCIMENTO, E. Q. do. Sequências didáticas como apoio ao ensino de densidade, polaridade e pH por meio dos simuladores virtuais PhET. *Revista de Educação, Ciências e Matemática*. v.10, n.1, p. 188-197, 2020.

ROQUE, N. F.; SILVA, J. L. P. B. A linguagem química e o ensino da química orgânica. *Química nova*, v. 31, p. 921-923, 2008.

SANGUINETTE, N. C. A.; BOTELHO, L. B.; FREITAS, O. P.; DEL'NERO, J.; PEREIRA, M. S. C. Tutoria universitária no ensino de Química geral e analítica. *Revista Debates em Ensino de Química*, v. 7, n. 1, p. 151–165, 2021.

TASKIN, V.; BERNHOLT, S. Students' understanding of chemical formulae: A review of empirical research. *International Journal of Science Education*, v. 36, n. 1, p. 157-185, 2014.

# AVALIAÇÃO DO USO DE SIMULADORES PhET EM AULAS DE QUÍMICA

*Data de aceite: 01/08/2023*

**Karina Akie Onoue Amaral**

Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri, Unaí, Brasil

**Mírian da Silva Costa Pereira**

Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri, Unaí, Brasil

**RESUMO:** A pandemia gerada pela COVID-19 desconstruiu o ensino tradicional, compelindo os professores e alunos a se adaptarem a uma nova realidade. Nesta pesquisa analisou-se a eficácia do uso de simuladores virtuais PhET em cursos de graduação da UFVJM. A princípio foram aplicados 3 questionários referentes à disciplina Química Geral e Analítica e observou-se maior aceitabilidade dos alunos pelos conteúdos e melhora significativa na compreensão e acerto de questões ao utilizar os simuladores.

**PALAVRAS-CHAVE:** Ensino Superior; PhET; Simuladores Virtuais.

## INTRODUÇÃO

O método tradicional ensino ainda é muito aplicado em sala de aula, ele acaba privilegiando a teoria, na qual o professor

é quem passa a informação e o aluno somente o recebe, ou seja, a memorização de nomes e cálculos, por exemplo, acaba fazendo parte dos estudos dos discentes e os limitando e provocando ainda mais o desinteresse pela matéria (Ataide e Silva, 2011).

Para Melo (2008), por conta da dificuldade dos discentes em aprender matérias que necessitam de memorização, são necessárias utilizações de atividades para que o aluno consiga ter um maior entendimento. Atividades em laboratório, por exemplo, levam ao aluno a ter uma maior compressão da teoria que já lhe foi passada e fazendo com que ele relacione com atividades do seu cotidiano.

A pandemia de COVID-19 no ano de 2020, fez com que o mundo precisasse se adaptar ao novo estilo de vida, abrindo portas para as tecnologias nas aulas, como o uso de plataformas de vídeo, provas e atividades sendo aplicadas por meio de aplicativos específicos. Com isso, além do uso do método tradicional de ensino, esse afastamento do aluno com a sala de aula,

acabou gerando um maior desinteresse e dificuldade no aprendizado de matérias que não estão no cotidiano dos alunos, como a matéria de Química.

O uso de simuladores virtuais, como o PhET (*Physics Education Technology*), foi uma alternativa encontrada pelos docentes para auxiliar na matéria de Química. Para Santos (2016), as Tecnologias de Informação e Comunicação (TICs) são importantes, pois estão no cotidiano da população e o seu uso traz uma rapidez no acesso a informação e, consequentemente, uma maior interação entre as pessoas.

Por mais atraente que os simuladores virtuais possam ser, deve-se ter cuidado ao utilizá-lo, pois ele requer professores capacitados para que possa fazer um uso adequado do instrumento, utilizando-o para transmissão de conteúdos teóricos, dados em sala de aula, e trazer uma aproximação do discente com a matéria (Maldaner, 2008).

Nunca devemos substituir o conteúdo teórico dado em sala de aula pelo uso de simuladores virtuais, pois a aprendizagem é composta por três pilares, que são eles: aplicação de conteúdos teóricos, realização de atividades e por último realização de práticas para melhor fixação (Martínez e Parrilla, 1994). Sem esses pilares tornamos o ensino ainda mais dificultoso.

Devido ao interesse dos docentes em introduzir os simuladores virtuais em sala de aula para tornar o ensino mais prazeroso e atraente para os alunos, estão sendo feito diversos estudos sobre esse assunto. Neles eles buscam entender os desafios dos professores com as plataformas e se elas realmente despertam o interesse e facilitam o aprendizado dos discentes pela matéria.

Assim, esse trabalho teve como objetivo analisar a importância e a eficiência de simuladores virtuais no ensino e aprendizagem da disciplina Química Geral e Analítica, com finalidade de diminuir o número de reprovações e ver sua aceitabilidade pelos alunos.

## MATERIAL E MÉTODOS

A pesquisa foi realizada no campus de Unaí/MG na Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri (UFVJM), em duas turmas da disciplina de Química Geral e Analítica dos cursos de graduação em Ciências Agrárias. Foram aplicados 3 (três) questionários contendo questões objetivas em cada turma. O 1º questionário, chamado de “Questionário Introdutório”, apresenta questões relacionadas a experiências anteriores dos alunos com simuladores e perguntas sobre as dificuldades com o conteúdo da disciplina. Antes de responderem os próximos questionários foi feita a utilização do simulador PhET em sala de aula pela professora regente para que os alunos pudessem manifestar suas dúvidas sobre o uso. A seguir, o 2º e 3º questionários tinham como tema “Átomo, isótopos e massa atômica”, onde as perguntas e respostas de ambos os questionários eram iguais. Primeiramente era aplicado o questionário sem o uso de simulador virtual (grupo controle/GC) e o outro os alunos deveriam usar o simulador (grupo experimental/GE).

O 1º questionário foi respondido por 40 alunos, o 2º foi respondido por 57 alunos e para o último foram obtidas 32 respostas.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Inicialmente foi feita a análise da afeição do discente com a matéria de Química através do 1º questionário, onde foram feitas perguntas sobre as dificuldades e o porquê dos alunos estudarem a disciplina, por exemplo. Além disso, houve perguntas relacionados ao uso de simulador virtual.

Como pode ser observado na Tabela 1, quando os alunos foram questionados se apresentavam alguma dificuldade na disciplina de Química, cerca de 51% dos alunos responderam que “sim” e “sim, sempre”. Para Rezende (2016), uma das barreiras para a compreensão de assuntos relacionados à química é a incapacidade de absorver o invisível ou intocável.

Além disso, cerca de 93% dos discentes acreditam que o simulador virtual pode sim ser uma ferramenta que irá ajudar no entendimento da matéria.

Questões	1 <sup>(1)</sup>	2 <sup>(2)</sup>	3 <sup>(3)</sup>	4 <sup>(4)</sup>	5 <sup>(5)</sup>
Você geralmente apresenta alguma dificuldade na disciplina Química Geral e Analítica?	15%	36%	34%	15%	0%
Você já teve alguma experiência com algum simulador virtual durante o ensino médio?	0%	5%	2%	32%	61%
Você acha que o uso de simuladores virtuais (ex.: PhET) pode auxiliar na aprendizagem da disciplina Química Geral e Analítica?	32%	61%	7%	0%	0%
Você vê ligação do que é estudado em Química na sala de aula com o seu dia a dia?	22%	66%	10%	2%	0%

<sup>(1)</sup>Sim, sempre. <sup>(2)</sup>Sim. <sup>(3)</sup>Neutro. <sup>(4)</sup>Não. <sup>(5)</sup>Não, nunca.

Tabela 1. Respostas obtidas para o Questionário Introdutório.

A introdução de tecnologias como um recurso que auxilia professores nas salas de aula, vem sendo usado no Brasil desde 1960 (Moraes, 1997) e segundo o IBGE (Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística), no ano de 2019 foi realizado um estudo onde aponta que 82,7% dos domicílios possuem acesso à internet. O principal equipamento utilizado para acessar seria o telefone móvel com 98,6% e, logo depois, vem os computadores com 46,2%. Essa rápida popularização das tecnologias fez com que os discentes tivessem maior facilidade na hora de manipular essas tecnologias e com isso tivessem maior aceitação na introdução nas aulas.

Com a alta do COVID-19, foi necessário fazer uso da tecnologia, para que não houvesse atrasos no ensino.

A pandemia trouxe consigo o isolamento social, o ensino à distância e o trabalho remoto, os quais terão um impacto duradouro na forma como nos relacionamos, vivemos e percebemos a tecnologia. Essa situação deve resultar em um modelo híbrido que una o presencial e o remoto, visando integrar e potencializar soluções que combinem habilidades humanas com o uso de esquemas e impressão digital (MEIRELLES, 2022).

Essa aceitação para a inserção do simulador virtual no conteúdo da disciplina de Química pode ter sido um fator importante quando comparamos os resultados do 2º e 3º questionários (Tabela 2), onde em todas as questões foi possível ver um aumento no número de acertos. Amaral e Pereira (2022) demonstraram em seus estudos que a utilização do software PhET no ensino superior, na área de química, demonstrou-se eficaz no processo de ensino aprendizagem.

Questões	GC	GE
1) Quantos elétrons são necessários para que o carbono fique uma partícula neutra?	86%	91%
2) Qual átomo possui 7 prótons, 7 nêutrons e 7 elétrons? Qual seria sua massa atômica?	77%	97%
3) O que acontece quando aumentamos o número de nêutrons em um átomo?	70%	84%
4) Qual será o número de massa do carbono se adicionarmos 2 (dois) nêutrons?	61%	97%

Tabela 2. Porcentagem de acertos para os questionários do grupo controle (GC) e do grupo experimental (GE) sobre “Átomo, isótopos e massa atômica”.

Para Moran (2013), as tecnologias quando inseridas na educação trás diversos benefícios, pois elas ajudam no processo de ensinar e aprender. Além disso, ele destaca que as aulas práticas não devem ser substituídas pelo uso de simuladores virtuais e sim ser um complemento dessas aulas.

## CONCLUSÃO

Dessa forma, é possível concluir que há grandes benefícios quando os simuladores virtuais são usados como um recurso didático em sala de aula, sendo ele como um complemento das aulas da disciplina de Química no Ensino Superior.

A fácil acessibilidade dos simuladores virtuais aproxima os estudantes dos temas estudados em sala de aula. Entretanto, o uso dessas tecnologias deve ser acompanhado de bons conteúdos trabalhados em sala de aula para que os alunos possam usar os simuladores com domínio e segurança.

## AGRADECIMENTOS

À Pró-Reitoria de Graduação (Prograd) da UFVJM pela concessão de bolsa através do Programa de Apoio ao Ensino de Graduação (Proae).

## REFERÊNCIAS

AMARAL, K. A. O.; PEREIRA, M. S. C. Utilização de Simulações Interativas PhET no Ensino de Química em Nível Superior. In: AZEVEDO, É. M. (org.). **Ensino de química: aprendizagem significativa teórica e prática 2**. Ponta Grossa/PR: Atena, 2022. p. 20-31.

ATAIDE, M.C.E.S.; SILVA, B.V. da C. As metodologias de ensino de ciências: contribuições da experimentação e da história e filosofia da ciência. **Holos**, [s. L.], v. 4, p. 171–181, 2011. Doi: 10.15628/holos.2011.620.

MARTÍNEZ, H.C.; PARRILLA, P.J.L. La utilización Del ordenador em La realización de experiências de laboratório. **Enseñanza de las Ciencias**, v.12, n. 3, 1994.

MEIRELLES, F. S. **Panorama do Uso de TI no Brasil - 2022**. Disponível em: <<https://portal.fgv.br/artigos/panorama-uso-ti-brasil-2022>>. Acesso em: 22 abr. 2023.

MELO, E.S. do N.; MELO, J. R. F. de. Softwares de simulação no ensino de química: uma representação social na prática docente. **ETD - Educação Temática Digital**, [S. l.], v. 6, n. 2, p. 51–63, 2008. DOI: 10.20396/etd.v6i2.773.

MORAES, M.C. Informática educativa no Brasil: Uma história vivida, algumas lições aprendidas. **Revista Brasileira de Informática na Educação**, 1997. <http://dx.doi.org/10.5753/rbie.1997.1.1.19-44>.

MORAN, J.M. Ensino e aprendizagem inovadores com apoio de tecnologias. In: MORAN, José Manuel; MASETTO, Marcos; BEHRENS, Marilda. **Novas tecnologias e Mediação Pedagógica**. 21. ed. Campinas, SP: Papirus, 2013.

REZENDE, D.B. Estudo investiga dificuldades de compreensão no ensino de química [Depoimento a Victória F. Del Pintor]. AUN - Agência Universitária de Notícias [S.l: s.n.], 2016. DOI: <http://www.usp.br/aun/antigo/exibir?id=7697&ed=1342&f=24>

SANTOS, D.C. dos. Tecnologias da Informação e Comunicação na Prática Pedagógica Docente. 2016. Programa de Pós-Graduação (Alfabetização Científica e Tecnológica) – Ensino do Centro Universitário UNIVATES, Lajeado, 2016.



# NUTRITIONAL CHARACTERIZATION, FUNCTIONAL LIPIDS CONTENTS, ANTIOXIDANT PROPERTIES AND LARVICIDAL ACTIVITY FROM FRUITS, FLOUR AND FLOUR RESIDUE FROM PINK PEPPER (*Schinus terebinthifolius* RADDI)

Data de aceite: 01/08/2023

### **Lisieux de Santana Julião**

Department of Organic Chemistry, Institute of Chemistry, University Federal Rural of Rio de Janeiro  
Seropédica, RJ, Brazil

### **Sabrina Rita da Fonseca Rezende**

Department of Biochemistry, Institute of Chemistry, University Federal Rural of Rio de Janeiro  
Seropédica, RJ, Brazil

### **Tatiana Labre da Silva**

Department of Food Technology, Institute of Technology, University Federal Rural of Rio de Janeiro  
Seropédica, RJ, Brazil

### **Vanessa Sales de Oliveira**

Department of Food Technology, Institute of Technology, University Federal Rural of Rio de Janeiro  
Seropédica, RJ, Brazil

### **Ivanilda Maria Augusta**

Department of Food Technology, Institute of Technology, University Federal Rural of Rio de Janeiro  
Seropédica, RJ, Brazil

### **José Romário de Carvalho**

State Secretariat of Education of the State of Espírito Santo  
Jerônimo Monteiro, ES, Brazil

### **Emerson Guedes Pontes**

Department of Biochemistry, Institute of Chemistry, University Federal Rural of Rio de Janeiro  
Seropédica, RJ, Brazil

### **Tatiana Saldanha**

Department of Food Technology, Institute of Technology, University Federal Rural of Rio de Janeiro  
Seropédica, RJ, Brazil

### **Mário Geraldo de Carvalho**

Department of Organic Chemistry, Institute of Chemistry, University Federal Rural of Rio de Janeiro  
Seropédica, RJ, Brazil

**ABSTRACT:** *Schinus terebinthifolius* known as Pink pepper fruit is used as a condiment and has received expressive attention due to its nutritional attributes and potential use as an antioxidant. In this study extracts of fruits and dried flours were analyzed for chemical, fatty acid, phytosterol and total phenolics composition besides antioxidant activity. Essential oils from fruits collected in Seropédica and Arraial do Cabo and as from flours and total fruit dried were tested for its larvicidal

activity against *Aedes aegypti*. The drying process at 30 °C used for flours promoted a significant increase in proteins, fat, unsaturated fatty acids, and antioxidant capacity of the pink pepper flour. The total phenolics from pink pepper flour were quite lower than that from pink pepper fruits. These results showed that other compounds are contributing to the antioxidant effect of flours. The drying process increase in  $\alpha$ -phellandrene in the essential oil from the residue flour which reflected on its larvicidal activity. In this way, drying is an excellent alternative for the use of co-products from pink pepper, including the residue flour for *Aedes* mosquito control and food products for pink pepper flour.

**KEYWORDS:** *Schinus terebinthifolius* Raddi, pink pepper flour, antioxidant activity, larvicidal activity, essential oil flour.

## 1 | INTRODUCTION

Pink Pepper (*Schinus terebinthifolius* Raddi), Anacardiaceae family, is a popular tree extensively cultivated in Brazil. It is largely found in the Brazilian coast and is distributed from the northeast to the south part of the country (Carvalho et al. 2013). Its fruit is used as a condiment and has received expressive attention due to its nutritional attributes and potential use as an antioxidant, anti-inflammatory, antitumor, and antimicrobial agent (Gomes et al. 2020; Patocka and Diz De Almeida 2017; da Silva et al. 2018).

The fruit essential oil obtained from different places had been analyzed and presented limonene, b-pinene,  $\alpha$ -fenchene,  $\alpha$ -pinene,  $\delta$ -3-carene, among others, as majoritary compounds (Bendaoud et al. 2010; Carvalho et al. 2013). The essential oil from the fruit is used to treat respiratory disorders, mycosis and invasive candidal infections (Bendaoud et al. 2010) and it has insecticidal activity against *Rhizopertha dominica*, *Sitophilus zeamais*, *Anopheles gambiae*, *Anopheles arabiensis*, *Culex quinquefasciatus* and larvicidal activity against *Aedes aegypti* (Bortolucci et al. 2019; Kweka et al. 2011; Pratti et al. 2011). This essential oils with activity against *A. aegypti* presented b-pinene and  $\delta$ -3-carene as major compounds.

*Aedes aegypti* is an anthropophilic mosquito that has a need to feed on a source of human blood, which serves as an important source of protein necessary for the development of its eggs. As a consequence, it becomes an efficient vector in the transmission of arboviruses. In this sense, the search for tools to control this insect becomes fundamental. Control strategies still focus on the use of organophosphates. However, continued use has contributed to the development of resistant animals (Braga and Valle 2007; Melo-Santos et al. 2010; Polson et al. 2011).

Several studies have sought to identify new insecticides of plant origin in order to control the spread of *A. aegypti* and, consequently, to reduce the transmission of arboviroses. In this sense, interfering with the larval stage of this insect and consequently preventing it from reaching adulthood is an important strategy.

Most studies are based on the use of essential oils as an insect control strategy (Dias and Moraes 2014). The application of these phytochemicals in addition to "biosafety"

can be easily obtained and low cost for the control of *Aedes* and other insect pests in poor communities and rural areas.

Considering the importance of naturally occurring compounds in plants, their proper recovery is a substantial task. The composition and consequent antioxidant and larvicidal capacity of natural extracts are highly influenced by the extraction step, which must allow the total extraction of the bioactive compounds without causing any modification of their chemical composition (Andrade et al., 2017; Yang et al. 2017).

This work aims to evaluate the chemical characteristics of the different derivatives obtained from *Schinus terebinthifolius* fruits, their antioxidant properties and larvicidal activity against *A. aegypti*.

## 2 | MATERIAL AND METHODS

### 2.1 Chemicals

Phytosterol standards, including brassicasterol, campesterol, stigmasterol and  $\beta$ -sitosterol were acquired from Sigma-Aldrich (St. Louis, MO, USA). The standards used in the antioxidant activity assays, (( $\pm$ )-6-hydroxy-2,5,7,8-tetramethylchroman-2-carboxylic acid) (Trolox), 2,4,6-tris-2,4,6-tripyridyl-2-triazine (TPTZ), gallic acid, 2, 2-diphenyl-1-picrylhydrazyl (DPPH), were obtained from Alfa Aesar (Ward Hill, MA, USA), and 2, 2'-azinobis (3-ethyl-benzo-thiazolone-6-sulphonate) (ABTS) was obtained from Fluka Chemie (Buchs, Switzerland). A total of 37 saturated, mono- ~~unsaturated~~ and polyunsaturated fatty acids standards (Supelco<sup>TM</sup> FAME Mix 18919, Bellefonte, PA, USA) were used. The purities of the standards ranged from 95% to 99%. Sodium methoxide was purchased from Sigma (St. Louis - MO, USA). Tri-Sill reagent was obtained from Pierce (Rockford, IL, U.S.A.). HPLC grade n-hexane was obtained from Mscience (Darmstadt, Germany), and all other analytical grade solvents were obtained from Vetec (Sigma, São Paulo, Brazil).

### 2.2 Plant Collecting

Fresh Pink Pepper fruits (*Schinus Terebinthifolius* Raddi) were collected at a local farm in Seropédica, Rio de Janeiro, Brazil (latitude 22°45'00.2"S, longitude 43°4'56.5"W), and in Arraial do Cabo, Rio de Janeiro, Brazil (latitude 22° 57' 58" S, 42° 1' 44" W) in February 2016. The plant material from Seropedica was authenticated and a voucher specimen was deposited in the Herbarium of UFRRJ (RBR 15557). The plant from Arraial was identified as the same species.

### 2.3 Samples

#### 2.3.1 Flour and residue flour preparation

For flour samples the fruits from Seropédica were dried in an air circulation oven

(Solab, SP, Brazil) at 30°C for 48 hours. The pink pepper flour was prepared by grounding the dried fruits in an analytical mill (A11 Basic, IKA) and passing through a sieve (mesh 24, TPL, Brazil) to obtain a particle size lower than 710  $\mu\text{m}$ . The residue corresponds to the dried and ground fruits that do not pass through the sieve. The whole fruit dried was also grounded for the oil composition comparison. Subsequently, each type of sample was stored in multilayer laminated aluminum foil bags at room temperature until analyses.

### *2.3.2 Extracts*

To determine the phenolic contents and antioxidant properties, extracts of fresh fruits, flour and pink pepper residue flour were used at a concentration of 10mg/ml in acetone:ethanol: water solution (40:30:30), respectively. The samples were submitted to agitation, for one hour, in the dark. After this, they were filtered according to Swain and Hillis (1959) and Torres (2002). Absorbance data were means by spectrophotometer Model Nova 2000 UV.

### *2.3.3 Essential oils*

Five different samples of Pink pepper essential oil were evaluated: the whole fruit from Seropédica (EOST) and from Arraial do Cabo (EOAC), pink pepper flour (EOFVA), the residue obtained with the flour preparation (EORA) and the total fruit dried and grounded (EOAF).

## **2.4 Chemical constituents**

### *2.4.1 Chemical composition*

The samples were evaluated as fresh, dry fruits and as flour and residue flour. The samples were analyzed for chemical composition (moisture, ash, fat, proteins, fiber) using the AOAC procedures (AOAC, 1995). Crude protein content ( $\text{N} \times 6.25$ ) of samples was estimated by the macro-Kjeldahl method; the crude fat was determined by extracting a known weight of powdered sample with petroleum ether, using a Soxhlet apparatus; the ash content was determined by incineration at 600°C. Total carbohydrates were calculated by the difference: total carbohydrate =  $100 - (\text{g moisture} + \text{g protein} + \text{g fat} + \text{g ash} + \text{g fiber})$ . Total energy was calculated according to the following equations: Energy (Kcal) =  $4 \times (\text{g protein} + \text{g carbohydrate}) + 9 \times (\text{g lipid})$ .

### *2.4.2 Fatty acid composition*

The samples (25 mg) were converted into methyl esters by transesterification according to Huang et al. (2006). The fatty acids were determined using a gas chromatograph (Shimadzu GC 2010, Tokyo, Japan), equipped with a split injector (1:50), flame ionization

detector and a workstation. The chromatographic separation was achieved in a fused silica CP-SIL 88 capillary column 50 m × 0.25 mm i.d., 0.20 µm film thickness (Chrompack, Middelburg, The Netherlands). The chromatographic conditions were: initial temperature 100 °C (5 minute) followed by 5 °C/minute up to 160 °C (zero minute), 8 °C/minute up to 230 °C (12 minute); injector and detector temperatures were 250°C and 280 °C. The equipment used hydrogen as the carrier gas at a flow rate of 1 mL/minute. Retention times of FAME standards were used to identify chromatographic peaks of the samples. The quantification was done by external standardization with a concentration range from 0.05 to 7 mg/mL.

### 2.4.3 *Phytosterol compositions*

Phytosterols were obtained from direct saponification of samples (1g of pink pepper samples, 4 ml of a 50% ethanol solution of KOH and 6 ml of ethanol) at 20°C for 22 h in the dark and the non-saponifiable matter extracts 4 times with hexane, according Saldanha et al. (2006). The samples and standards were derivatized to trimethylsilyl (TMS) ethers according to Menendez-Carreño et al. (2008). The TMS derivates were diluted with 1 mL of hexane, filtered through a 22 µm filter (Millipore, Maryland, MD, USA), and injected into a gas chromatograph (Shimadzu GC 2010, Tokyo, Japan), equipped with a split injector (1:20), a flame ionization detector, and a workstation. The TMS-ether derivates of sterols were separated in a capillary column Rtx-5-MS (30m x 0.25mm x 0.25 µm, Restek, Bellefonte, USA). The oven program was: initial temperature, 230°C (0 min); a heating rate of 2°C/min to a temperature of 264°C (5 min); and then a heating rate of 1°C/min to a final temperature of 275°C (2 min). The injector temperature was 290°C and detector 350°C. The carrier gas was hydrogen at a flow rate 1 mL/min. Identification was done by comparison of the retention times of phytosterols standards. Quantification was done by external standardization with concentrations ranging from 0.01 to 1.0 mg/ml. The regression coefficients of phytosterols by stigmasterol, β-sitosterol, brassicasterol, and campesterol were higher than 0.99.

## 2.5 Determination of total phenolic contents (TPC)

The total phenolic contents were determined with Folin-Ciocalteu reagent (Quettier-Deleu et al., 2000) using gallic acid as the standard ( $R^2=0.99$ ), and the results were expressed as gallic acid equivalent (mg GAE. g<sup>-1</sup>, in dry basis). For this method, 7.0 ml of deionized water was added to 0.5 ml of pink pepper extract and then mixed with 0.5 ml of Folin-Ciocalteu phenol reagent. After three minutes, two milliliters of 20% sodium carbonate solution was added to the mixture. Then the mixture was heated in a water bath at 100°C for one minute. The blue color formed was measured at 685 nm using a spectrophotometer (Model Nova 2000 UV). Total phenols were measured using a standard curve by gallic acid equivalent, ranging from 10 to 50 µg/ml ( $R^2>0.99$ ), and the results were expressed as gallic acid equivalent (mg GAE. g<sup>-1</sup> dry basis).

## 2.6 In vitro antioxidant capacity

### 2.6.1 DPPH free radical scavenging assay

Antioxidant activity was determined by scavenging the radical 2, 2-diphenyl-1-picrylhydrazyl (DPPH) as described by Rufino et al. (2010). In this study 0.1 mL of extract was mixed with 3.9 mL of  $6 \times 10^{-5}$  M DPPH solution. After 60 min, the absorbance of samples, standard and blanks (methanol) were determined at 517 nm absorbance. Antioxidant activity was expressed as the percentage of DPPH radical-scavenging activity (% DPPH) and  $\mu\text{mol}$  Trolox equivalent (ET)/g of the sample. The quantification was performed by external standardization using a calibration curve with concentrations ranging from 100 – 800  $\mu\text{M}$ /mL. The regression of coefficient was higher than 0.98.

### 2.6.2 Ferric-reducing antioxidant power assay

The reaction started after the addition of distilled water (270  $\mu\text{L}$ ) and FRAP reagent (2.7 mL) to the extract (90  $\mu\text{L}$ ). The mixture was maintained at 30°C for 30 min and the absorbance was determined at 595 nm. Results were obtained using a calibration curve and expressed as  $\mu\text{mol}$  of  $\text{Fe}^{+2}$ /g of sample (Rufino et al., 2010).

## 2.7 Essential oils extraction and analysis

The essential oils from fresh fruits and derivatives (200g) were obtained by hydrodistillation in a Clevenger-type apparatus for 4 h. Gas chromatographic analyses were performed using a HP 5890 series II gas chromatograph (Palo Alto, CA, USA) equipped with a flame ionization detector (FID) and a HP-5 (5% phenyl/95% dimethylpolysiloxane) fused silica capillary column (30 m x 0.25 mm x 0.25  $\mu\text{m}$ ). Helium was the carrier gas (1.0 mL min<sup>-1</sup>). The injector temperature was kept at 220°C and the oven temperature program was from 60° to 290°C at a rate of 5°C min<sup>-1</sup>. The detector (FID) was operated at 250°C. Pure oils (2  $\mu\text{L}$ ) were injected in split mode (30:1). The GC-MS analyses were performed in a CG-MS-QP2010 Plus (Shimadzu), equipped with a HP5-MS capillary column (30 m X 0.25 mm X 0.25 $\mu\text{m}$ ), operating in electronic ionization mode at 70 eV, with the transfer line maintained at 260°C, while mass analyzer and ion source temperatures were held at 150°C and 250°C, respectively. Helium (1.0 mL min<sup>-1</sup>) was used as carrier gas. Oven temperature program, injector temperature and split rate were the same as stated for GC analyses. A standard solution of n-alkanes (C7-C26) was used to obtain the retention indices (Van Den Dool & Kratz 1963). Individual volatile components were identified by comparison of their mass spectra (MS) and retention indices (RI) with those reported in literature (Adams, 2009) and also in the Wiley Registry of Mass Spectral Data, 6th Edition (Wiley Interscience, New York).

## 2.8 Larvicidal assay of essential oils

The larvicidal assay were developed using methodology recommended by the World Health Organization (WHO, 2005). The population of *A. aegypti* cepe Rockefeller was reared in the laboratory at  $27 \pm 1$  °C and relative humidity of  $70 \pm 5\%$ . The eggs were placed to hatch in plastic pots with 1 L of dechlorinated water. After hatching, the larvae were fed daily with fish feed (Nutriflakes, Nutriconpet). Larvicidal activity was performed in quadruplicate in 50 ml plastic cups, where 10 larvae of 3rd instar were added in 10 ml of dechlorinated water. The essential oil was diluted in an aqueous solution of 2% DMSO and distributed in the cups. Larval mortality was verified after 24 h of exposure to oil. In parallel, controls were performed with water and 2% DMSO.

## 2.9 Statistical Analyses

Data analysis was carried out by ANOVA. The Fisher test was used to identify significant differences between the means, using the Statistic® 7.0 software. The level of significance for the difference between means was 5% ( $p < 0.05$ ).

To calculate the percentage of larvae mortality, the program Prisma 5.0 was used and the  $LC_{50}$  (defined as the oil concentration necessary to kill 50% of the larvae in 24 hours) was calculated by the Probit Analysis using R.

# 3 | RESULTS AND DISCUSSION

## 3.1 Chemical composition

The proximate composition of the samples is shown in Table 1. Moisture is one of the most important parameters for the stability of flours during storage (Silva et al., 2020). With respect to the standard established in the current Brazilian legislation (15g 100 g<sup>-1</sup>) (Brasil, 2005) the flour presented lower values ( $13.54 \pm 0.02$  100 g<sup>-1</sup>) while the residue presented higher values ( $15.03 \pm 3.4$  100 g<sup>-1</sup>). There were no significant differences between the ash content of pink pepper and flours. The protein content were higher in the flour ( $8.06 \pm 0.26$  100 g<sup>-1</sup>) than that from fruit ( $7.07 \pm 0.31$  100 g<sup>-1</sup>). According to Brazilian legislation, for a product to be considered a source of protein, it must contain a minimum of 6g of protein per 100g (Brasil, 2012; Silva et al.2020) which allows pink pepper flour to be considered a protein source.

Common flours used in bakery products possess different amounts of fat (Villela et al., 2013). The lipid content of the pink pepper flour ( $15.49 \pm 0.76$  100 g<sup>-1</sup>) were higher than the fruits ( $7.53 \pm 1.33$  100 g<sup>-1</sup>). In addition, the fatty acid profile (supplementary material- table 1) from pink pepper flour give 11-eicosenoic acid as majoritarian monounsaturated fatty acid ( $1.20 \pm 0.17$  on  $1.24 \pm 0.21$  total monounsaturated fatty acids). The total unsaturated fatty acids have the double content in the flour than in the fruits. Hypothetically, 100 g of pink

pepper flour contributes with 19% of total caloric value of an individual with a diet of 2000 kcal/day (Villela et al., 2013) which can be a reflection of the fat highest content.

Carbohydrates levels include starch, cellulose, hemicellulose, lignin, pectin and other biopolymers present in the fruit were higher in the residue flour ( $70.66 \pm 0.79$  100 g<sup>-1</sup>) than that from the pink pepper flour ( $54.78 \pm 0.58$  100 g<sup>-1</sup>) probably due to flour preparation process.

Fiber content was higher in the pink pepper flour ( $17.96 \pm 0.04$  100 g<sup>-1</sup>) than in the residue flour ( $15.93 \pm 0.02$  100 g<sup>-1</sup>). Compared with conventional flours (Padovani, 2007) the pink pepper flour showed higher values.

Phytosterols content are presented in table 2 and were lower in the flour than in the fruits but as they play an important function in cholesterol absorption and reduce cholesterol levels in blood their presence in some ingredients as pink pepper flour can be applied in many food and dishes (Silva et al, 2019).

### 3.2 TPC and *in vitro* antioxidant activity

The total phenolic compounds of fruits and flours are present in table 3. The results showed that total phenolics from pink pepper flour are quite lower than that from pink pepper fruits. The *in vitro* antioxidant activity of samples is show in table 3 and was accessed using three methods. The antioxidant activity was higher in flours when compared with fresh fruits extraction. Pink pepper flour showed the best results. The antioxidant activity of fruits is influenced by several factors, including environmental aspects, ripening, fruit variety, type of solvents and extraction conditions (Halliwell, 1996). Nunes et al (2016) reported an increase in antioxidant activity of guavas subjected to oven-drying process as we founded in the present study for flours. Heat induces numerous chemical reactions, such as Maillard reaction, Strecker degradation and hydrolysis of esters and glycosides leading to generation of new antioxidant compounds. Almeida et al. (2011) pointed out that the antioxidant potential of fruits is also influenced by the action of different antioxidant compounds with synergistic and antagonistic effects between them. These results showed that other compounds are contributing to the antioxidant effect of flours and should be investigated.

### 3.3 Essential oil composition

The essential oils from the fruits of *Schinus terebinthifolius* were obtained in 2.1 and 1.8 % yields, respectively. The main identified compounds are listed in the supplementary material- Table 2. The essential oils from fruits presented a high content of monoterpenes and a low content of sesquiterpenes as described previously (Bendaoud et al. 2010; Kweka et al. 2011, Cavalcanti et al., 2015). Forty three compounds were identified in the essential oil of Arraial do Cabo representing 95.7% of the total oil composition. Among them, myrcene (26.93%), p-Cimene (18.04%), sylvestrene (17.38%) and  $\alpha$ -Pinene (12.72%)



were the major components. All other components were detected at contents below 3.5 %. In the essential oil from Seropedica, forty eight compounds were identified representing 97.95% of the total oil composition. The major components were terpinen-4-ol (35.84 %), elemol (8.77%),  $\alpha$ -eudesmol (10.32 %) and  $\beta$ -eudesmol (11.24 %). All other components were detected at contents below 3.58 %. The chemical classes of the studied oils are reported in supplementary material- Table 2. The predominant class was monoterpene hydrocarbons (84.31%) for essential oil from Arraial do Cabo (EOAC) while the essential oil from Seropedica (EOST) presented oxygenated monoterpenes (49.57%) as predominant class. It was observed that essential oils chemical profile obtained from this survey was not overall similar to those ones presented by other authors (Affonso et al. 2012; Bendaoud et al. 2010; Carvalho et al. 2013; Cole et al. 2014; Kweka et al. 2011; Pawlowski et al. 2012; Pratti et al. 2015, Cavalcanti et al., 2015). Variations in essential oils contents from plant tissue can be related to different factors, some of them intrinsic and controlled by the plant genetic traits (Gomes et al., 2013, Cavalcanti et al., 2015), On the other hand, quantitative traits are susceptible to the edaphoclimatic effects, such as seasonality, water availability and soil nutrients (Lima et al., 2003).

The essential oils from the total dried fruits (EOAF) of *Schinus terebinthifolius* were obtained 1.05% yields. Some significant differences were noted in the quantitative and qualitative composition of the oils obtained from fresh and dry fruits (Zardi-Bergaoui et al., 2018) but we can deduce that both of them may be considered as monoterpene rich oils. The main class was formed by the monoterpene hydrocarbons (75.15 %) which characterizing the dry fruits oil,  $\alpha$ -pinene (44.90 %),  $\alpha$ -phellandrene (9.88 %) and p-cimene (8.79%) represented the major components. However, we noted that the major constituent of fresh fruits essential oil was EOFVA represented only 7.23% in the dry fruits. They were mainly represented by borneol (1.87 %) and carvacrol (1.62 %).

Between the essential oil from the derivatives the EORA and EOFVA were obtained with 0.85% and 0.04% yields, respectively. Fifty eight identified compounds were present for residue flour essential oil (EORA) while for flour essential oil (EFVA) only twenty-five compounds were identified. Monoterpenes hydrocarbons (47.48%) which characterizing the residue oil,  $\alpha$ -pinene (9.02 %) and  $\alpha$ -phellandrene (18.32 %) while oxygenated sesquiterpenes (93.23%),  $\beta$ -Eudesmol (53.29%),  $\gamma$ -eudesmol (24.42% ) and elemol (9.58%) represent major components in the pink pepper flour oil. These compounds could be most present in different tissues of the fruit and its detection was possible by the flour process production. In the odder hand, the flour (EOFVA) has smaller content of monoterpenes probably due to drying process (Zardi-Bergaoui et al., 2018).

### 3.4 Larvicidal assay

In this work, the effects of essential oils derived from *Schinus terebinthifolius* fruits obtained by different samples on *A. aegypti* L4 larvae were evaluated. All oils showed

mortality against *A. aegypti* larvae after 24 hours of treatment (Table 4). The EORA showed the best larvicidal activity (Table 4), presenting an LC50 of 94.5 ppm (Table 4, Figure 1). Studies using essential oil obtained from *Commiphora leptophloeos* showed  $\alpha$ -phellandrene as a major component and presenting an LC50 of 99.4 ppm of larvicidal activity, which corroborates with our result.

## 4 | CONCLUSIONS

The drying process at 30 °C used for flours promoted a significant increase in proteins, unsaturated fatty acids and antioxidant capacity of the pink pepper flour and an increase in  $\alpha$ -phellandrene in the essential oil from the residue flour which reflected on its larvicidal activity.

In this way, drying is an excellent alternative for the use of co-products from pink pepper, including the residue flour for *Aedes* mosquito control and food products for pink pepper flour.

## ACKNOWLEDGMENTS

Research supported by CNPq (Grant number: 303873/2019-1) and FAPERJ (Grant number: E-26/201.810/2020 and E-26/2-2.850/2017 (CNE)).

## REFERENCES

Adams, R.P. (2009). Identification of essential oil components by gas chromatography/mass spectrometry. Edited by: Stream C., Allured Publishing Corporation.

Affonso, Cristiano R. G., Rozeverter M. Fernandes, Jamylla M. G. De Oliveira, Maria Do Carmo De Carvalho E Martins, Sidney G. De Lima, Gustavo R. De Sousa Júnior, Maria Zenaide Maria, and Surama F. Zanini. (2012). Effects of the Essential Oil from Fruits of *Schinus Terebinthifolius* Raddi (Anacardiaceae) on Reproductive Functions in Male Rats. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 23,180–85.

Almeida, M. M. B., Sousa, P. H. M., Arriaga, A. M. C., Prado, G. M., Magalhaes, C. E. C., Maia, G. A., & Lemos, T. L. G. (2011). Bioactives compounds and antioxidant activity of fresh exotic fruits from northeastern Brazil. *Food Research International*, 44, 2155-2159.

Andrade, Kátia S., Denis Poncelet, and Sandra R. S. Ferreira. (2017). Sustainable Extraction and Encapsulation of Pink Pepper Oil. *Journal of Food Engineering*, 204, 38–45.

AOAC, Official Methods of Analysis, 16<sup>th</sup> ed., Association of Official Analytical Chemists: Arlington, (1995).

Barbosa, L.C. A., Demuner, A.J., Clemente, A. D.,Paula, V. F., Ismail, F. M. D. (2007). Seasonal variation in the composition of volatile oils from *Schinus terebinthifolius* Raddi. *Quimica Nova*, 30, 1959-1965.

- Bendaoud, H., Romdhane, M., Souchard, J. P., Cazaux, S. and Bouajila, J. (2010). Chemical Composition and Anticancer and Antioxidant Activities of *Schinus Molle* L. and *Schinus terebinthifolius* Raddi Berries Essential Oils. *Journal of Food Science* 75, C466–72.
- Bortolucci, W. de C., Oliveira H. L. M. de, Silva, E.S., Campo, C.F. de A. A., Gonçalves, J.E., Junior, R. P. I. A. U., Colauto, N.B., Linde, G.A., and Gazim, Z.C. (2019). *Schinus terebinthifolius* Essential Oil and Fractions in the Control of *Aedes Aegypti*. *Bioscience Journal*, 35, 1575–87.
- Braga I. A.; Valle, D. (2007) *Aedes aegypti*: inseticidas, mecanismos de ação e resistência. *Epidemiologia e Serviços de Saúde*, São Paulo, 16, 279-293.
- Brasil. Ministerio de Agricultura, Pecuaria e Abastecimento. (2005, Junho 3). Regulamento Tecnico de Identidade e Qualidade da Farinha de Trigo (Instrucao normativa nº 8. Diário Oficial da República Federativa do Brasil.
- Brasil. Ministerio da Saude. (2012, Novembro 12). Dispoe sobre o Regulamento Tecnico sobre Informacao Nutricional Complementar (RDC n. 54). Diário Oficial da República Federativa do Brasil.
- Cavalcanti, A. dos S., Alves, M. de S., Silva, L. C. P. da, Patrocínio, D. dos S., Sanches, M. N., Chaves D. S. de A., Souza, M. A. A. de. (2015). Volatiles composition and extraction kinetics from *Schinus terebinthifolius* and *Schinus molle* leaves and fruit. *Revista Brasileira de Farmacognosia*, 25, 356–362.
- Carvalho, M. G., Melo, A. G. N., Aragão, C. F. S., Raffin, F. N. and Moura, T. F. A. L.. (2013). *Schinus Terebinthifolius* Raddi: Composição Química, Propriedades Biológicas, e Toxicidade. *Revista Brasileira de Plantas Medicinais*, 15, 158–69.
- Cole, E. R., R. B. dos Santos, V. Lacerda Júnior, J. D. L. Martins, S. J. Greco, and A. Cunha Neto. (2014). Chemical Composition of Essential Oil from Ripe Fruit of *Schinus Terebinthifolius* Raddi and Evaluation of Its Activity against Wild Strains of Hospital Origin. *Brazilian Journal of Microbiology*, 45, 821–28.
- da Silva, J. H. S., Simas, N.K., Alviano, C. S., Alviano, D. S., Ventura, J. A., Lima, E. J. de, Seabra, S. H. and Kuster, R. M. (2018). Anti-*Escherichia Coli* Activity of Extracts from *Schinus terebinthifolius* Fruits and Leaves. *Natural Product Research*, 32, 1365–68.
- Dias, C. N. and Moraes, D. F. C.. (2014). Essential Oils and Their Compounds as *Aedes Aegypti* L. (Diptera: Culicidae) Larvicides: Review. *Parasitology Research*, 113, 565–92.
- Gomes, V., Agostini, G., Agostini, F., Atti dos Santos, A.C., Rossato, M., 2013. Variation in the essential oils composition in Brazilian populations of *Schinus molle* L. (Anacardiaceae). *Biochem. Syst. Ecol.* 48, 222–227.
- Gomes, R. B. de A., Souza, E. S. de, Barraqui, N. S. G., Tosta, C. L., Nunes, A. P. F., Schuenck, R. P., Ruas, Ventura, F. G. J. A., Filgueiras, P. R., and Kuster. R. M. (2020). Residues from the Brazilian Pepper Tree (*Schinus terebinthifolia* Raddi) Processing Industry: Chemical Profile and Antimicrobial Activity of Extracts against Hospital Bacteria. *Industrial Crops and Products*, 143, 111430.
- Halliwel, B. (1996). Antioxidants in human health and disease. *Annual Review of Nutrition*, 16, 33-50.
- Huang, Z. L.; Wang, B. W. and Crenshaw, A. A. (2006) A simple method for analysis of trans fatty acid with GC-MS and ATTM- Silar-90 capillary column. *Food Chemistry*, 98, 593-598.

Kweka, E. J., Nyindo, M., Mosha, F. and Silva, A. G.. (2011). Insecticidal Activity of the Essential Oil from Fruits and Seeds of *Schinus terebinthifolia* Raddi against African Malaria Vectors. *Parasites and Vectors*, 4, 129-138.

Lima, H.R.P., Kaplan, M.A.C., Cruz, A.V.D.M., 2003. Influência dos fatores abióticos na produção e variabilidade de terpenóides em plantas. *Floresta Ambient* 10, 71–77

Menéndez-Carreño, M.; García-Herreros, C.; Astiasarán, I., Ansorena, D. (2008)

Validation of a gas chromatography–mass spectrometry method for the analysis of sterol

oxidation products in serum. *Journal of Chromatography B*, 864, 61-8.

Melo-Santos, M. A. V., Varjal-Melo, J. J. M., Araújo, A. P., Gomes, T. C. S., Paiva, M. H., Regis, S.L.N., Furtado, A.F., Magalhaes, T., Macoris, M.L.G., Andrighetti, M.T.M., Ayres, C.F.J. (2010). Resistance to the organophosphate temephos: mechanisms, evolution and reversion in an *Aedes aegypti* laboratory strain from Brazil. *Acta Tropica*, Basel, v. 113, n. 2, p. 180-189, 2010.

Nunes, J. C., Lago, M. G., Castelo-Branco, V. N., Oliveira, F. R., Torres, A. G., Perrone, D., & Monteiro, M. (2016). Effect of drying method on volatile compounds, phenolic profile and antioxidant capacity of guava powders. *Food Chemistry*, 197(Pt A), 881-890.

Padovani, R. M., Lima D.M., Colugnati F.A.B., Rodriguez-Amaya, D.B. (2007). Comparison of proximate, mineral and vitamin composition of common Brazilian and US foods. *Journal of Food Composition and Analysis*, v. 20, n. 8, p. 733-738, 2007.

Patocka, J. and Almeida, J.D.de. 2017. "Brazilian pepper tree: review of pharmacology." *Military Medical Science Letters*, 86,32–41.

Pawlowski, Â., Kaltchuk-Santos, E., Zini, C. A., Caramão, E. B. and Soares, G. L. G. (2012). Essential Oils of *Schinus terebinthifolius* and *S. Molle* (Anacardiaceae): Mitodepressive and Aneugenic Inducers in Onion and Lettuce Root Meristems." *South African Journal of Botany*, 80, 96–103.

Pratti, D. L. A., Ramos, A.C., Scherer, R., Cruz, Z.M.A. and Silva, A.G. (2011). Mechanistic Basis for Morphological Damage Induced by Essential Oil from Brazilian Pepper Tree, *Schinus terebinthifolia*, on Larvae of *Stegomyia Aegypti*, the Dengue Vector. *Parasites & Vectors*, 8, 136-145.

Polson, K. A. Brogdon W.G., Rawlins S.C., Chadee D.D. (2011). Characterization of insecticide resistance in Trinidadian strains of *Aedes aegypti* mosquitoes. *Acta Tropica*, Basel, 117, 31-38.

Procópio, T. F., Fernandes, K. M., Pontual, E. V., Ximenes, R. M., Oliveira, A. R. C. de, Souza, C.de S., Melo, A. M. M. de A., Navarro, D. M. do A. F., Paiva, P. M. Guedes, Martins, G.F. and Napoleão, T. H. (2015). *Schinus terebinthifolius* Leaf Extract Causes Midgut Damage, Interfering with Survival and Development of *Aedes Aegypti* Larvae. *PLoS One* 10, 5, e0126612.

Quettier-Deleu, C.; Gressier, B.; Vasseur, J.; Dine, T.; Brunet, C.; Luyckx, M.; Cazin, M.; Cazin, J.-C.; Bailleul, F.; Trotin, F. (2000). Phenolic compounds and antioxidant activities of buckwheat (*Fagopyrum esculentum* Moench) hulls and flour. *Journal Ethnopharmacology*, 72, 35-42.

Rufino, M. D. S. M.; Alves, R. E.; de Brito, E.S.; Pérez-Jiménez, J.; Saura-Calixto, F.; Mancini-filho, J. (2010). Bioactive compounds and antioxidant capacities of 18 non-traditional tropical fruits from Brazil. *Food Chemistry*, 121, 996-1002.

Saldanha T, Sawaya ACHF, Eberlin MN, Bragagnolo N. HPLC separation and determination of 12 cholesterol oxidation products in fish: comparative study of RI, UV, and APCI-MS detectors (2006). *Journal of Agricultural Food Chemistry*, 54, 4107-4113.

Silva, T. L., de Oliveira, V. S., Augusta, I. M., Keller, L. M., Gamallo, O. D., Saldanha, T. (2019) Aroeira (*Schinus terebinthifolius* Raddi) Fruit: Chemical composition and Antioxidant Capacity. *Revista Virtual Quimica*, 11, 1614-1624.

Silva J. S., Ortiz D.W., Garcia L.G.C., Asquieri E.R., Becker F.S., Damiani C. Effect of drying on nutritional composition, antioxidant capacity and bioactive compounds of fruits co-products (2020). *Food Science Technology*, 40, 810-816.

Swain, T. and Hillis, W. G. (1959). The phenolic constituents of *Prunus domestica*. I. – The quantitative analysis of phenolic constituents. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 10, 63-68.

Torres, D. E. G.; Assunção, D.; Mancini, P.; Torres, R. P.; Mancini-Filho, J. (2002) Antioxidant activity of macambo (*Theobroma bicolor* L.) extracts. *European Journal Lipid Science Technology*, 104, 278-281.

Van Den Dool, H., Kratz P.D. (1963) A generalization of the retention index system including linear temperature programmed gas liquid partition chromatography. *Journal of Chromatography A*, 11, 463-471.

Villela P., Batista A.G., Dessimoni-Pinto N.A.V. (2013). Nutritional composition of *Annona crassiflora* pulp and acceptability of bakery products prepared with its flour. *Food Science Technology*, 33, 417-423.

Yang, Jiufang, XiaoQun Ou, Xiaoxu Zhang, ZiYing Zhou, and LiYan Ma. (2017). Effect of Different Solvents on the Measurement of Phenolics and the Antioxidant Activity of Mulberry (*Morus Atropurpurea* Roxb.) with accelerated Solvent Extraction. *Journal of Food Science* 82, 605–12.

World Health Organization. Guidelines for laboratory and field testing of mosquito larvicides (2005). Internet: <https://apps.who.int/iris/handle/10665/6910>.

Zardi-Bergaoui, A., Jelizi, S., Flamini, G., Ascrizzi, R. and Jannet, H. B. (2018). Comparative Study of the Chemical Composition and Bioactivities of Essential Oils of Fresh and Dry Seeds from *Myoporum Insulare* R. Br. *Industrial Crops and Products*, 111, 232–37.

# TABLES

	Fresh Fruits	Flour	Residue flour
Moisture	35.25 ± 0.21 <sup>A</sup>	13.54 ± 0.02 <sup>B</sup>	15.03 ± 3.4 <sup>B</sup>
Ash	3.74 ± 0.28 <sup>A</sup>	3.71 ± 0.15 <sup>A</sup>	3.61 ± 0.16 <sup>A</sup>
Protein	7.07 ± 0.31 <sup>B</sup>	8.06 ± 0.26 <sup>A</sup>	5.47 ± 0.45 <sup>C</sup>
Fat	7.53 ± 1.33 <sup>B</sup>	15.49 ± 0.76 <sup>A</sup>	4.32 ± 1.08 <sup>B</sup>
Carbohydrate	59.07 ± 0.58 <sup>B</sup>	54.78 ± 0.58 <sup>C</sup>	70.66 ± 0.79 <sup>A</sup>
Fiber	22.59 ± 0.35 <sup>A</sup>	17.96 ± 0.04 <sup>B</sup>	15.93 ± 0.02 <sup>C</sup>
Energy	332 ± 5.78 <sup>B</sup>	391 ± 2.26 <sup>A</sup>	343 ± 4.76 <sup>B</sup>

Means values ± SD (standard deviation) (n=3). Means in rows followed by the same letter are not different at 5% probability by Student's t test.

Table 1: Moisture (g100g<sup>-1</sup> of fresh weight), nutrients composition (g 100g<sup>-1</sup> of dry weight) and energetic values (Kcal/100g dry weight) of fruits, flour and residue flour of pink pepper.

Samples	Campesterol	Stigmasterol	β-Sitosterol	Total phytosterol content
Fresh fruits	3.58 ± 0.44 <sup>A</sup>	26.09 ± 0.36 <sup>A</sup>	166.70 ± 8.44 <sup>A</sup>	196.60 ± 9.00 <sup>A</sup>
Flour	0.77 ± 0.00 <sup>B</sup>	23.67 ± 3.53 <sup>A</sup>	96.46 ± 3.77 <sup>B</sup>	120.90 ± 7.30 <sup>B</sup>
Residue flour	ND	18.34 ± 0.34 <sup>A</sup>	31.23 ± 3.66 <sup>C</sup>	49.50 ± 3.50 <sup>C</sup>

Means ±SD = standard deviation; means in columns followed by the same letter are not different at 5% probability by Student's t test. ND = not detected.

Table 2: Phytosterol compositions of pink pepper fruits, flour and residue flour (mg100g<sup>-1</sup> dry weight)

	Fresh Fruits	Flour	Residue flour
Total phenolics (mg gallic acid g <sup>-1</sup> sample dry weight)	14.93 ± 3.14 <sup>A</sup>	13.06 ± 0.76 <sup>A</sup>	3.15 ± 0.09 <sup>C</sup>
FRAP (μmol Fe <sup>2+</sup> /g)	151.56 ± 2.19 <sup>B</sup>	189.58 ± 7.39 <sup>A</sup>	108.28 ± 0.82 <sup>C</sup>
DPPH (μmol TE.g <sup>-1</sup> of sample)	246.03 ± 6.43 <sup>B</sup>	301.43 ± 13.40 <sup>A</sup>	204.36 ± 19.22 <sup>B</sup>
ABTS (μmol TE.g <sup>-1</sup> of sample)	225.66 ± 3.72 <sup>B</sup>	348.20 ± 3.07 <sup>A</sup>	333.60 ± 5.60 <sup>A</sup>

Means ± SD = standard deviation (n=3) SFR = Sequester free radicals. Means in rows followed by the same letter are not different at 5% probability by Student's t test.

Table 3: Total phenolic contents and antioxidant activity of the fruits, flour and residue flour extracts of *Schinus terebinthifolius*.

EO	N	Inclination ( $\pm$ DP)	CL <sub>50</sub> (ppm)	CL <sub>90</sub> (ppm)	X <sup>2</sup>	p
EOAC	90	2.536 ( $\pm$ 0,322)	144.27 (123.59; 163.26)	461.81 (386.09; 596.57)	13.06	0.957
EOST	80	3.679 ( $\pm$ 367)	219.87 (199.04; 240.48)	490.301 (431.35; 581.33)	11.34	0.921
EORA	100	94.304 ( $\pm$ 0.292)	94.30 (81.05; 107.23)	241.00 (204.089; 303.56)	6.27	0.820
EOFVA	120	3.814 ( $\pm$ 0.697)	309.96 (278.64; 340.64)	671.00 (591.51; 796.02)	30.46	0.999
EOAF	110	2.688 ( $\pm$ 0.730)	289.128 (250.77; 328.205)	866.46 (700.09; 1,193.58)	43.47	1.000

The whole fruit from Seropédica (EOST) and from Arraial do Cabo (EOAC), pink pepper flour (EOFVA), the residue obtained with the flour preparation (EORA) and the total fruit dried and grounded (EOAF).

Table 4: Mosquito larvicidal potential of *Schinus terebinthifolius* EOs from different methods of extraction against *Aedes aegypti*.

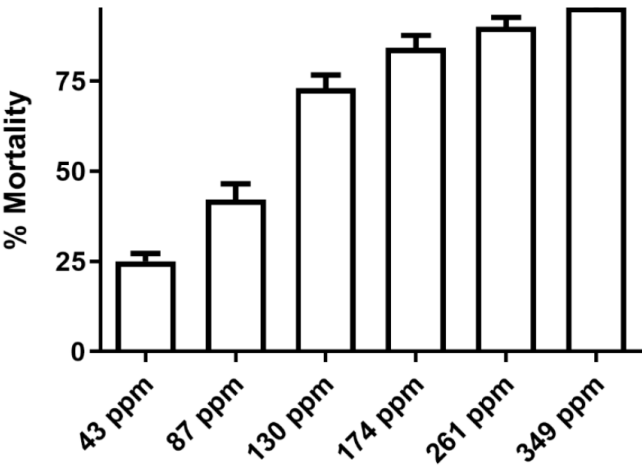


Fig. 1: Larvicidal activity of the EORA extract obtained from *Schinus terebinthifolius* oil fruits after 24h of treatment of larvae in stage A of *A. aegypti*.

# INFLORESCÊNCIA DA BANANA: UMA RICA FONTE DE MINERAIS PARA A NUTRIÇÃO

Data de submissão: 07/07/2023

Data de aceite: 01/08/2023

**Aline Bortolanza Jansen**

Universidade Estadual Centro Oeste  
Guarapuava – Paraná  
<http://lattes.cnpq.br/7553113918049767>

**Carlos Eduardo Cecchin**

Universidade Estadual Centro Oeste  
Guarapuava – Paraná  
<https://lattes.cnpq.br/1699758904496065>

**Chalder Nogueira Nunes**

Universidade Estadual Centro Oeste  
Guarapuava – Paraná  
<http://lattes.cnpq.br/3993639597387786>

**Sueli Pércio Quináia**

Universidade Estadual Centro Oeste  
Guarapuava – Paraná  
<http://lattes.cnpq.br/3256907601004018>

**RESUMO:** A banana é uma fruta amplamente consumida em todo o mundo, sendo o Brasil um dos principais produtores. As inflorescências da bananeira, são compostas por brácteas e flores. Neste estudo, foi realizada a análise da composição nutricional dessas partes da inflorescência, com foco nos metais Fe, Mg, Mn, Ca, Cu e K. Para a análise, as brácteas e flores foram submetidas a um

processo de secagem em estufa, seguido de trituração. Em seguida, foram realizadas a digestão e diluição das amostras, utilizando ácido nítrico concentrado e água ultrapura. A concentração dos metais foi feita por Espectrometria de Absorção Atômica em Chama (FAAS). Os resultados dos metais nas flores e brácteas apresentaram a mesma ordem de grandeza e foram semelhantes entre si. O potássio (K) foi o elemento com a maior concentração, seguido pelo cálcio (Ca) e magnésio (Mg). Já os elementos como o ferro (Fe), manganês (Mn) e cobre (Cu), apresentaram concentrações menores, mas ainda relevantes. Esses elementos desempenham papéis essenciais na nutrição humana e podem ser uma forma acessível de suplementar a dieta com nutrientes nutritivos. Portanto, o consumo dessas inflorescências pode contribuir significativamente para a saúde e o bem-estar das pessoas.

**PALAVRAS-CHAVES:** Bráctea; Flor; Bananeira, Metais, FAAS



## BANANA INFLORESCENCE: A RICH SOURCE OF MINERALS FOR NUTRITION

**ABSTRACT:** Bananas are widely consumed fruits worldwide, with Brazil being one of the main producers. The inflorescences of the banana plant are composed of bracts and flowers. In this study, the nutritional composition of these parts of the inflorescence was analyzed, with a focus on the metals Fe, Mg, Mn, Ca, Cu, and K. For the analysis, the bracts and flowers were subjected to a drying process in an oven, followed by grinding. Subsequently, the samples were digested and diluted using concentrated nitric acid and ultrapure water. The concentration of metals was determined using Flame Atomic Absorption Spectrometry (FAAS). The results of the metals in the flowers and bracts showed the same order of magnitude and were similar to each other. Potassium (K) was the element with the highest concentration, followed by calcium (Ca) and magnesium (Mg). Elements such as iron (Fe), manganese (Mn), and copper (Cu) had lower concentrations but were still relevant. These elements play essential roles in human nutrition and can be an accessible way to supplement the diet with nutritious nutrients. Therefore, the consumption of these inflorescences can significantly contribute to the health and well-being of individuals.

**KEYWORDS:** Bract; Flower; Banana, Metals, FAAS.

## 1 | INTRODUÇÃO

Segundo a FAO (Organização das Nações Unidas para a Alimentação e a Agricultura), a banana é uma fruta amplamente consumida em todo o mundo, e em 2020 o Brasil foi responsável por produzir 6,6 toneladas dessa fruta (“Produção de Banana no Brasil | IBGE”, [s.d.]). As inflorescências da bananeira, popularmente conhecidas como coração da bananeira, originaram-se dos cachos e são compostas por brácteas e flores que possuem uso culinário em algumas culturas e também possuem propriedades medicinais (LAU et al., 2020). Com o objetivo de analisar a composição nutricional das flores e brácteas, o presente trabalho propôs a investigação dos metais Fe, Mg, Mn, Ca, Cu e K nessas partes do cacho da bananeira (Figura 1). (ROSA et al., 2020).



Figura 1: Pé de bananeira e Inflorescência.

Fonte: Autor.

## 2 | METODOLOGIA

As diferentes partes da inflorescência da bananeira, bráctea e flor, mostradas na Figura 1, foram submetidas a um processo de secagem em uma estufa a 50° C por 48 horas. Em seguida, as amostras secas foram resfriadas em um dessecador e posteriormente trituradas. Para a digestão ácida das amostras foram utilizadas 0,25 g da bráctea e da flor e adicionados 5mL de ácido nítrico concentrado. A digestão foi realizada por via úmida em um bloco digestor, onde as amostras foram submetidas por 5 minutos a 60° C, 5 minutos a 90° C e, por fim, 60 minutos a 130° C. Após a digestão, as amostras digeridas avolumadas com água ultrapura para 25mL e levadas para leitura em FAAS, conforme fluxograma da Figura 2. Todas as amostras foram preparadas em triplicata. (ROSA et al., 2020).

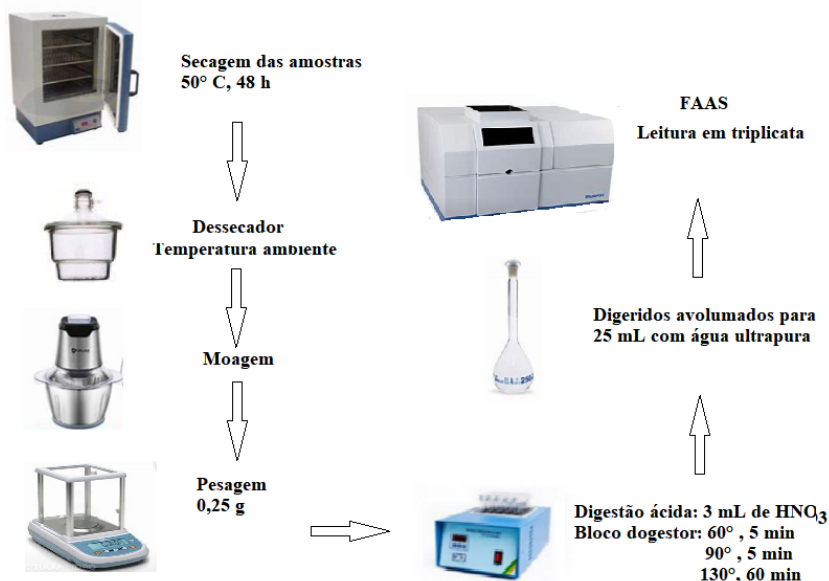


Figura 1: Procedimento utilizado no preparo das brácteas e flores da bananeira para determinação de metais por FAAS.

Fonte: autor.

Os parâmetros instrumentais para a quantificação dos metais por FAAS (Espectrometria de Absorção Atômica em Chama) estão apresentados na Tabela 1. Curvas de calibração foram construídas com soluções padrão estoque dos metais avaliados (1000  $\mu\text{g mL}^{-1}$ , BIOTEC, 99%). Todas as soluções foram preparadas com água ultrapura (Gehaka OS 10LX). Os frascos e vidrarias foram descontaminados com banho de ácido nítrico 5%, por 24 h, seguidos de enxágue com água deionizada.

Metais	Comprimento de onda (nm)	Corrente (mA)	Fenda (nm)	Chama
Ca	239,9	10	0,2	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> / N <sub>2</sub> O
Fe	248,3	5	0,2	Ar/ C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>
Mg	202,6	4	1,0	Ar/ C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>
Mn	279,5	5	0,2	Ar/ C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>
K*	766,5	-	0,1	Ar/ C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>
Cu	324,7	4	0,5	Ar/ C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>

\* Modo emissão atômica

Tabela 1 – Parâmetros instrumentais para determinação de íons metálicos por FAAS.

### 3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

As concentrações dos metais resultantes para cada parte da inflorescência podem ser observadas na Figura 2(A) para elementos minoritários e na Figura 3(B) para elementos majoritários.

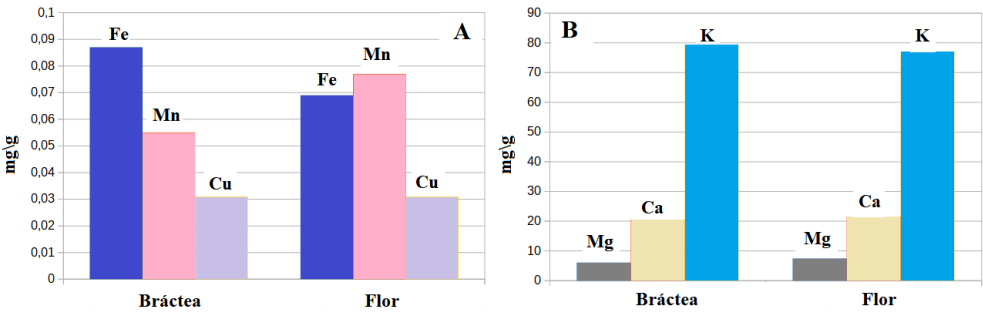


Figura 2: Concentrações de elementos minoritários (A) e (B) majoritários.

Fonte: Autor.

Comparando-se as concentrações dos metais nas flores e brácteas da bananeira, pode-se observar que elas apresentam uma notável semelhança e estão dentro da mesma ordem de grandeza. É interessante destacar que as concentrações mais elevadas foram registradas para o potássio (K), seguido pelo cálcio (Ca) e magnésio (Mg), elementos majoritários no contexto. Já para os elementos minoritários, o ferro (Fe), manganês (Mn) e cobre (Cu) apresentaram concentrações ligeiramente inferiores. Esses resultados revelam a composição mineral das flores e brácteas, destacando a presença predominante dos elementos mencionados. FINGOLO et al (2012), determinaram alguns metais em flores coletadas em Magé no Rio de Janeiro, obtendo concentrações médias de K e Ca de 5,008.26 mg / 100 g e de 377.63 mg / 100 g, respectivamente. Esses valores foram inferiores ao descrito neste trabalho, que foram de 7.850,00 mg / 100 g para K e 2.560,00 mg / 100 g para o Ca. Essa variabilidade pode estar associada ao período de colheita e a composição química do solo no local de cultivo.

### 4 | CONCLUSÃO

As inflorescências, quando permanecem ao processo de desidratação, adquirem características que tornam não apenas um complemento nutricional de baixo custo para os consumidores, mas também uma fonte significativa de benefícios, especialmente devido ao seu notável teor elevado de potássio (K), cálcio (Ca) e magnésio (Mg). Esses elementos essenciais para a nutrição humana, presentes nas inflorescências desidratadas, oferecem uma valiosa oportunidade suplementar para a dieta humana. Portanto, ao considerar o consumo dessas inflorescências, é possível desfrutar de uma

opção altamente nutritiva e acessível, que pode contribuir de maneira significativa para a saúde e o bem-estar do indivíduo.

## REFERENCIAS

LAU, B. F. et al. **Banana inflorescence: Its bio-prospects as an ingredient for functional foods.** *Trends in Food Science and Technology* Elsevier Ltd, 1 mar. 2020.

**Produção de Banana no Brasil | IBGE.** Disponível em: <https://www.ibge.gov.br/explica/producao-agropecuaria/banana/br>>. Acesso em: 1 set. 2022.

ROSA, R. H. et al. Determination of Macro- And Microelements in the Inflorescences of Banana Tree Using ICP OES: Evaluation of the Daily Recommendations of Intake for Humans. **Scientific World Journal**, v. 2020, 2020.

FINGOLO, C.E., BRAGA, J.M.A., VIEIRA, A.C.M., MOURA, M.R.L., KAPLAN, MAC. The natural impact of banana inflorescences (*Musa acuminata*) on human nutrition. *Anais da Academia Brasileira de Ciências* (2012) 84(4): 891-898.

# EL USO DE LA CÁSCARA DE NARANJA (*Citrus sinensis*) PARA LA ELIMINACIÓN DE COBALTO (II) DE AGUAS CONTAMINADAS

Data de aceite: 01/08/2023

### Ismael Acosta Rodríguez

Laboratorio de Micología Experimental  
Facultad de Ciencias Químicas  
Universidad Autónoma de San Luis  
Potosí, S.L.P.  
San Luis Potosí, S.L.P., México.  
ORCID: 0000-0001-8620-2727

### Adriana Rodríguez Pérez

Universidad Autónoma de San Luis Potosí.  
Centro de Investigación y Extensión  
de la Zona Media. El Balandran. Calle  
Escontría No. 230. Barrio 3, C.P. 79660.  
Cd. Fernández, San Luis Potosí.  
ORCID: 0000-0002-6570-6579

### Juan Fernando Cárdenas González

Universidad Autónoma de San Luis  
Potosí. Centro de Investigación y  
Extensión de la Zona Media. El Balandran.  
Calle Escontría No. 230. Barrio 3, C.P.  
79660. Cd. Fernández, San Luis Potosí  
ORCID: 0000-0002-3502-5959

### Víctor Manuel Martínez Juárez

Área Académica de Medicina Veterinaria  
y Zootecnia. Instituto de Ciencias  
Agropecuarias. Universidad Autónoma del  
Estado de Hidalgo. Avenida Universidad  
Km. 1 s/n Exhacienda Aquetzalpa, 43600  
Tulancingo de Bravo, Hidalgo, México.  
ORCID: 0000-0002-7426-6835

### Dalila del Socorro Contreras Briones

Laboratorio de Micología Experimental  
Facultad de Ciencias Químicas  
Universidad Autónoma de San Luis  
Potosí, S.L.P.  
San Luis Potosí, S.L.P., México.  
ORCID: 0000-0001-8620-2727

### Juana Tovar Oviedo

Laboratorio de Microbiología  
Facultad de Ciencias Químicas  
Universidad Autónoma de San Luis  
Potosí, S.L.P.  
San Luis Potosí, S.L.P., México.

**RESUMEN:** En este trabajo, se analizó la capacidad de remoción de Cobalto (II) en solución acuosa por la biomasa de la cáscara de naranja (*Citrus sinensis*) por el método colorimétrico de la Metilisobutilcetona. Se evaluó la bioadsorción a diferentes pH's (4,0, 5,0, 6.5 y 7.5) durante 4 horas. También se estudió el efecto de la temperatura en el intervalo de 28°C hasta 50°C y la remoción a diferentes concentraciones iniciales de Co (II) de 25 a 300 mg/L. La mayor bioadsorción (200 mg/L) fue a las 4 horas, a pH de 6.5 y 28°C. Con respecto a la

temperatura, la más alta remoción fue a los 50°C y 4 horas, con una remoción del 63%. A las concentraciones de metal analizadas, la biomasa natural mostró una buena capacidad de remoción, además de que remueve eficientemente el metal in situ (93% de remoción de aguas contaminadas, a los 7 días de incubación, con 10 g de la biomasa natural en 100 mL), por lo que se puede utilizar para eliminarlo de aguas residuales industriales.

**PALABRAS CLAVE:** Bioadsorción, Cobalto (II), biomasas naturales, cáscara de naranja.

**ABSTRACT:** The objective of this In this work, the Cobalt (II) removal capacity in aqueous solution by the biomass of the orange peel (*Citrus sinensis*) was analyzed by the colorimetric method of Methylisobutylketone. Bioadsorption was evaluated at different pH's (4.0, 5.0, 6.5 and 7.5) for 4 hours. The effect of temperature in the range from 28°C to 50°C and the removal at different initial concentrations of Co (II) of 25 to 300 mg/L were also studied. The highest bioadsorption (200 mg/L) was at 4 hours, at pH 6.5 and 28°C. Regarding temperature, the highest removal was at 50°C at 4 hours, with a removal of 63%. At the metal concentrations analyzed, the natural biomass showed a good removal capacity, in addition, this efficiently removal the metal in situ (93% of contaminated water, at 7 days of incubation, with 10 g of natural biomass in 100 mL), so it can be used to remove it from industrial wastewater.

**KEYWORDS:** Bioadsorption, Cobalt (II), natural biomass, orange peel.

## INTRODUCCIÓN

La naranja es el fruto del naranjo dulce, árbol que pertenece al género *Citrus* de la familia de las rutáceas. Es originaria del sureste de China y norte de Birmania, aunque se la conoce en el área mediterránea desde hace cerca de tres mil años. Desde su lugar de origen, el naranjo se extendió a Japón y a lo largo de la India, llegó a Occidente, por la Ruta de la Seda. Los árabes la introdujeron en el sur de España en el siglo X, aunque el naranjo dulce no fue conocido hasta 1450. A partir de ese momento fue extendiéndose por toda Europa, alcanzando gran popularidad durante la segunda mitad del siglo XV [1]. En México, es una de las frutas que más se consume, y actualmente, al conducir por la Zona Media pueden admirarse las huertas de cítricos a la orilla de la carretera, pues la mancha urbana ha alcanzado las plantaciones. Del total de la producción citrícola del estado, en la Zona Media el 30% se produce en el municipio de Ciudad Fernández, 6% en Rioverde y 5% por ciento en Lagunillas [2, 3]. Su uso más frecuente como jugo nutritivo, especialmente en el desayuno. También se le encuentra en gran cantidad de loncheras escolares, como fruta fresca y golosina para el recreo. En la industria de los alimentos se aprovecha para elaborar mermeladas; aceites y esencias de naranja (que se obtienen de la cáscara del fruto); aromatizantes y saborizantes. Además, es un ingrediente en diversos platillos de la cocina mexicana [4].

La naranja es una fruta de escaso valor calórico, con un buen aporte de fibra soluble (pectinas), que se relacionan con la disminución del colesterol y la glucosa en sangre, y

con el desarrollo de la flora intestinal. También contiene una elevada cantidad de ácido ascórbico o vitamina C (82 mg/naranja) y menos vitamina A, carotenoides con actividad provitamínica A:  $\alpha$  y  $\beta$ -carotenos, y criptoxantina, los cuales se han relacionado en la prevención de distintos tipos de cáncer y enfermedades cardiovasculares [1, 4]. También contiene otros carotenoides sin actividad provitamínica A, como la luteína y la zeaxantina, que están presentes en la retina y el cristalino del ojo, y se asocian inversamente con el riesgo de padecer cataratas y degeneración macular [5]. Además, tiene los ácidos málico y ácido cítrico, el cual es capaz de potenciar la acción de la vitamina C, favorecer la absorción intestinal del calcio, y facilitar la eliminación de residuos tóxicos del organismo, como el ácido úrico [4, 5].

Por otro lado, el gran crecimiento industrial ha producido un aumento progresivo de los vertidos de aguas residuales provenientes de las mismas y, por tanto, un deterioro en la calidad del agua. Las sustancias contaminantes suponen un peligro para la salud tanto humana como medioambiental. Algunas son de origen orgánico, como hidrocarburos y pesticidas, e inorgánico, como los metales pesados, los cuales tienen un papel fundamental por su importancia y potencial peligrosidad [6]. Algunos metales que tienen una gran importancia toxicológica y exotoxicológica son: mercurio, cromo, plomo, cadmio, níquel y cinc, y una vez emitidos al medio ambiente, éstos se acumulan y concentran en el suelo y sedimentos, donde pueden permanecer cientos de años afectando a los ecosistemas. Por lo tanto, resulta más factible controlar el problema desde el origen, la fuente de emisión, antes de que éstos lleguen al medioambiente [6].

En México, la agroindustria es una de las actividades más importantes debido a su crecimiento en los últimos años, y es la que más genera subproductos que no son aprovechados [7], entre los que se encuentran: el bagazo de café, el agave, maguey, caña de azúcar, pajas de distintos cultivos, residuos orgánicos de frutas y verduras [8]. Al respecto, se ha reportado el uso de diferentes productos de plantas con la capacidad de acumular y/o bioadsorber metales pesados, las cuales incluyen: cáscara de naranja [9], hojas de Té verde [10], *Agave lechuguilla* y *Yucca carnerosana* [11], naranja y tuna [12], *Theobroma cacao* [13] y *Persea americana* [14], por lo que el objetivo de este trabajo fue analizar *in vitro* la capacidad de bioadsorción de Cobalto (II) por la biomasa de la cáscara de naranja (*C. sinensis*).

## MATERIAL Y MÉTODOS

La biomasa se obtuvo a partir de la cáscara de naranja (*C. sinensis*), adquirida en el mercado República de la ciudad capital de San Luis Potosí, S.L.P. entre los meses de julio-agosto de 2020. Para la obtención de la biomasa, la cáscara se lavó 24 horas con EDTA al 10% (p/v), y después 72 horas con agua tridesionizada en agitación constante, con cambios del agua cada 12 horas. Posteriormente, se hirvió 1 hora, para eliminar los restos



de materia orgánica, se secó a 80°C, durante 24 horas en horno bacteriológico, se molió en licuadora hasta pulverización y se guardó en frascos ámbar hasta su uso.

Se trabajó con 100 mL de una solución de 200 mg/L de Co (II) obtenida por dilución de una solución patrón de 1 g/L preparada en agua tridesionizada a partir de  $\text{CdCl}_2$  (Marca Analit). Se ajustó el pH de la dilución a analizar con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1 M y/o NaOH 1 M, antes de adicionarla a la biomasa.

La concentración de Cobalto (II) en solución acuosa se determinó por un método colorimétrico utilizando Metilisobutilcetona [15]. Todos los experimentos se realizaron 3 veces y por duplicado.

## RESULTADOS

Inicialmente, se analizó la bioadsorción de 200 mg/L de Cobalto (II), a diferentes tiempos de incubación y a los siguientes valores de pH: 4.0, 5.0, 6.5 y 7.5 encontrando que a pH de 6.5 se remueve un 42% del metal a las 4 horas (Figura 1). La literatura [11], reporta un tiempo de incubación óptimo de 24 horas con una remoción del mismo metal de 93%, 77.5%, y 70.4%, para los hongos *Paecilomyces* sp., *Penicillium* sp. y *Aspergillus niger*, respectivamente [16], para el polvo de hojas de *Cocos nucifera*, que reduce la concentración de Cobalto (II) un 84.82% en 70 minutos [17].

Con respecto a la influencia del pH inicial sobre la eficiencia de remoción se encontró que la mayor actividad se evidenció a pH de 6.5, pues a los 240 minutos se remueve el 42% del metal (Figura 1). Se ha reportado un pH óptimo de 4.0-6.0, 1.0 para la biomasa de Té verde [10], de 5.0 para los hongos *Paecilomyces* sp., *Penicillium* sp. y *A. niger* [16], de 6.0 para la biomasa libre e inmovilizada de la cianobacteria *Spirulina platensis* [18], para el hongo *Paecilomyces catenlannulatus*, en el cual se incrementa la remoción de Co (II), cuando se aumenta el pH de 4.5 to 7.0 [19], para el alga *Hypnea valentiae*, con valor de pH de 6.0 [20], *Pseudomona aeruginosa* SPB-1, en la cual la máxima adsorción de [Co(III)-EDTA] fue a un pH de 7.0 [21], para el polvo de hojas de *C. nucifera*, cuyo pH óptimo fue de 5.0 [17] y para las hojas modificadas de *Ficus carica*, con una remoción de 57.15% a pH de 6.0 [22], Lo cual puede deberse a que el metal se precipita como  $\text{Co}(\text{OH})_2$ , y que hay menos competencia entre los grupos  $\text{H}^+$  y  $\text{Co}^{2+}$  [23].

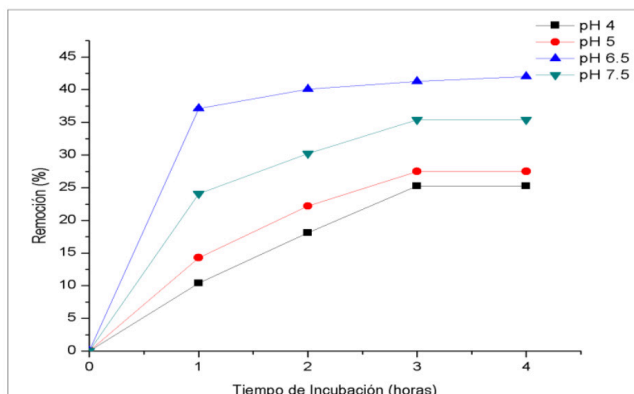


Figura 1. Efecto del tiempo de incubación y del pH inicial sobre la remoción de Cobalto (II) (1.0 g de biomasa, 200 mg/L Cobalto (II), 28°C, 100 rpm).

También, se encontró que a mayor temperatura es mayor la bioadsorción del metal, pues a 50°C y 20°C, se remueve 63% y 36% del metal en solución a los 240 minutos y de incubación, respectivamente (Figura 2), resultados similares a los reportados para los hongos *Paecilomyces* sp., *Penicillium* sp. y *A. niger*, con una adsorción máxima de 100%, 97.1% y 94.1%, respectivamente, a 50°C y 24 horas de incubación [16], para el hongo *P. catenulannulatus*, en el cual se incrementa la remoción de Co (II), cuando se aumenta la temperatura de 20°C a 40°C [19], resultados similares se han reportado para *P. aeruginosa* SPB-1 [21], polvo de hojas de *C. nucifera* [22], y de *Ficus benghalensis* [24], pero son diferentes para lo reportado para el alga *H. valentiae* [20], en la cual se ha reportado que la capacidad de adsorción disminuye de 47.44 a 46.03 mg/L, al aumentar la temperatura de 25°C a 45°C. Por el contrario, el aumento en la capacidad de la biomasa analizada puede atribuirse a la activación de la superficie del adsorbente y al aumento de la difusividad del metal al incrementar la temperatura y la movilidad de los iones metálicos [19, 25].

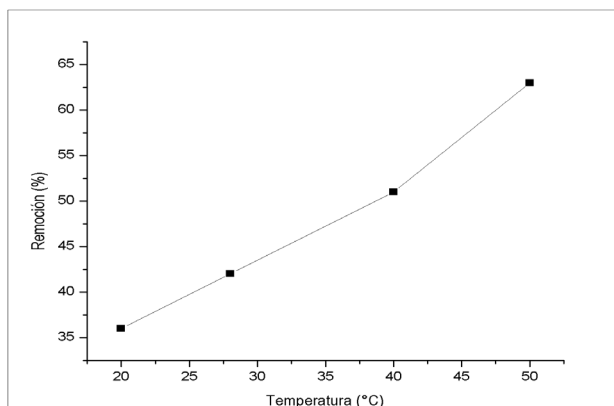


Figura 2. Efecto de la temperatura de incubación sobre la remoción de Cobalto (II) (1.0 g de biomasa, 200 mg/L Cobalto (II), pH 6.5, 100 rpm).

En relación al efecto de diferentes concentraciones de Cobalto (II) en solución, sobre la remoción del mismo, a un pH de 6.5  $\pm$  0.2, con 1 g de biomasa de cáscara de naranja, a 28°C, y 100 rpm, se encontró que, a mayor concentración del metal, la remoción es mayor, hasta 225 mg/L del metal, elimina el 43% del mismo a los 240 minutos, y a mayores concentraciones, no aumenta la remoción del mismo (Figura 3), lo cual es similar a otros reportes de la literatura, entre los que se encuentran los hongos *Paecilomyces* sp., *Penicillium* sp. y *A. niger* [16], para el polvo de hojas de *C. nucifera*, que reduce la concentración de Cobalto (II) un 84.82% in 70 min at a pH de 5.0 [22], para la paja de arroz y el alga marina *Macrocystis pyrifera*, en las cuales la adsorción del metal aumenta al incrementarse la concentración de este [26, 27], pero son diferentes para lo reportado para el alga *H. valentiae* [20], en la cual se ha reportado que la capacidad de adsorción aumenta al incrementar la concentración inicial de Cobalto (II) de 181 a 600 mg/L, y para las hojas de *Tectona grandis*, obtenido de tierras de cultivo del distrito de Vellore, India [28].

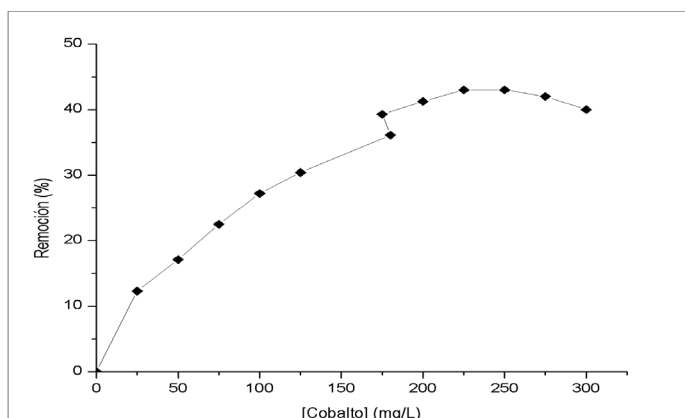


Figura 3. Efecto de diferentes concentraciones de Cobalto (II) sobre la remoción de éste (1.0 g de biomasa, 28°C, pH= 6.5, 100 rpm, 100 rpm).

En la figura 4, se observa el efecto de la concentración de la biomasa sobre la remoción del metal. Si se incrementa la concentración de ésta, se aumenta la eliminación del metal en solución, pues con 10 gramos de biomasa, se remueve el 100% a los 240 minutos, mientras que con 1 g de biomasa se remueve el 42% en el mismo tiempo de incubación, debido a que hay más sitios de unión de este, pues la cantidad de bioadsorbente añadido, determina el número de sitios de unión disponibles para la bioadsorción de Cobalto (II) [17]. Estos resultados son similares a los reportados para algunas biomásas naturales y microorganismos como *P. aeruginosa* SPB-1 [21], para el polvo de hojas de *C. nucifera* [22], para la paja de arroz [26], el alga marina *M. pyrifera* [27] y un compuesto de nanocelulosa/nanobentonita [29]. Pero, son diferentes a lo reportado para biomasa de Té verde (83.5% de remoción con 0.25 de biomasa [10].

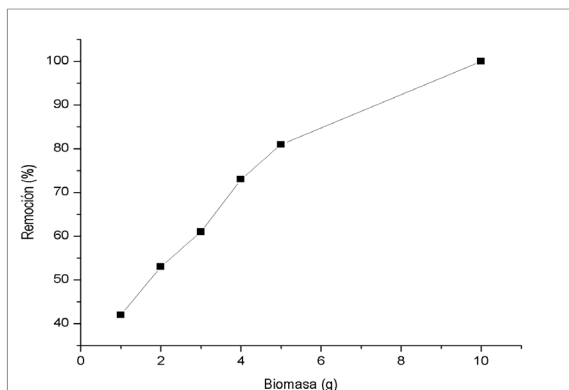


Figura 4. Efecto de diferentes concentraciones de biomasa sobre la remoción de Cobalto (II) (200 mg/L, 28°C, pH= 6.5, 100 rpm).

Con objeto de analizar el posible uso de la biomasa para eliminar Cobalto (II) de desechos industriales, se adaptó un ensayo de biorremediación en solución acuosa, incubando 10 gramos de la biomasa natural con aguas residuales contaminadas con 50 mg/L de Cobalto (II) (ajustado), a 28°C y 100 rpm (muestras obtenidas de una laguna de desechos industriales “Tanque Tenorio”, localizada al oeste de la Ciudad de San Luis Potosí) [30, 31, 32], observando que después de 7 días de incubación se remueve el 93% de la concentración inicial del metal de la muestra de agua contaminada, (Figura 5), lo cual coincide con algunos reportes de la literatura con diferentes biomazas y microorganismos en la remoción del mismo metal como: los hongos *Paecilomyces* sp., *Penicillium* sp. y *A. niger* [16], la acumulación de Cobre y Cobalto por *Eichhornia crassipes* [33], la biorremediación de aguas contaminadas con diferentes metales pesados con las biomazas de la cáscara de naranja amarga verde (*Citrus aurantium*), kumquat (*Citrus japonica*) y semilla de uva palomino fino (*Vitis vinifera* “Palomino”) [34] y la bioadsorción de diferentes metales pesados por el hongo *A. niger* [35].

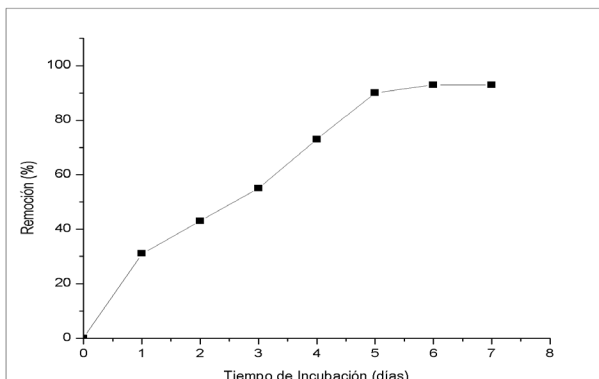


Figura 5. Biorremediación de Cobalto (II) por la biomasa de cáscara de naranja a partir de agua contaminada (100 mL) con 50 mg de Cobalto (II/L, (ajustado). 10 g de biomasa, 28°C, 100 rpm).

Los datos obtenidos demuestran que esta biomasa tiene la capacidad para remover Cobalto en solución, lo cual coincide con algunos reportes de la literatura, utilizando la misma biomasa para la remoción de diferentes contaminantes, como la remoción de cromo (VI) [9], cadmio, zinc, cobalto y níquel [36].

## CONCLUSIONES

La biomasa de la cáscara de naranja mostro una buena capacidad para bioabsorber 200 mg/L de Co (II) en solución, después de 240 minutos de incubación, a 28°C, una agitación constante de 100 rpm con 1 g de biomasa; por otro lado, la biomasa puede remover eficientemente el metal *in situ* (93% de remoción, con 7 días de incubación, 10 g de biomasa, en agua contaminada con el metal. Estos resultados sugieren la potencial aplicabilidad esta biomasa para la remediación de lugares contaminados con dicho metal.

## REFERENCIAS

1. O. Moreiras Tuni, A. Carajal, Cabrera Forneiro, L. y Cuadrado Vives C. Tablas de Composición de los Alimentos. Guía Práctica. S.A. Ed. Pirámide. España. (2013).
2. Centro de Investigación Regional Noreste. INIFAP. [www.inifapcirne.gob.mx](http://www.inifapcirne.gob.mx). (2017)
3. S. Rivera-López, A. Perales-Salvador, M. Del Valle-Sánchez, I. Caamal-Cauich. Panorama de la producción y comercialización de naranja en México. 13 (7): 9-14 (2020).
4. C.L. Hernández Hernández, y G. Galindo Mendoza. Breve Historia de la citricultura en la zona media potosina. Universitarios Potosinos. 241: 18-23 (2019).
5. S. del Pozo de la Calle, J.M. Ávila Torres, E. Ruiz Moreno, T. Valero, G. G. Varela Moreiras. Valor natural de las naranjas y clementinas. Fundación Española de la Nutrición (FEN). 1-12 (2012).
6. M.I. Díaz-de Alba, J.A. Gestos-Trojas, M.D. Granado-Castro, M.D. Galindo-Riaño, M.J. Casanueva-Marengo. Potencial uso de residuos agroalimentarios en la eliminación de metales contaminantes para la mejora del medioambiente. XLI Jornadas de Viticultura y Enología de la Tierra de Barros. I Congreso Agroalimentario de Extremadura. 367-385 (2019).
7. V.I. Valdez, B.J. Acevedo, B.J. y S.C. Hernández. Distribution and potential of bioenergy resources from agricultural activities in Mexico. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 14: 2147-2153 (2010).
8. J. M. Sánchez-Silva, R.R. González-Estrada, F.J. Blancas-Benitez y A. Fonseca-Cantabrana. Utilización de subproductos agroindustriales para la bioadsorción de metales pesados. TIP Rev. Esp. en Ciencias Quim-Biol. 23: 1-18 (2020).
9. I. Acosta-Rodríguez, H.M. González Sánchez, M.G. Moctezuma-Zárate, J.F. Cárdenas González y V. M. Martínez Juárez. Remoción de Cromo (VI) en solución por la biomasa de la cáscara de naranja (*Citrus sinensis* Osbeck). Tlatemoani. Rev. Acad. de Inv. UASLP. 9:1-17 (2012).

10. D. Imessaoudene, N. Bensacia, y F. Chenoufi. Removal of cobalt(II) from aqueous solution by spent green tealeaves. *J. of Radioanal. Nuc. Chem.* 324: 1245–1253 (2020).
11. N.A. Medellín-Castillo, M.G. Hernández-Ramírez, J.J. Salazar-Rábago, G.J. Labrada-Delgado y A. Aragón-Piña. Bioadsorción de Plomo (II) presente en solución acuosa sobre residuos de fibras naturales procedentes de la industria ixtlera *Agave lechuguilla* Torr. y *Yucca carnerosana* (Trel.). *Rev. Int. Cont. Amb.* 33 (2): 269-280 (2017).
12. L. Vizcaíno Mendoza, N. Fuentes Molina. Biosorción de Cd, Pb y Zn por biomasa pretartada de algas rojas, cáscara de naranja y tuna. *Ciencia e Ingeniería Neogranadina.* 25 (1): 43–60 (2015).
13. D.L. Ajifack, J.N. Ghogomu, T.D. Noufame, J. N. Ndi y J. M. Ketcha. Adsorption of Cu (II) Ions from Aqueous Solution onto Chemically Prepared Activated Carbon from *Theobroma cacao*. *British J. of Appl. Science & Technol.* 4(36): 5021-5044 (2014).
14. V. Hernández López, M.M. Nájera Pérez, J.F. Cárdenas González, V.M. Martínez Juárez e I. Acosta Rodríguez. Utilidad de la cáscara de aguacate (*Persea americana*) para la eliminación de Cromo (VI) de aguas contaminadas. *Transver. Cient. Tecnol.* 4 (1): 110-117 (2020).
15. G. Charlot. *Colorimetric Determination of Elements*, Elsevier Publishing Company-Amsterdam-London-New York, New York, NY, USA, 12th edition, 1964.
16. J.F. Cárdenas González, A.S. Rodríguez Pérez, J.M. Vargas Morales, V.M. Martínez Juárez, I. Acosta Rodríguez, M. Michel Cuello, G. Gallegos Fonseca, M.E. Escalera Chávez, y A. Muñoz Morales. Biosorption of Cobalt (II) from aqueous solutions by fungal biomasses. *Bioinor. Chem. Appl.* Volume 2019. Article ID 8757149, 8 pages.
17. D. Hymavathi y G. Prabhakar. Optimization, equilibrium, and kinetic studies of adsorptive removal of cobalt(II) from aqueous solutions using *Cocos nucifera* L. *Chem. Engin. Comm.* 204 (9): 1094–1104 (2017).
18. R. Vannela y S. K. Verma.  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ , and  $\text{Zn}^{2+}$  accumulation by *Cyanobacterium Spirulina platensis*. *Biotechnol. Prog.* 22 (5): 1282–1293 (2006).
19. F. Li, Z. Gao, X. Li, and L. Fang. The effect of environmental factors on the uptake of  $^{60}\text{Co}$  by *Paecilomyces catenulannulatus*. *J. Radioanal. Nuc. Chem.* 299 (3): 1281–1286 (2013).
20. L. Vafajoo, R. Cheraghi, R. Dabbagh, y G. McKay. Removal of cobalt (II) ions from aqueous solutions utilizing the pre-treated 2-*Hypnea Valentiae* algae: equilibrium, thermodynamic, and dynamic studies. *Chem. Eng. J.* 331, 39–47 (2018).
21. A. Paraneiswaran, S. K. Shukla, T. Subba Rao y K. Prashanth. Removal of toxic Co-EDTA complex by ahalophilic solar-salt-pan isolate *Pseudomonas aeruginosa* SPB-1. *Chemosphere*, 95: 503–510 (2014).
22. R. Dabbagh, Z.A. Moghaddam y H. Ghafourian. Removal of cobalt(II) ion from water by adsorption using intact and modified *Ficus carica* leaves as low-cost natural sorbent. *Des. Water Treat.* 57 (42): 9890-19902 (2016).
23. M. Kapahi y S. Sachdeva, Bioremediation options for heavy metals. *J. health & Poll.* 9(24): 1-20 (2019).

24. D. Hymavathi y G. Prabhakar. Studies on the removal of Cobalt(II) from aqueous solutions by adsorption with *Ficus benghalensis* leaf powder through response surface methodology. Chem. Eng. Comm. 204 (12): 1401–1411 (2017).
25. L. Dusengemungu, G. Kasali, C. Gwanama y K. O. Ouma. Recent advances in biosorption of copper and cobalt by filamentous fungi. Frontiers in Microbiol. 11: 1-16. 2020.
26. A.A. Swelam, M.B. Awad, A.M.A. Salem y A.S. El-Feky. Biosorption of cobalt(II) ions from aqueous solution using rice straw and its modification. J. Scien. Eng. Res. 4 (1):121–129 (2017).
27. M. Rabanal Atalaya. Estudio de la biosorción de Co(II) por el alga marina *Macrocistis pyryfera*. Tesis Profesional. Químico. Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Lima, Perú. (2006).
28. S. Vilvanathan and S. Shanthakumar. Column adsorption studies on nickel and cobalt removal from aqueous solution using native and biochar form of *Tectona grandis*. Environ. Progress & Sustain. Energy. 36 (4): 1030–1038 (2017).
29. T.S. Anirudhan, J. Deepa y J. Christa. Nanocellulose/nanobentonite composite anchored with multi-carboxyl functional groups as an adsorbent for the effective removal of Cobalt(II) from nuclear industry wastewater samples. J. Colloid Interface Science. 467: 307–320 (2016).
30. B. López Álvarez. Cambios de uso de suelo y su impacto en el sistema acuífero del valle de San Luis Potosí, aplicando modelación numérica. Tesis Doctoral En Ciencias Ambientales. Instituto Potosino de Ciencia y Tecnología, San Luis Potosí, SLP, México, 2012.
31. Comité Técnico del Agua Subterránea (COTAS). Estudio técnico respecto a las condiciones geohidrológicas y sociales del acuífero 2411 “San Luis Potosí” en el Estado de San Luis Potosí: San Luis Potosí. Reporte, 74: Comité Técnico de Agua Subterránea del Acuífero del Valle de San Luis Potosí, Comité Técnico del Agua Subterránea (COTAS), Rio Verde, San Luis Potosí, 2005.
32. Norma Oficial Mexicana Nom-127-SSA1-1994. Salud ambiental, agua para uso y consumo humano-límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización, Estados Unidos Mexicanos Secretaría de Salud, Norma Oficial Mexicana Nom-127-SSA1-1994, México, 1994.
33. S. Leenu y D. Sheela. Impact of Co and Cu (heavy metals) on *Eichhornia crassipes* (Mart) solms, with special reference to bioaccumulation and phytoremediation. Asian J. of Science and Technol. 7 (05): 2996-2998 (2016).
34. L. Sánchez Ponce. Aplicación de residuos vegetales en el tratamiento de aguas contaminadas por metales. Trabajo de Fin de Grado en Química. Facultad de Ciencias. Universidad de Cadiz. España (2018).
35. M Flores Rivera, N. Pacheco Castillo, J. Cárdenas González, M.G. Moctezuma Zarate, V. Martínez Juárez, A. Rodríguez Pérez e I. Acosta Rodríguez. Bioadsorción de Diferentes Metales Pesados por el Hongo *Aspergillus niger*. Actas Inageq. 25: 167-180 (2019).
36. X. Li, Y. Tang, X. Cao, D. Lu, F. Lou y W. Shao. 2008. Preparation and evaluation of orange peel cellulose adsorbents for effective removal of cadmium, zinc, cobalt and nickel. Colloids and Surfaces. 317: 512-521 (2008).

# PROPOSTA DE MÉTODO ALINHADO A QUÍMICA VERDE E AOS OBJETIVOS DE DESENVOLVIMENTO SUSTENTÁVEL PARA A PRODUÇÃO DE BIARILAS PELA REAÇÃO DE SUZUKI-MIYAUURA

Data de submissão: 26/06/2023

Data de aceite: 01/08/2023

### Aires da Conceição Silva

Universidade Federal do Rio de Janeiro  
(UFRJ)  
Rio de Janeiro – RJ  
<http://lattes.cnpq.br/1242439730705298>

### Igor Zanetti

Universidade Federal do Rio de Janeiro  
(UFRJ)  
Rio de Janeiro – RJ  
<http://lattes.cnpq.br/9716064933164571>

### Alan José Corrêa Manso

Universidade do Estado do Rio de Janeiro  
(UERJ)  
Rio de Janeiro – RJ  
<http://lattes.cnpq.br/0241243693600668>

### Jaqueline Dias Senra

Universidade do Estado do Rio de Janeiro  
(UERJ)  
Rio de Janeiro – RJ  
<http://lattes.cnpq.br/2414478097536024>

### Andréa Luzia Ferreira de Souza

Universidade Federal do Rio de Janeiro  
(UFRJ)  
Rio de Janeiro – RJ  
<http://lattes.cnpq.br/8279854650158383>

### Luiz Fernando Brum Malta

Universidade Federal do Rio de Janeiro  
(UFRJ)  
Rio de Janeiro – RJ  
<http://lattes.cnpq.br/5615644232629670>

**RESUMO:** Neste trabalho, foi evidenciada a formação de paládio 0 (Pd(0)) na ausência de quaisquer agentes redutores clássicos em um meio contendo hidróxido duplo lamelar de magnésio e alumínio (HDL -  $Mg^{2+}/Al^{3+}$ ) e *N,N*-dimetilformamida. A análise por DRX mostrou a presença de fases cristalinas de paládio no composto Pd/HDL. As reações de Suzuki-Miyaura em meio aquoso foram realizadas à temperatura ambiente e bons rendimentos foram obtidos com substratos de bromoarenos e iodoarenos usando o sistema ternário Pd-CD-HDL (CD=ciclodextrina) como catalisador. Os resultados catalíticos mostraram o desenvolvimento de um método alinhado com princípios da Química Verde e com Objetivos de Desenvolvimento Sustentável da ONU.

**PALAVRAS-CHAVE:** Paládio, ciclodextrina, hidróxido duplo lamelar, reação de Suzuki-Miyaura, “química verde”.



# PROPOSAL FOR A METHOD ALIGNED WITH GREEN CHEMISTRY AND THE SUSTAINABLE DEVELOPMENT GOALS FOR THE PRODUCTION OF BIARYLS BY THE SUZUKI-MIYaura REACTION

**ABSTRACT:** In this work, the formation of palladium 0 (Pd(0)) was evidenced in the absence of any classical reducing agents in a medium containing layered double hydroxide of magnesium and aluminum (LDH -  $Mg^{2+}/Al^{3+}$ ) and *N,N*-dimethylformamide. XRD analysis showed the presence of palladium crystalline phases in the Pd/LDH composite. The Suzuki-Miyaura reactions in aqueous medium were carried out at room temperature and good yields were obtained with substrates of bromoarenes and iodoarenes using the ternary system Pd-CD-LDH (CD=cyclodextrin) as catalyst. The catalytic results showed the development of a method aligned with the principles of Green Chemistry and the UN Sustainable Development Goals.

**KEYWORDS:** Palladium, cyclodextrin, layered double hydroxide, Suzuki-Miyaura reaction, "green chemistry".

## 1 | INTRODUÇÃO

A reação de Suzuki-Miyaura está entre as reações de acoplamento carbono-carbono catalisadas por paládio e envolve eletrófilos orgânicos e compostos de organoboro [MIYaura, 1995; SUZUKI, 1999; LIU, 2010]. Esta reação é de grande importância, principalmente pelo seu emprego em etapas de síntese de princípios ativos importantes para a indústria farmacêutica [FARHANG, 2022]; e de componentes orgânicos para aplicação em diodos emissores de luz orgânicos (OLEDs) [XIE, 2022]. Em geral, a fácil disponibilidade dos materiais de partida (haletos orgânicos e ácidos borônicos), alta reatividade em condições reacionais brandas, tolerância a uma ampla gama de funcionalidades, formação de produtos não tóxicos, pequena quantidade de catalisador usado na reação e a possibilidade de usar água como solvente ou co-solvente contribui para o seu crescente interesse [ALONSO, 2008]. O foco no desenvolvimento sustentável tem direcionado inúmeros planejamentos ambientais de novas metodologias sintéticas [SHELDON, 2007]. Neste sentido, deve-se salientar a necessidade do alinhamento com os princípios da Química Verde [CORRÊA, 2009], como o emprego da catálise, a eficiência energética (reações a temperatura ambiente), diminuição do uso de solventes orgânicos e economia de átomos (minimização da formação de subprodutos); bem como o alinhamento a alguns Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS) da ONU [ONU, 2023], como o consumo e produção responsáveis (ODS 12, por exemplo, a produção de fármacos seguindo os princípios da Química Verde), e a vida na água (ODS 14, por exemplo evitando-se o uso e posterior descarte de solventes orgânicos e aditivos tóxicos em corpos d'água). Nesta perspectiva, processos catalíticos que minimizem ou evitem o uso de agentes tóxicos e empreguem meio aquoso a temperatura ambiente são altamente desejáveis. Nos últimos anos, o uso de receptores supramoleculares solúveis,

como as ciclodextrinas, tem se destacado nas abordagens mais eficientes em catálise levando em consideração o foco nas questões ambientais [WILKINSON, 2005].

As ciclodextrinas (CDs), oligossacarídeos cíclicos obtidos a partir da degradação enzimática do amido, têm sido aplicadas em diversas transformações sintéticas importantes [HEDGES, 1998]. Estruturalmente, eles são compostos de resíduos de D-glicopirranose ligados por ligações  $\alpha$ -1,4. Devido à sua cavidade hidrofóbica, um grande número de compostos orgânicos pode formar complexos de inclusão do tipo hóspede-hospedeiro em meio aquoso, o que causa aumento significativo da solubilidade das moléculas hóspedes. As CDs têm sido utilizadas em catálise [HEDGES, 1998; SENRA, 2007], sistemas de liberação controlada de fármacos [UEKAMA, 2002. PARK, 2009] e na remoção seletiva de substratos orgânicos em efluentes contaminados [CASSEZ, 2006]. As CDs também podem atuar como agentes redutores e estabilizadores de nanopartículas metálicas [SENRA, 2008; SENRA, 2009; DE BARROS, 2020; DE SOUZA, 2022].

Hidróxidos duplos lamelares (HDLs) também são conhecidos como compostos do tipo hidrotalcita ou argilas aniônicas, pois apresentam espécies aniônicas no espaço interlamelar [RIVES, 1999]. Os HDLs podem ser representados pela fórmula geral  $[M_{1-x}^{II}M_x^{III}(\text{OH})_2]^{x+}[A_{x/n}^{n-} \cdot m\text{H}_2\text{O}]^x$ , onde  $M^{II}$  e  $M^{III}$  são cátions divalentes e trivalentes, respectivamente; o valor de  $x$  é igual à razão molar de  $\frac{M^{III}}{M^{II}+M^{III}}$ , enquanto  $A$  é o ânion interlamelar de valência  $n$  [SABBAR, 2007]. A estrutura dos HDLs é baseada em folhas do tipo brucita carregadas positivamente e as cargas positivas são balanceadas pela intercalação de ânions nas regiões interlamelares [LIANG, 2013]. HDLs têm muitas aplicações em catálise heterogênea como catalisadores ou precursores de catalisadores [XU, 2011; MORA, 2006; FRANCOVÁ, 2007; JIMÉNEZ-SANCHIDRIÁN, 2006].

O presente trabalho reporta a influência de um sistema ternário HDL-Pd-CD na reação de Suzuki em condições brandas em alinhamento aos princípios da Química Verde e aos Objetivos de Desenvolvimento Sustentável da ONU.

## 2 | EXPERIMENTAL

### 2.1 Materiais

Todos os produtos químicos eram de grau reagente ou grau analítico, quando disponíveis, e foram usados sem purificação adicional. Todas as soluções aquosas foram preparadas com água Milli-Q.

### 2.2 Síntese do HDL

O hidróxido duplo lamelar de Mg/Al foi obtido usando uma solução contendo 0,006 mol de  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  e 0,003 mol de  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Mg(II)/Al(III)} = 2$ ) em 100 mL de água Milli-Q. Sob agitação vigorosa, o HDL foi preparado por coprecipitação a

pH constante ( $\approx 10$ ) com uma solução de NaOH ( $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ ) à temperatura ambiente. A suspensão assim obtida foi filtrada, lavada com água Milli-Q e seca em estufa.

### 2.3 Síntese do compósito PD/HDL

O compósito Pd/HDL foi preparado misturando-se HDL em uma solução de  $\text{Na}_2\text{PdCl}_4$   $0,025 \text{ mol.L}^{-1}$  em *N,N*-dimetilformamida (DMF) (Pd:HDL; 1:2) a  $80^\circ\text{C}$  por 24h. Inicialmente, a solução de paládio em DMF se tornou amarela, alguns minutos após a adição de HDL ao sistema a mistura começou a escurecer e, após cerca de 1 hora de reação, apareceu um precipitado de cor preta. Após 24 horas de reação toda a solução tornou-se escura. O sólido preto obtido foi filtrado, lavado com porções de DMF e seco em estufa apropriada.

### 2.4 Procedimento geral para reação de Suzuki

Em um balão de fundo redondo de 25 mL contendo haleto de arila (1,0 equivalente), ácido fenilborônico (1,2 equivalentes),  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (2,0 equivalentes), o catalisador de paládio foi suspenso em 5 mL do solvente à temperatura ambiente. Após o término da reação, a mistura reacional foi extraída com éter dietílico (20 mL). A fase orgânica foi então filtrada em Celite®, lavada com água e seca sob  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  anidro. A solução foi filtrada e o solvente foi evaporado. O produto assim obtido foi caracterizado por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas (CG-EM) e Ressonância Magnética Nuclear de  $^1\text{H}$  ( $^1\text{H}$ -RMN).

### 2.5 Caracterização dos materiais

Perfis de difração de raios X de pó (DRX) foram registrados em um difratômetro Rigaku Ultima IV usando radiação CuK $\alpha$ . As varreduras foram realizadas em uma faixa de  $2\theta$  de  $5^\circ$  a  $80^\circ$ , usando uma resolução de  $0,05^\circ$  e tempo de contagem de 1 s em cada ponto.

Os espectros de infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR) foram registrados em um espectrofotômetro Nicolet Magna-IR 760 com resolução de  $4 \text{ cm}^{-1}$  e um número de 16 varreduras usando a faixa de número de onda de 400 a  $4000 \text{ cm}^{-1}$ . As amostras foram preparadas misturando os sólidos em pó com KBr.

A análise de fluorescência de raios X (FRX) foi realizada em um espectrômetro de raios X de comprimento de onda sequencial Philips PW 2400. Imagens de microscópio eletrônico de varredura (MEV) e espectroscopia de raios-X de dispersão de energia foram realizadas em um microscópio JEOL JSM 6460-LV operando entre 10-20 kV e equipado com um espectrômetro de raios-X de dispersão de energia.

Áreas específicas BET, diâmetros de poros e volumes de poros foram calculados a partir de isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio que foram obtidas a  $77,3 \text{ K}$  usando um instrumento Quantachrome Novawin. As amostras foram pré-tratadas em vácuo a  $453 \text{ K}$  por 5 h antes do uso. Áreas específicas foram calculadas pelo método BET (Brunauer,

Emmett e Teller) [BRUNAUER, 1938] e a distribuição de poros foi estabelecida pelo método BJH (Barret, Joyner e Halenda) [BARRETT, 1951].

As análises de cromatografia gasosa com espectrometria de massas (CG-EM) foram realizadas em cromatógrafo modelo GCMS-QP2010Plus com coluna RTX-5MS (com fase estacionária de 5% difenil e 95% dimetilpolisiloxano) 30 m x 0,25 mm x 0,25  $\mu$ m de espessura. O gás carreador utilizado foi o He (100,0 kPa) na vazão de 1,33 ml/min. A interface GC com um detector seletivo de massa foi mantida a 240°C. O programa usado na análise foi: temperatura do injetor = 240°C, temperatura do detector = 260°C, temperatura da coluna = 100°C - 240°C, taxa de variação da temperatura da coluna = 10°C/min, volume de injeção = 0,5  $\mu$ L.

### 3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1 Difração de raios X em pó

A Figura 1 mostra os difratogramas de raios X de HDL (a) e do compósito Pd/HDL (b). O difratograma do HDL (Fig. 1a) é típico de um material em camadas tipo hidrotalcita indexado de acordo com o cartão #0014738 do American Mineralogist.

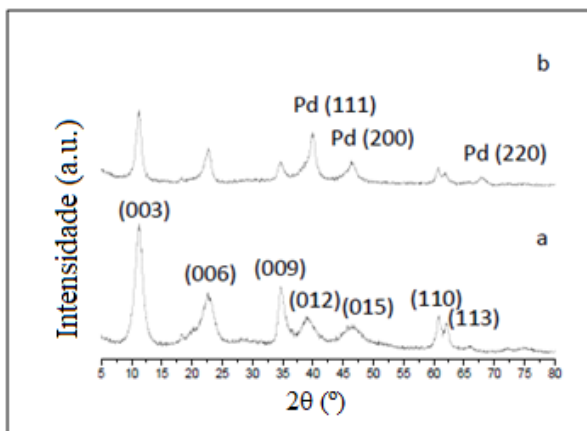


Figura 1. Difratogramas de (a) HDL e (b) compósito Pd/HDL.

O difratograma do compósito Pd/HDL (Fig. 1b) mostrou três picos adicionais (Fig. 1b) em  $2\theta = 40,15^\circ$ ,  $46,7^\circ$  e  $68,15^\circ$ . Trabalhos anteriores na literatura relataram algumas modificações no perfil de difração de HDL supostamente devido à intercalação de  $\text{PdCl}_4^{2-}$  [MORA, 2006]. No presente trabalho, buscamos a origem das alterações observadas em Pd/HDL em relação ao HDL. Com base no padrão Crystmet #AL3277, identificamos essas reflexões adicionais como correspondendo aos três planos (111), (200) e (220) da fase de paládio elementar que, de alguma forma, foi formada no material [FENG, 2012; XIONG, 2005].

### 3.2 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR)

A Figura 2 mostra os espectros de FT-IR para HDL e para o compósito Pd/HDL na região de 400-4000  $\text{cm}^{-1}$ . Ambos exibem uma banda larga em 3500  $\text{cm}^{-1}$  que pode ser atribuída ao estiramento O-H; uma banda em 1630  $\text{cm}^{-1}$  que é típica da vibração de deformação angular da molécula de água e uma banda em 450  $\text{cm}^{-1}$  que pode ser atribuída às vibrações do  $\text{Al}^{3+}$  coordenado octaetricamente. Em relação à banda centrada em 1384  $\text{cm}^{-1}$  no espectro do HDL (Figura 2a), ela pode ser atribuída ao estiramento NO do nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ). Como este sinal quase desaparece no espectro do compósito Pd/HDL (Fig. 2b) pode-se inferir que ocorreu o processo de troca iônica, corroborando a análise elementar CHN (Tabela 1): Esta análise indicou uma diminuição na quantidade de nitrogênio (do  $\text{NO}_3^-$ ) para Pd/HDL em relação ao HDL. Outra característica importante a ser discutida no espectro do compósito Pd/HDL é o aumento de intensidade para o modo de deformação no plano de  $\text{CO}_3^{2-}$  em 642  $\text{cm}^{-1}$  que segundo a literatura [MORA, 2011] estaria correlacionado com o processo de intercalação do  $\text{PdCl}_4^{2-}$  em HDL.

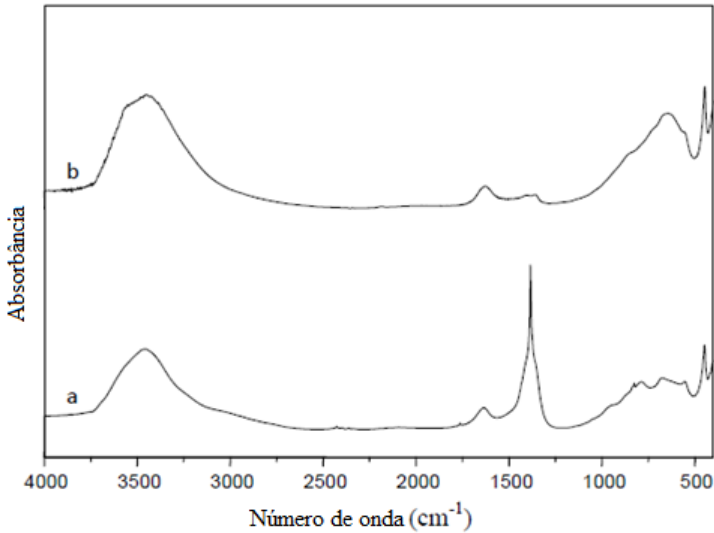


Figura 2. Espectros FT-IR para (a) HDL e (b) compósito Pd/HDL.

	C (%)	H (%)	N (%)
HDL	1.25	3.73	3.56
Pd/HDL	1.29	3.71	0.21

Tabela 1. Análise elementar de CHN de HDL e compósito Pd/HDL.

### 3.3 Microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia dispersiva de energia de raios X

Como parte da análise morfológica, as imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) usando sinais de elétrons retroespalhados de HDL e do compósito Pd/HDL são mostradas na Fig. 3. A imagem à esquerda na Fig. 3 evidencia que o HDL apresenta aglomerados grandes, mas de tamanho heterogêneo enquanto a imagem da direita mostra que o compósito Pd/HDL é mais disperso e homogêneo, com partículas menores.

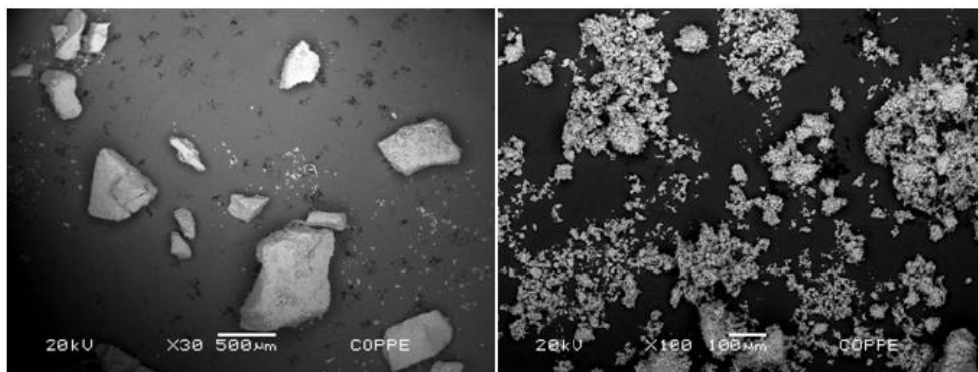


Figura 3. Imagens de MEV de HDL (esquerda, ampliação: 30x) e composto Pd/HDL (direita, ampliação: 100x).

As imagens dos raios X emitidos (Fig. 4) obtidas por espectroscopia de energia dispersiva de raios X do compósito Pd/HDL mostram a distribuição homogênea de paládio (em vermelho) e cloro (em azul) ao longo da amostra. Esta observação sustenta que nenhuma segunda fase contendo paládio e/ou cloro segregou da matriz para este compósito, o que permite inferir que ou ambos ou um dos dois foi inserido no espaço interlamelar.

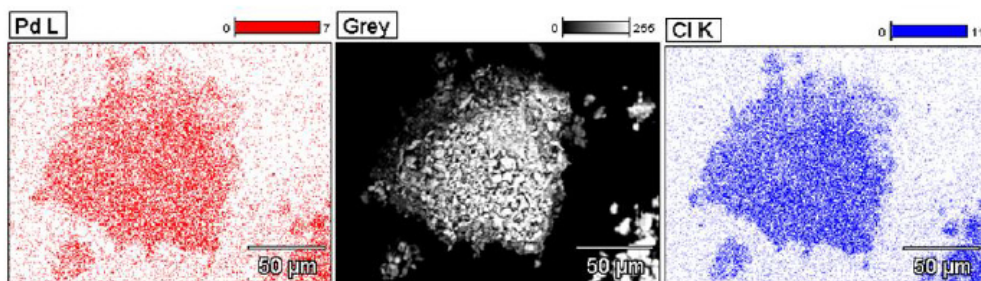


Figura 4. Imagens de raios X característicos emitidos pelos elementos Pd e Cl no compósito Pd/HDL

A análise por fluorescência de raios X permitiu estabelecer quantitativamente a proporção de cada elemento que está presente no compósito Pd/HDL, Pd: 1,06%; Mg: 20,13%; Al: 11,85%.

3.4 Propriedades texturais

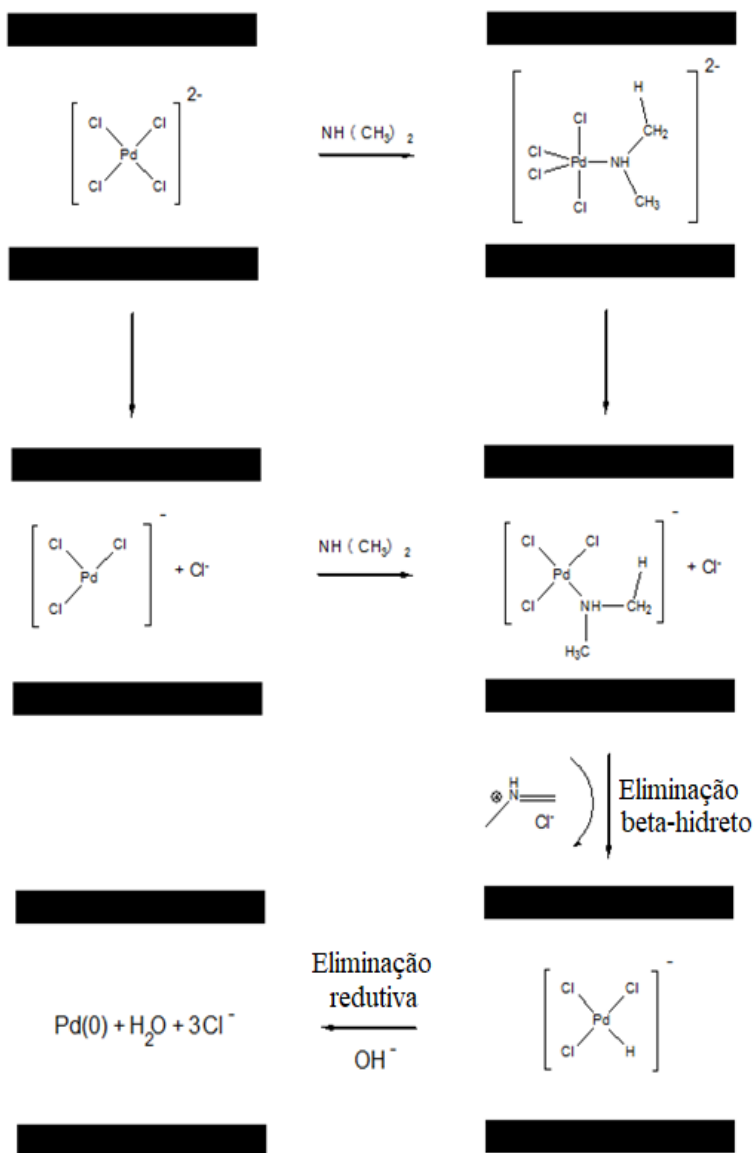
A Tabela 2 lista as áreas específicas, diâmetros médios de poros e volumes de poros de HDL e do compósito Pd/HDL. O compósito Pd/HDL possui maior área superficial específica que o HDL devido aos espaços vazios gerados na região interlamelar que surgem da estequiometria do processo de troca iônica, dois grupos NO<sub>3</sub><sup>-</sup> por um PdCl<sub>4</sub><sup>2-</sup>. No entanto, ambos materiais podem ser classificados como sólidos microporosos.

Amostra	A <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g) <sup>a</sup>	d <sub>p</sub> (nm) <sup>b</sup>	V <sub>p</sub> (cm <sup>3</sup> /g) <sup>c</sup>
HDL	6.099	2.161	0.0169
Pd/HDL	7.834	1.736	0.0176

<sup>a</sup> Área específica. <sup>b</sup> Diâmetro de poros. <sup>c</sup> Volume de poros.

Tabela 2. Propriedades texturais de HDL e compósito Pd/HDL.

Com tudo isso em mente, é evidente que em um primeiro momento ocorre o processo de troca iônica entre as espécies NO<sub>3</sub><sup>-</sup> e PdCl<sub>4</sub><sup>2-</sup> seguido por um segundo evento em que o Pd(II) é reduzido a Pd(0). Com relação a este último evento, não temos conhecimento de nenhum meio pelo qual a matriz HDL possa exercer o processo de redução metálica. No entanto, é importante dizer que o processo de troca iônica foi realizado na presença do solvente *N,N*-dimetilformamida (DMF). É senso comum que o DMF não é estável na presença de ácidos ou bases fortes. Especificamente falando sobre hidróxidos, os produtos da decomposição do DMF são o íon formiato e a dimetilamina por hidrólise alcalina [BUNCEL, 1970]. Pela proposta mecanística apresentada no Esquema 1 explica-se a formação do paládio (0) a partir da oxidação da dimetilamina ao íon imínio correspondente. Propusemos dois mecanismos (via associativa ou dissociativa) referentes à substituição do íon cloreto por dimetilamina. Na última etapa, a eliminação redutiva auxiliada pelas espécies OH<sup>-</sup> leva à formação de Pd(0).



Esquema 1: Proposta mecanística para a redução de Pd(II) mediada por dimetilamina no espaço interlamelar.

### 3.5 Reações de Suzuki

Devido à importância das reações de Suzuki, uma metodologia empregando um sistema catalítico ternário paládio/ciclodextrina/HDL foi investigada usando uma reação modelo entre 4-bromoacetofenona e ácido fenilborônico. Todos os resultados estão resumidos na tabela 3.



Entrada	Solvente	Catalisador	Pd:CD	Ciclodextrina	Tempo (h)	Conversão <sup>a</sup> (%)
1	H <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> PdCl <sub>4</sub> 1%	-	-	24	26
2	H <sub>2</sub> O:Álcool isopropílico (60%:40%)	Na <sub>2</sub> PdCl <sub>4</sub> 1%	-	-	24	>99
3	H <sub>2</sub> O:Álcool isopropílico (80%:20%)	Na <sub>2</sub> PdCl <sub>4</sub> 1%	-	-	24	>99
4	H <sub>2</sub> O:Álcool isopropílico (90%:10%)	Na <sub>2</sub> PdCl <sub>4</sub> 1%	-	-	24	70
5	H <sub>2</sub> O:Álcool isopropílico (90%:10%)	Na <sub>2</sub> PdCl <sub>4</sub> 1%	1:1	β-CD	24	68
6	H <sub>2</sub> O:Álcool isopropílico (90%:10%)	Na <sub>2</sub> PdCl <sub>4</sub> 1%	1:10	β-CD	24	86
7	H <sub>2</sub> O:Álcool isopropílico (90%:10%)	Na <sub>2</sub> PdCl <sub>4</sub> 1%	10:1	β-CD	24	59
8	H <sub>2</sub> O: Álcool isopropílico (90%:10%)	Na <sub>2</sub> PdCl <sub>4</sub> 1%	1:10	HP-β-CD	24	>99
9	H <sub>2</sub> O: Álcool isopropílico (90%:10%)	Na <sub>2</sub> PdCl <sub>4</sub> 1%	1:10	β-CD-SO <sub>3</sub> Na	24	86
10	H <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> PdCl <sub>4</sub> 1%	1:10	HP-β-CD	24	>99
11	H <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> PdCl <sub>4</sub> 0.5%	1:10	HP-β-CD	24	66
12	H <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> PdCl <sub>4</sub> 0.5%	1:20	HP-β-CD	24	>99
13	H <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> PdCl <sub>4</sub> 0.5%	1:20	HP-β-CD	2	57
14	H <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> PdCl <sub>4</sub> 0.5%	1:20	HP-β-CD	4	58
15	H <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> PdCl <sub>4</sub> 0.5%	1:20	HP-β-CD	6	89
16	H <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> PdCl <sub>4</sub> 0.5%	1:20	HP-β-CD	7	93
17	H <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> PdCl <sub>4</sub> 0.5%	1:20	HP-β-CD	8	>99
18	H <sub>2</sub> O	Pd/HDL 0.5%	1:20	HP-β-CD	8	>99
19	H <sub>2</sub> O	Pd/HDL 0.5%	-	-	8	93
20	H <sub>2</sub> O	HDL	-	HP-β-CD	8	-
21	H <sub>2</sub> O	Pd/HDL 0.1%	1:20	HP-β-CD	8	>99
22	H <sub>2</sub> O	Pd/HDL 0.01%	1:20	HP-β-CD	8	30
23	H <sub>2</sub> O	Pd/HDL 0.1%	1:20	HP-β-CD	3	60
24 <sup>b</sup>	H <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> PdCl <sub>4</sub> 0.1%	1:20	HP-β-CD	8	45
25 <sup>b</sup>	H <sub>2</sub> O	Pd/HDL 0.1%	1:20	HP-β-CD	8	>99
26 <sup>b</sup>	H <sub>2</sub> O	Pd/HDL 0.1%	-	-	8	91

<sup>a</sup> Conversão de haleto de arila em produtos medidos por CG-EM.

<sup>b</sup> Reação entre iodobenzeno e ácido fenilborônico.

Tabela 3. Estudo da melhor condição para reação de Suzuki entre 4-bromoacetofenona e ácido fenilborônico.

O catalisador utilizado inicialmente foi o  $\text{Na}_2\text{PdCl}_4$ , com o intuito de posteriormente estudar o efeito deste catalisador com um trocador aniônico (HDL) via catálise heterogênea na reação. As experiências para obter o melhor solvente foram processadas de acordo com as condições descritas na Tabela 3, entradas 1-4. Dentre os solventes utilizados na reação, além da água, está presente o álcool isopropílico, que pode atuar como agente redutor do Pd(II). O resultado da entrada 1, reação em água, mostra que o sistema foi pouco reativo no tempo de 24 horas à temperatura ambiente, pois pouco material de partida foi convertido em produto. Nas entradas 2-4 foi utilizado como solvente uma mistura entre água:álcool isopropílico em diferentes proporções, mas sempre mantendo o meio predominantemente aquoso. Nas entradas 2-3, com proporções de água:álcool isopropílico, respectivamente, 60:40 ou 80:20, obteve-se a conversão completa do haleto de arila em produto. Já a reação da entrada 4, que utilizou água:álcool isopropílico na proporção 90:10 a conversão da 4-bromoacetofenona foi de apenas 70%, o que mostra a influência do álcool isopropílico como meio reacional: na entrada 3 quando estava presente em 20% a conversão foi completa, o que permite dizer que a proporção de álcool entre 20% - 40% se mostrou como ideal. Entretanto, a condição de reação da entrada 4 foi empregada nos próximos estudos a fim de verificar se a presença de ciclodextrina no meio reacional melhoraria a conversão de 70%.

A ciclodextrina (CD) nativa utilizada nos experimentos 5-7 descritos na Tabela 3 foi a  $\beta$ -CD, de menor custo. A reação da entrada 5 mostrou que uma proporção molar de Pd:CD 1:1 no meio reacional praticamente não afetou a conversão do material de partida em comparação com a reação na ausência de ciclodextrina (entrada 4). Portanto, uma nova reação (Entrada 6) foi testada, desta vez aumentando a proporção de CD em relação ao Pd em 10 vezes e foi observado um aumento na conversão do produto: isso ocorre pois houve uma quantidade maior de CD no meio, portanto, ocorre solubilização de maior parte do haleto de arila, pois ele se beneficiou da interação hospedeiro(CD)-convidado(molécula orgânica). Quando uma proporção molar Pd:CD 10:1 foi usada (Entrada 7) ocorreu uma diminuição na conversão de 4-bromoacetofenona, mostrando que realmente existe uma proporção ótima de Pd: $\beta$ -CD na reação, e que correspondeu as condições da entrada 6.

Na entrada 8 foi utilizada a 2-hidroxipropil- $\beta$ -CD (HP- $\beta$ -CD) e uma conversão de mais de 99% de 4-bromoacetofenona no produto foi alcançada. Na entrada 9 foi utilizado sal sódico de  $\beta$ -CD sulfatada e 86% do haleto foi convertido em produto, mas a seletividade da reação não foi boa, considerando um rendimento de 14% de bifenila e apenas 72% do produto de interesse, 4 -fenilacetofenona, foi formado. Portanto, o uso deste CD foi descartado em reações futuras, e a HP- $\beta$ -CD foi empregada nos estudos que se seguiram. Em todas as outras reações, os produtos de homocoplamento do ácido fenilborônico (bifenila) foram desprezíveis.

Como o HP- $\beta$ -CD apresentou excelentes resultados em meio água: álcool isopropílico (90:10), foram realizados experimentos em meio 100% aquoso com esta CD. Esses experimentos estão descritos na Tabela 3, Entradas 10-12. A reação da entrada 10, utilizando 1 mol% de catalisador em meio totalmente aquoso apresentou conversão acima de 99% do material de partida, utilizando uma proporção de 1:10 de Pd:HP- $\beta$ -CD, mostrando que o álcool isopropílico não é necessário na reação para obter produtos em alta conversão. Com esse resultado, o seguinte estudo ocorreu na tentativa de reduzir a quantidade de catalisador presente no meio reacional, conforme mostrado na entrada de reação 11, onde a quantidade de paládio foi reduzida pela metade (0,5%), mas a conversão do haleto de arila foi significativamente reduzida; na tentativa de melhorar a conversão obtida na entrada 11 a reação da entrada 12 foi realizada utilizando a mesma quantidade de catalisador, porém com uma proporção diferente de Pd:CD presente no meio empregando desta vez uma proporção de 1:20 (Pd:CD), o que tornou a conversão da 4-bromoacetofenona superior a 99%.

Um estudo de tempo da reação de Suzuki foi realizado para determinar se um tempo de reação de 24 horas era realmente necessário. Os experimentos são descritos na Tabela 3, Entradas 13-17. Esses experimentos mostraram que a reação de Suzuki ocorreu acima de 99% de conversão do haleto de arila em produtos em um tempo de 8 horas (Entrada 17) à temperatura ambiente usando uma proporção de 1:20 de Pd:HP- $\beta$ -CD e 0,5% de catalisador por via da catálise homogênea.

Para testar a reação via catálise heterogênea, foi utilizado o catalisador compósito Pd/HDL. A reação da entrada 18 mostra que o catalisador heterogêneo converteu mais de 99% do material de partida em produto. No estudo seguinte, entrada 19, a reação foi realizada com o compósito Pd/HDL mas na ausência de CD na reação e a conversão do haleto de arila foi de 93%, ou seja, quando o CD esteve presente na reação (Entrada 18) verificou-se a conversão completa da 4-bromoacetofenona, o que não ocorreu quando ela esteve ausente (entrada 19), mostrando que há um sinergismo entre o catalisador heterogêneo e a ciclodextrina. Uma terceira reação (entrada 20) foi realizada, mas desta vez sem o catalisador (paládio): foi utilizado HDL e foi observado que não ocorreu conversão do haleto de arila em produtos, provando que quem é o responsável pela catálise é o paládio.

A reação da entrada 21 foi uma tentativa de reduzir a quantidade de catalisador heterogêneo usado na reação de Suzuki. Reduzindo para 0,1% de Pd a conversão do material de partida ficou maior que 99%, então foi feita uma tentativa de reduzir 10 vezes a quantidade de catalisador (entrada 22), mas a conversão do haleto de arila em produto foi de apenas 30%, então a quantidade de catalisador foi fixado em 0,1%. A reação da entrada 23 foi uma tentativa de reduzir o tempo (3 horas) para esta quantidade de catalisador, mas a conversão mostrou-se baixa (60%). Portanto, a condição ideal encontrada para a reação de Suzuki em meio aquoso foi com compósito Pd/HDL 0,1% à temperatura ambiente durante 8 h usando uma proporção de 1:20 de Pd:HP- $\beta$ -CD (Entrada 21).

Para verificar a eficácia do sistema ternário Pd-CD-HDL, outro substrato (iodobenzeno) foi utilizado na reação, entradas 24-26. A entrada 24 é a reação via catálise homogênea ( $\text{Na}_2\text{PdCl}_4$  0,1%) e proporcionou uma conversão de apenas 45% na presença de CD. A entrada 25 é a reação com o sistema ternário HDL-Pd-CD tendo uma conversão superior a 99% de iodobenzeno em bifenila. O sistema binário (HDL-Pd, entrada 26) apresentou uma conversão de 91% do haleto de arila em um produto, ou seja, o material de partida não é totalmente convertido em bifenila. A Fig. 5 apresenta de forma gráfica os resultados das entradas 24-26.

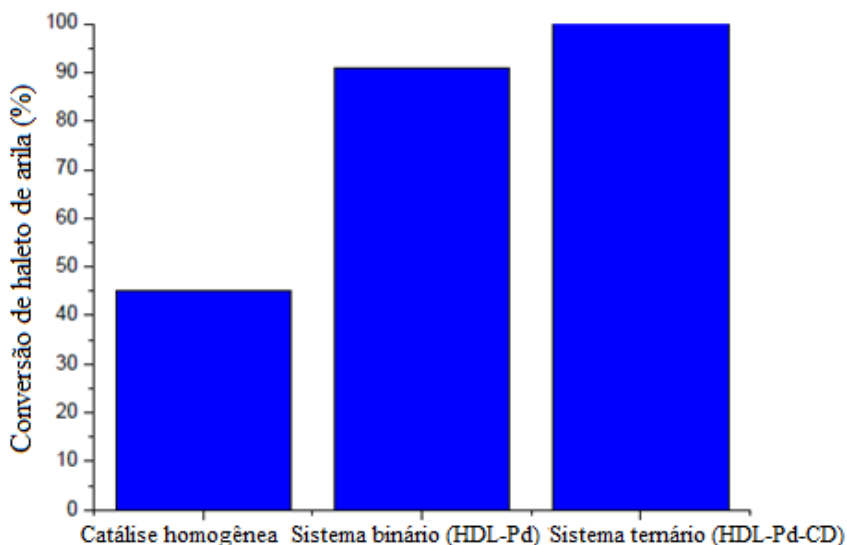


Fig. 5. Diferenças entre catálise homogênea, sistema binário (HDL-Pd) e sistema ternário (HDL-Pd-CD) na reação de iodobenzeno e ácido fenilborônico.

Foi realizado então um estudo de lixiviação: após a reação da entrada 21 (Tabela 3), o catalisador foi filtrado, em seguida o produto foi extraído com éter e a fase aquosa foi recolhida e reutilizada na reação a fim de verificar se a reação ocorreu via catálise homogênea, o que não foi observado. Além disso, a capacidade de reciclagem do catalisador foi investigada e bons rendimentos foram obtidos por até duas corridas (1ª corrida: 88%; 2ª corrida: 71% e 3ª corrida: 55%).

Para testar nossa metodologia com o sistema ternário Pd-CD-HDL, outros substratos foram usados.

Entrada	Haleto de arila	Produto	Rendimento (%)
1	4-bromoacetofenona	4-fenilacetofenona	98 <sup>a</sup>
2	Iodobenzeno	Bifenila	97 <sup>a</sup>
3	4-iodonitrobenzeno	4-nitrobifenila	98 <sup>a</sup>
4	4-iodotolueno	4-metilbifenila	96 <sup>a</sup>
5	Bromobenzeno	Bifenila	93 <sup>b</sup>
6	Clorobenzeno	Bifenila	13 <sup>b,c</sup>
7	4-cloronitrobenzeno	4-nitrobifenila	16 <sup>b,c</sup>

<sup>a</sup>Rendimento isolado. <sup>b</sup>Medido por CG-MS. <sup>c</sup>24 horas sob refluxo.

Tabela 4. Reações de Suzuki entre diferentes haletos de arila e ácido fenilborônico utilizando sistema ternário (HDL-Pd-CD) à temperatura ambiente durante 8 horas com relação Pd:HP-β-CD 1:20.

A reação da entrada 1 com 4-bromoacetofenona forneceu um bom rendimento de 4-fenilacetofenona devido à presença de um grupo substituinte retirador de elétrons no haleto de arila. Em substratos iodados (entradas 2-4) bons rendimentos foram encontrados independentemente se houver grupos retiradores de elétrons (entrada 3) ou doadores de elétrons (entrada 4). A reação do bromobenzeno (entrada 5) forneceu uma conversão de 93% de bifenila, mostrando que a conversão não foi tão completa como a do iodobenzeno (entrada 2), pois a reatividade dos substratos brometo é menor que a dos substratos iodados. As entradas 6 e 7 apresentam os substratos menos reativos (substratos clorados), e forneceram baixos rendimentos (<20%) mesmo após 24 horas de reação sob refluxo.

#### Dados espectrais

Bifenila: Sólido branco. <sup>1</sup>H-RMN (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz) δ 7,81–7,65 (4 H, d), 7,55–7,42 (4 H, dd), 7,37–7,27 (2H, d); CG-EM: m/z = 77, 154.

4-nitrobifenila: Sólido amarelo. <sup>1</sup>H-RMN (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz) δ 8,30 (2H, d), 7,74 (2H, d), 7,64 (2H, d), 7,52–7,44 (3H, m); CG-EM: m/z = 141, 152, 199.

4-fenilacetofenona: Sólido amarelo claro. <sup>1</sup>H-RMN (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz) δ 8,06–8,02 (2H, d), 7,72–7,62 (4H, m), 7,52–7,27 (3H, m), 2,65 (3H, s); CG-EM: m/z = 76, 152, 181, 196.

4-metilbifenila: Sólido branco. <sup>1</sup>H-RMN (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz) δ 7,59 (2H, d), 7,49 (2H, d), 7,40 (2H, dd), 7,34 (1H, d), 7,28 (2H, d), 2,46 (3H, s); CG-EM: m/z = 152, 168.

## 4 | CONCLUSÃO

O presente trabalho evidenciou a presença de Pd(0) para o compósito Pd/HDL. Isso significa que a redução do Pd(II) ocorreu na presença de hidróxido duplo lamelar e *N,N*-dimetilformamida e, até onde sabemos, é a primeira vez que tal mecanismo de redução é sugerido. A mesma proposta pode ser aplicada à formação de partículas de ouro em HDL [SILVA, 2013]. A utilização do sistema ternário Pd-CD-HDL à temperatura ambiente em meio

aquoso mostrou-se uma condição efetiva para a reação de Suzuki empregando substratos iodoarenos e bromoarenos. Os resultados apresentados reafirmam o desenvolvimento de um método alinhado com princípios da Química Verde (o emprego da catálise, a eficiência energética, diminuição do uso de solventes orgânicos e economia de átomos) e com as ODSs 12 (consumo e produção responsáveis) e 14 (vida na água).

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o apoio financeiro do CNPq, CAPES e FAPERJ.

## REFERÊNCIAS

- Alonso, F. Beletskaya, I. P. Yus, M. *Tetrahedron* 64 (2008) 3047-3101.
- Barrett, E. P. Joyner, L. S. Halenda, P. P. J. *Am. Chem. Soc.* 73 (1951) 373-380.
- Brunauer, S. Emmett, P. H. Teller, E. J. J. *Am. Chem. Soc.* 60 (1938) 309-319.
- Buncel, E. Symons, E. A. J. *Chem. Soc. D: Chem. Comm.* 1970 (1970) 164-165.
- Cassez, A. Ponchel, A. Bricout, H. Fourmentin, S. Landy, D. Monflier, E. *Catal. Lett.* 108 (2006) 209-214.
- Côrrea, A.G. Zuin, V.G. **Princípios Fundamentos da Química Verde**, In: Química Verde: Fundamentos e Aplicações, Org: Côrrea, A.G. Zuin, V.G., São Carlos:EdUFSCar, 2009.
- De Barros, S.D.T; Duarte, J.P.P. Rocha, L.D.S. Ramos, V.S. Navarro, M.I.R. Archanjo, B.S. Medeiros, M.E. De Campos, J.B. Da Costa, M.E.H.M. Lachter, E.R. Senra, J.D. Malta, L.F.B. *ChemistrySelect* 5 (2020) 7227 – 7235.
- De Souza, A.P.N. Tomaso, L.P.S. Da Silva, V.A.S. Da Silva, G.F.S. Santos, E.C.S. Baêta, E.S. Campos, J.B. Carvalho, N.M.F. Malta, L.F.B. Senra, J.D. *ChemistryOpen* (2022) e202200177
- Farhang, M. Akbarzadeh, A.R. Rabbani, M. Ghadiri, A.M. *Polyhedron* 227 (2022) 116124
- Feng, J. T. Ma, X. Y. He, Y. F. Evans, D. G. Li, D. Q. *Appl. Catal. A: Gen.* 413-414 (2012) 10-20.
- Francová, D. Tanchoux, N. Gérardin, C. Trens, P. Prinetto, F. Ghiotti, G. Tichit, D. Coq, B. *Micro. Meso. Mater.* 99 (2007) 118-125.
- Hedges, A. R. *Chem. Rev.*, 98 (1998) 2035-2044.
- Jiménez-Sanchidrián, C. Mora, M. Ruiz, J. R. *Catal. Commun.* 7 (2006) 1025-1028.
- Liang, X. Zang, Y. Xu, Y. Tan, X. Hou, W. Wang, L. Sun, Y. *Coll. Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects* 433 (2013) 122-131.
- Liu, S. Zhou, Q. Jin, Z. Jiang, H. Jiang, X. Chin, J. *Catal.* 31 (2010) 557-561.
- Miyaura, N. Suzuki, A. *Chem. Rev.* 95 (1995) 2457-2483.

- Mora, M. Jiménez-Sanchidrián, C. Ruiz, J. R. J. Coll. Interf. Science 302 (2006) 568-575.
- Mora, M. Lopez, M. I. Jiménez-Sanchidrián, C. Ruiz, J. R. J. Phys. Chem. Sol. 72 (2011) 214-219.
- Organização das Nações Unidas, ONU. <https://brasil.un.org/pt-br/sdgs>, Acessado em 16 de junho de 2023.
- Park, C. Youn, H. Kim, H. Noh, T. Kook, Y. H. Oh, E. T. Park, H. J. Kim, C. J. Mater. Chem. 19 (2009) 2310-2315.
- Rives, V. Ulibarri, M. A. Coord. Chem. J. 181 (1999) 61-120.
- Sabbar, E. M. Roy, M. E. Leroux, F. Micro. Meso. Mater. 103 (2007) 134-141.
- Senra, J. D. Malta, L. F. B. Costa, M. E. H. M. Michel, R. C. Aguiar, L. C. S. Simas, A. B. C. Antunes, O. A. C. Adv. Synth. Catal. 351 (2009) 2411-2422.
- Senra, J. D. Malta, L. F. B. Souza, A. L. F. Aguiar, L. C. S. Antunes, O. A. C. Adv. Synth. Catal. 350 (2008) 2551-2558.
- Senra, J. D. Malta, L. F. B. Souza, A. L. F. Medeiros, M. E. Aguiar, L. C. S. Antunes, O. A. C. Tetrahedron Lett. 48 (2007) 8153-8156.
- Sheldon, R. A. Green Chem. 9 (2007) 1273-1283.
- Silva, A. C. Souza, A. L. F. Simão, R. A. Malta, L. F. B. J. Nanomat. Volume 2013 (2013), Article ID 357069, X pages.
- Suzuki, A. J. Org. Chem. 576 (1999) 147-168.
- Uekama, K. J. Incl. Phenom. 44 (2002) 3-7.
- Wilkinson, M. J. Van Leeuwen, P. W. N. M. Reek, J. N. H. Org. Biomol. Chem. 3 (2005) 2371-2383.
- Xie, F. Yang, X. Jin, P. Wang, X.T. Ran, H. Zheng, R. Lei, Z. Zhang, H. Su, S.J. Hu, J.Y. J. Mater. Chem. C 10 (2022) 10866-10875.
- Xiong, Y. Chen, J. Wiley, B. Xia, Y. J. Am. Chem. Soc. 127 (2005) 7332-7333.
- Xu, Z. P. Zhang, J. Adebajo, M. O. Zhang, H. Zhou, C. Appl. Clay Science 53 (2011) 139-150.

**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 (2011) e Bacharel em Química Industrial (2023) pela Universidade de Uberaba, em Ciências Biológicas (2021) e em Física (2022) pela Faculdade Única. Especialista em Metodologia do Ensino de Química e em Ensino Superior pela Faculdade JK Serrana em Brasília (2012), especialista em Ensino de Ciências e Matemática pelo Instituto Federal do Triângulo Mineiro (2021), especialista em Ciências Naturais e Mercado de Trabalho (2022) pela Universidade Federal do Piauí (UFPI). Mestre em Química pela Universidade Federal de Uberlândia (2015), com ênfase no desenvolvimento de um bioadsorvente para remoção de íons As(V), Sb(III) e Se(IV) em diferentes matrizes aquáticas. Doutorado em Química pela Universidade Federal de Uberlândia (2018), com ênfase em Processos Oxidativos Avançados [fotocatálise heterogênea ( $\text{TiO}_2$ /UV-A e  $\text{TiO}_2$ /Solar,  $\text{H}_2\text{O}_2$ /UV-C) para remoção de contaminantes de preocupação emergente (CPE) em diferentes matrizes aquáticas. Realizou o primeiro estágio de Pós-Doutoral (de maio de 2020 a abril de 2022) e cursa o segundo estágio (2022-atual) na Universidade Federal de Uberlândia com ênfase na aplicação de novos agentes oxidantes utilizando radiação solar para remoção de CPE em efluentes de uma estação de tratamento de esgoto. Atualmente é químico e responsável técnico pelos laboratórios da Unicesumar/Polo Patrocínio e atua 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 acompanhamento do CPE; (iii) Desenvolvimento de novas tecnologias avançadas para remoção de CPE em diferentes matrizes aquáticas; (iv) Aplicação de processos oxidativos avançados ( $\text{H}_2\text{O}_2$ /UV C,  $\text{TiO}_2$ /UV-A e foto-Fenton e outros) para remoção de CPE em efluentes de estação de tratamento de efluentes para reuso; (v) Estudo e desenvolvimento de novos bioadsorventes para remediação ambiental de CPE em diferentes matrizes aquáticas; (vi) Educação Ambiental e; (vii) alfabetização científica e processos de alfabetização na área de Ciências Naturais, especialmente biologia e química.



**A**

Actividad Provitamínica 46  
*Aedes aegypti* 24, 33, 34, 37  
Aguas Contaminadas 44, 45, 50, 52, 53  
Aguas Residuales Industriales 45  
Água Ultrapura 38, 40, 41  
Ambiente Acadêmico 2, 4  
Ambiente Escolar 1, 2  
Antioxidant Activity 23, 24, 25, 28, 30, 32, 35, 36

**B**

Banana 38, 39, 43  
Bananeira 38, 39, 40, 41, 42  
Bioadsorción 44, 45, 46, 47, 48, 49, 50, 51, 52, 53  
Biomasa 44, 45, 46, 47, 48, 49, 50, 51, 52  
Brácteas 38, 39, 41, 42

**C**

Carotenoides 46  
Cáscara de Naranja 44, 45, 46, 49, 50, 51, 52  
Ciclodextrinas (CDs) 56  
Cobalto (II) 44, 45, 46, 47, 48, 49, 50, 51  
Cotidiano Escolar 1  
Cromatografia Gasosa acoplada a Espectrometria de Massas (CG-EM) 57, 58, 63, 67

**D**

Desenvolvimento Sustentável 54, 55, 56  
Difração de Raios X (DRX) 54, 57, 58

**E**

Ensino de Química 1, 8, 9, 12, 16, 17, 22, 70  
Espectrometria de Absorção Atômica em Chama (FAAS) 38, 39, 40, 41  
Espectros de Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR) 57, 59  
Essential Oil Flour 24

**F**

Fenômenos Químicos 3, 10

Fluorescência de Raios X (FRX) 57, 60

**I**

Inflorescências 38, 39, 42

Isotermas de Adsorção-Dessorção 57

**L**

*Larvicidal Activity* 23, 24, 25, 29, 32, 37

**M**

Macroscópicos 4

Metais 38, 39, 41, 42

Metales Pesados 46, 50, 51, 53

Método Tradicional de Ensino 2, 18

Microscópico 3, 4, 10

Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) 57, 60

**N**

Nutrição Humana 38, 42

**P**

a-phellandrene 24, 31, 32

a-pinene 24, 30, 31

PhET 1, 2, 3, 4, 6, 7, 8, 9, 11, 13, 15, 17, 18, 19, 20, 21, 22

Pink Pepper Flour 24, 26, 29, 30, 31, 32, 37

**Q**

Química Geral e Analítica 1, 2, 3, 4, 5, 9, 10, 13, 16, 17, 18, 19, 20

Química Verde 54, 55, 56, 68

**R**

Reação de Suzuki-Miyaura 54, 55

Recursos Virtuais 10

Ressonância Magnética Nuclear de  $^1\text{H}$  ( $^1\text{H}$ -RMN) 57, 67

**S**

*Schinus terebinthifolius* Raddi 23, 24, 25, 32, 33, 35

Simulador Virtual 1, 2, 3, 4, 6, 11, 12, 13, 19, 20, 21

Softwares 2, 4, 8, 12, 15, 17, 22

## **T**

Tecnologias de Informação e Comunicação (TICs) 2, 5, 7, 19

# O PAPEL DA QUÍMICA

## ENTRE AS CIÊNCIAS NATURAIS



[www.atenaeditora.com.br](http://www.atenaeditora.com.br)



[contato@atenaeditora.com.br](mailto:contato@atenaeditora.com.br)



[@atenaeditora](https://www.instagram.com/atenaeditora)



[www.facebook.com/atenaeditora.com.br](https://www.facebook.com/atenaeditora.com.br)

**Atena**  
Editora  
Ano 2023

# O PAPEL DA QUÍMICA

## ENTRE AS CIÊNCIAS NATURAIS

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