

INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA DO MARANHÃO – IFMA  
CAMPUS SÃO LUÍS - MONTE CASTELO  
DEPARTAMENTO ACADÊMICO DE QUÍMICA – DAQ  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA – MESTRADO – PPGQ  
PROGRAMA DE DOUTORADO EM QUÍMICA EM ASSOCIAÇÃO UFMA-IFMA – PDQ

# PESQUISAS DA PÓS-GRADUAÇÃO: QUÍMICA EM FOCO

AMAZÔNIA LEGAL, BIODIVERSIDADE  
E DESENVOLVIMENTO SUSTENTÁVEL

## Organizadores:

Gilmar Silvério da Silva

Antônio José Cantanhede Filho



**Atena**  
Editora  
Ano 2024

INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA DO MARANHÃO - IFMA  
CAMPUS SÃO LUÍS - MONTE CASTELO  
DEPARTAMENTO ACADÊMICO DE QUÍMICA - DAQ  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA - MESTRADO - PPGQ  
PROGRAMA DE DOUTORADO EM QUÍMICA EM ASSOCIAÇÃO UFMA-IFMA - PDQ

# PESQUISAS DA PÓS-GRADUAÇÃO: QUÍMICA EM FOCO

AMAZÔNIA LEGAL, BIODIVERSIDADE  
E DESENVOLVIMENTO SUSTENTÁVEL

## Organizadores:

Gilmar Silvério da Silva

Antônio José Cantanhede Filho



Atena  
Editora  
Ano 2024

**Editora chefe**

Profª Drª Antonella Carvalho de Oliveira

**Editora executiva**

Natalia Oliveira

**Assistente editorial**

Flávia Roberta Barão

**Bibliotecária**

Janaina Ramos

**Projeto gráfico**

Ellen Andressa Kubisty

Luiza Alves Batista

Nataly Evilin Gayde

Thamires Camili Gayde

**Imagens da capa**

iStock

**Edição de arte**

Luiza Alves Batista

2024 by Atena Editora

Copyright © Atena Editora

Copyright do texto © 2024 Os autores

Copyright da edição © 2024 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 – Colégio Militar Dr. José Aluisio da Silva Luz / Colégio Santa Cruz de Araguaia/TO

Profª Drª Cristina Aledi Felseburgh – Universidade Federal do Oeste do Pará

Prof. Dr. Diogo Peixoto Cordova – Universidade Federal do Pampa, Campus Caçapava do Sul

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

Prof. Dr. Hauster Maximiler Campos de Paula – Universidade Federal de Viçosa

Profª Drª Iara Margolis Ribeiro – Universidade Federal de Pernambuco

Profª Drª Jéssica Barbosa da Silva do Nascimento – Universidade Estadual de Santa Cruz

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

Prof. Dr. Leonardo França da Silva – Universidade Federal de Viçosa

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

Prof. Dr. Marcos Vinicius Winckler Caldeira – Universidade Federal do Espírito Santo

Profª Drª Maria Iaponeide Fernandes Macêdo – Universidade do Estado do Rio de Janeiro

Profª Drª Maria José de Holanda Leite – Universidade Federal de Alagoas

Profª Drª Mariana Natale Fiorelli Fabiche – Universidade Estadual de Maringá

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 Natasha Kinas – Universidade do Estado de Santa Catarina

Profª Drª Priscila Tessmer Scaglioni – Universidade Federal de Pelotas

Prof. Dr. Rafael Pacheco dos Santos – Universidade do Estado de Santa Catarina

Prof. 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



**Pesquisas da Pós-graduação: química em foco –  
Amazônia legal, biodiversidade e desenvolvimento sustentável**

**Diagramação:** Nataly Evilin Gayde  
**Correção:** Yaiddy Paola Martinez  
**Indexação:** Amanda Kelly da Costa Veiga  
**Revisão:** Os autores  
**Organizadores:** Gilmar Silvério da Silva  
 Antônio José Cantanhede Filho

<b>Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)</b>	
P474	<p>Pesquisas da Pós-graduação: química em foco - Amazônia legal, biodiversidade e desenvolvimento sustentável / Organizadores Gilmar Silvério da Silva, Antônio José Cantanhede Filho. – Ponta Grossa - PR: Atena, 2024.</p> <p>Formato: PDF                      Requisitos de sistema: Adobe Acrobat Reader                      Modo de acesso: World Wide Web                      Inclui bibliografia                      ISBN 978-65-258-2757-5                      DOI: <a href="https://doi.org/10.22533/at.ed.575240108">https://doi.org/10.22533/at.ed.575240108</a></p> <p>1. Pós-graduação. 2. Química. 3. Amazônia. 4. Desenvolvimento sustentável. I. Silva, Gilmar Silvério da (Organizador). II. Cantanhede Filho, Antônio José (Organizador). III. Título.</p> <p style="text-align: right;">CDD 378.155</p>
<b>Elaborado por Bibliotecária Janaina Ramos – CRB-8/9168</b>	

**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.

PRPPGI - Pró-Reitoria de Pesquisa, Pós-Graduação e Inovação – IFMA

DPPGI-MTC - Diretoria de Pesquisa, Pós-graduação e Inovação do Campus Monte Castelo

DAQ - Departamento de Química – Campus Monte Castelo

FAPEMA - Fundação de Amparo à Pesquisa e ao Desenvolvimento Científico e Tecnológico do Maranhão

CAPES - Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior

CNPQ - Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico

FINEP - Financiadora de Estudos e Projetos

Programa de Desenvolvimento da Pós-Graduação (PDPG) na Amazônia Legal

PROCAD AMAZÔNIA

Este livro apresenta os temas mais relevantes dos projetos de pesquisa desenvolvidos pelos programas de pós-graduação *stricto sensu* de mestrado e doutorado em Química sediados no Campus Monte Castelo - IFMA.

O Programa de Mestrado em Química (PPGQ-IFMA) teve aprovação em 2015 e início da primeira turma em 2016, atendendo uma grande demanda do Estado do Maranhão, recebendo egressos das várias universidades. Em seguida, a partir de 2021, ocorreu novo processo de verticalização com o início do Programa de Doutorado em Química (PDQ) em Associação UFMA-IFMA, sendo o primeiro doutorado em Química do estado. Agradecemos esta parceria produtiva com o Departamento de Química da UFMA.

Os programas de mestrado e doutorado em Química visam formar recursos humanos altamente qualificados capazes de responder aos novos desafios advindos do desenvolvimento econômico e social, e promover a educação, a ciência e a tecnologia de excelência.

Devido à posição geográfica do Estado do Maranhão, situado na Amazônia Legal, os programas de mestrado e doutorado focam suas linhas de pesquisa em temas inovadores orientados para temáticas que atendam aos Objetivos do Desenvolvimento Sustentável (ODS) definidos pela Organização das Nações Unidas (ONU), alinhados com as tendências globais da ciência e da tecnologia, com ênfase nas demandas regionais.

Nos capítulos deste livro, o leitor encontrará temas inovadores como nanomateriais, biotecnologia de produtos naturais, catálise, biomassa e energias renováveis. Merece destaque o caráter multidisciplinar dos projetos, amparados por uma rede nacional e internacional de colaboradores.

Esperamos que o leitor encontre neste livro conteúdo científico-tecnológico capaz de auxiliá-lo no seu estudo, atividade profissional e crescimento intelectual.

Organizadores

**Gilmar Silvério da Silva**


**Antônio José Cantanhede Filho**

**CAPÍTULO 1 ..... 1****A ELETROOXIDAÇÃO DE ETILENO GLICOL: ESTUDO DOS CAMINHOS REACIONAIS EM SUPERFÍCIES DE PtRu EM MEIO ALCALINO**

Diego Rogério Pinto do Nascimento

Roberto Batista de Lima

José Hilton Gomes Rangel

 <https://doi.org/10.22533/at.ed.5752401081>**CAPÍTULO 2 ..... 11****EFEITO DE MANGANÊS E COBALTO CATIÔNICOS NO METABOLISMO DE *Aspergillus* sp.**


Bianca Araújo dos Santos

Anne Karoline Maiorana Santos

Lourivaldo da Silva Santos

Edson Rodrigues-Filho

Antônio José Cantanhede Filho

 <https://doi.org/10.22533/at.ed.5752401082>**CAPÍTULO 3 ..... 18****BROMETO DE AMÔNIO E CLORETO DE NÍQUEL ALTERAM O METABOLISMO SECUNDÁRIO DE *Penicillium oxalicum***

Anne Karoline Maiorana Santos

Alberto Jorge Oliveira Lopes

Lourivaldo da Silva Santos

Edson Rodrigues-Filho

Antônio José Cantanhede Filho

 <https://doi.org/10.22533/at.ed.5752401083>**CAPÍTULO 4 ..... 30****BREVE IDENTIFICAÇÃO DAS MELHORES CONDIÇÕES DE SÍNTESE HIDROTHERMAL DE NANOTUBOS DE HEMATITA ATRAVÉS DO USO DE MACHINE LEARNING**

Lara Vitória Galvão de Melo


Paulo Lucas Braz

Jefferson Santos Oliveira

Drielle Nayara Nunes Soares

Rodolfo Luiz Bezerra de Araújo Medeiros

Gilvan Pereira de Figueredo


 <https://doi.org/10.22533/at.ed.5752401084>**CAPÍTULO 5 ..... 40****COMPOSIÇÃO QUÍMICA E ECOLOGIA DOS RECURSOS FLORAIS**

Natalia de Sousa Silva

Misael dos Santos Leite

Nerilson Marques Lima

Teresinha de Jesus Aguiar dos Santos Andrade


 <https://doi.org/10.22533/at.ed.5752401085>



**CAPÍTULO 6 .....48**

DETERMINAÇÃO DE CONTAMINANTES EMERGENTES EM ÁGUAS FLUVIAIS NO BRASIL POR MÉTODOS ANALÍTICOS CROMATOGRÁFICOS: BREVE REVISÃO


Naldirene do Nascimento Fonseca  
Adriana das Mercês Pereira Ferreira  
Diego Rogério Pinto do Nascimento  
Gilmar Silvério da Silva

 <https://doi.org/10.22533/at.ed.5752401086>

**CAPÍTULO 7 .....65**

ESTUDOS DE PRODUTOS NATURAIS NO ESTADO DO MARANHÃO - BRASIL: UMA BREVE REVISÃO DOS EXTRATOS COM POTENCIAIS BIOLÓGICOS


Juliane Aljahara Sousa Cardoso  
Lucas Gabriel Póvoas Silva  
Tatiane de Freitas Gomes  
Alexandre Wallyson Viana do Nascimento  
Kiany Sirley Brandão Cavalcante  
Alan Bezerra Ribeiro

 <https://doi.org/10.22533/at.ed.5752401087>

**CAPÍTULO 8 .....77**

MICROBIOTA ENDOFÍTICA ASSOCIADA À *Dizygostemon riparius*

Hilzimar de Jesus Freitas Sá  
Tatiane de Freitas Gomes  
Antônio José Cantanhede Filho  
Kiany Sirley Brandão Cavalcante  
Helen Karine Araújo Pereira

 <https://doi.org/10.22533/at.ed.5752401088>

**CAPÍTULO 9 .....90**

SENSORES ELETROQUÍMICOS A BASE DE GRAFENO PARA QUANTIFICAÇÃO DE RUTINA: UMA REVISÃO DE LITERATURA


Gustavo Carvalho Diniz  
Natilene Mesquita Brito  
Kiany Sirley Brandão Cavalcante  
Luiza Maria Ferreira Dantas

 <https://doi.org/10.22533/at.ed.5752401089>

**CAPÍTULO 10..... 108**

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE FILTROS CERÂMICOS A BASE DE ZIRCÔNIA E PRATA SUPORTADAS EM ARGILA MONTMORILONITA K10


Eduardo Rodrigues Ericeira  
Luciana Tenório de Moraes  
Antônio Ernandes Macedo Paiva  
Marcelo Moizinho Oliveira

 <https://doi.org/10.22533/at.ed.57524010810>

**CAPÍTULO 11 ..... 122**

SINTESE VERDE DO  $ZrO_2$  POR DIFERENTES EXTRATOS: UM ESTUDO COMPARATIVO DAS FASES OBTIDAS POR ANÁLISE DE DRX


Diego Rogério Pinto do Nascimento  
Adriana das Mercês Pereira Ferreira  
Naldirene do Nascimento Fonseca  
José Hilton Gomes Rangel

 <https://doi.org/10.22533/at.ed.57524010811>

**CAPÍTULO 12..... 133**

ASPECTOS ESTRUTURAIS E ELETRÔNICOS DO  $TiO_2$  SOB A PERSPECTIVA DA MODELAGEM COMPUTACIONAL


Paulo Roberto Garcês Gonçalves Júnior  
Adegilson Costa Linhares  
André Luiz Duarte Abreu  
José Hilton Gomes Rangel

 <https://doi.org/10.22533/at.ed.57524010812>

**CAPÍTULO 13..... 156**

BIOSSÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS DE ZINCO: UMA BREVE REVISÃO


Alcenira Lopes Sampaio Lemos  
Felipe Rodrigues Silva  
Mirla Cristina Ferreira  
Thaynara Ramalho Santos  
Wendel Silva Araújo  
Marcelo Moizinho Oliveira  
José Hilton Gomes Rangel

 <https://doi.org/10.22533/at.ed.57524010813>

**CAPÍTULO 14..... 168**

ESPECTROSCOPIA RAMAN INTENSIFICADA POR SUPERFÍCIE COMO UMA NOVA METODOLOGIA EM QUÍMICA ANALÍTICA


Matheus Filipe Leitão de Oliveira  
Jeiza Freitas Pinheiro  
Luciana Cutrim Dias  
Edson Tobias de Jesus  
Eliane Rodrigues de Sousa  
Gilmar Silvério da Silva

 <https://doi.org/10.22533/at.ed.57524010814>

**CAPÍTULO 15..... 175**

MÉTODOS PARA ANÁLISE DE POLUENTES ORGÂNICOS: UMA PERSPECTIVA DOS EFEITOS ADVERSOS À SAÚDE DE GESTANTES E NUTRIZES


Andressa Rose Castro Costa  
Jhuliana Monteiro de Matos  
Luis Henrique Antonio da Silva  
Paloma Sampaio da Costa  
Natilene Mesquita Brito

 <https://doi.org/10.22533/at.ed.57524010815>

**CAPÍTULO 16..... 188**

SÍNTESE VERDE: BREVE ABORDAGEM HISTÓRICA, PROPOSIÇÕES E DESAFIOS NA OBTENÇÃO DE NANOPARTÍCULAS INORGÂNICAS


Marta Bianca da Costa Rocha  
Simara Ferreira Borges  
Manoel Dionizio Moraes Neto  
Mirla Cristina Ferreira  
Clenilma Marques Brandão  
Gilvan Pereira de Figueredo

 <https://doi.org/10.22533/at.ed.57524010816>

**CAPÍTULO 17.....200**

USO DE BIOCÁRVÃO PARA REMOÇÃO DE CONTAMINANTES EMERGENTES

Jeiza Freitas Pinheiro  
Matheus Filipe Leitão de Oliveira  
Luciana Cutrim Dias  
Mayara Coelho Sá  
Edson Tobias de Jesus  
Gilmar Silvério da Silva  
Eliane Rodrigues de Sousa

 <https://doi.org/10.22533/at.ed.57524010817>

## A ELETROOXIDAÇÃO DE ETILENO GLICOL: ESTUDO DOS CAMINHOS REACIONAIS EM SUPERFÍCIES DE PtRu EM MEIO ALCALINO

*Data de aceite: 02/06/2024*

### **Diego Rogério Pinto do Nascimento**

Instituto Federal de Educação Ciência e  
Tecnologia do Maranhão (IFMA)  
Departamento Acadêmico de Química  
(DAQ)  
São Luís – Maranhão  
<https://orcid.org/0000-0002-5009-4370>

### **Roberto Batista de Lima**

Universidade Federal do Maranhão  
(UFMA)  
Programa de Pós-Graduação em Química  
São Luís – Maranhão  
<https://orcid.org/0000-0003-4447-3101>

### **José Hilton Gomes Rangel**

Instituto Federal de Educação Ciência e  
Tecnologia do Maranhão (IFMA)  
Departamento Acadêmico de Química  
(DAQ)  
São Luís – Maranhão  
<https://orcid.org/0000-0001-7372-6281>

## INTRODUÇÃO

Atualmente é possível perceber a grande dificuldade que a sociedade enfrenta no que se refere à disponibilidade de energia. Os problemas ambientais causados pela queima de combustíveis

fósseis, bem como o alto custo para a utilização dos mesmos, são fatores que comprometem o uso dessas fontes. É neste aspecto, que as células a combustível se tornam uma opção viável. A célula a combustível é um dispositivo eletroquímico que converte energia química diretamente em energia elétrica. Atualmente os álcoois de pequena cadeia como o metanol, etanol, etileno glicol e o glicerol são considerados promissores combustíveis para alimentar este tipo de dispositivo. Esses álcoois são oxidados no ânodo, enquanto o oxigênio puro é reduzido no cátodo gerando corrente limpa e eficiente (CHOJAK, Halseid; Z., Jusys; R. J., Behm, 2010; SITTA, Ellton; NASCIMENTO, M.; VARELLA, Hamilton, 2011; DE LIMA, Roberto; CAMARA, Giuseppe; IWASITA, Teresa, 2005). Dentre eles, o etileno glicol vem tomando certo destaque e suas vias de reação vêm sendo estudadas tanto em meio ácido quanto em meio alcalino (DOS SANTOS, Walber; SILVA, Uriel; DE SOUZA, José, 2013; FREITAS, Fernanda, 2014; OCHAL,

Piotr *et. al.*, 2011). A eletrocatalise do etileno glicol (EG) em meio alcalino apresenta mais eficiência do que em meio ácido, uma vez que a disponibilidade de espécies oxigenadas como OH é maior em meio alcalino, favorecendo a oxidação de intermediários carbonáceos (VILLULAS, Hebe *et.al.*, 2004; CHEN, Wei-chung *et.al.*, 2015). A eletrooxidação de EG em 1,0 M de KOH libera em média oito elétrons por molécula, o que nos leva a concluir que o oxalato é produto majoritário (WENDT, H.; SPINACÉ, E. V.; LINARDI, M., 2005).

A seguir, conforme figura 1, têm-se os produtos da eletrooxidação do etileno glicol em meio alcalino.

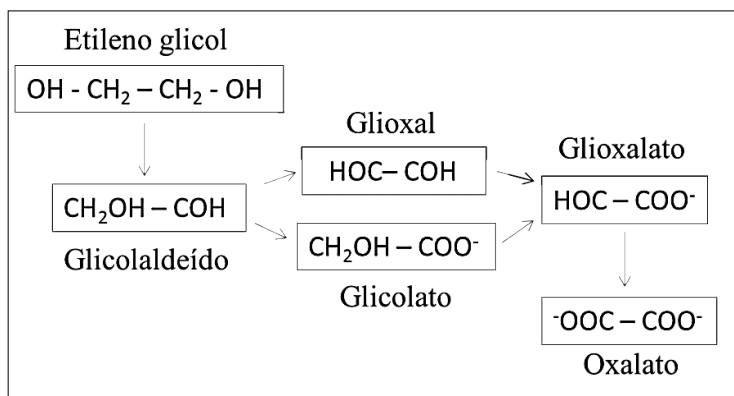


Figura 1. Produtos de oxidação parcial do etileno glicol em meio alcalino

O uso de uma célula combustível direta a álcool baseado na oxidação do etileno glicol em catalisadores à base de platina é dificultada pela cinética lenta da reação de oxidação devido aos múltiplos estágios de dissociação do álcool e pela sua tendência para gerar produtos de oxidação incompletos. Entre os processos pelos quais os compostos contendo dois carbonos são oxidados a CO<sub>2</sub>, o principal é a complexa clivagem da ligação C-C. De modo geral, em um sistema eletroquímico, um grande potencial é necessário para realizar a clivagem da ligação C-C. Para melhorar o efeito catalítico, busca-se usar eletrodos combinados, como por exemplo, eletrodos bimetálicos (KUNITOMO, Hikari; ISHITOBI, Hirokazu; NAKAGAWA, Nobuyoshi, 2015; ZHAO, Lianming, 2015; SITTA, Elton, 2007)

## 2. OS ELETRODOS BIMETÁLICOS

O maior desafio para utilização do etileno glicol em sistemas reais de células a combustível é a busca por catalisadores que apresentam elevada eletroatividade frente à reação de oxidação dos mesmos. Ligas metálicas à base de platina ainda são os catalisadores estudados (FIGUEIREDO, Marta *et. al.*, 2015; VIDAKOVIĆ, Tanja; CHRISTOV, Mihai; SUNDMACHER, kai, 2007; EL SAWY, Ehab; KHAN, Akhtar; PICKUP, Peter, 2016). Com a utilização destas ligas a adsorção de CO sobre os sítios de platina é diminuída, pois,

o segundo metal, ligado à platina, pode promover a formação de espécies oxigenadas a baixos potenciais, que oxidam o CO adsorvido a CO<sub>2</sub> através de diferentes mecanismos. O uso de eletrocatalisadores mais ativos para promover a quebra da ligação C-C tem sido a causa de constante pesquisa (SILVA, Marcelo; ÂNGELO, Antônio; ANTONIA, Luiz, 2010).

Eletrodos bimetálicos contendo platina têm sido estudados e analisados quanto à sua eficiência catalítica (VIDAKOVIĆ, Tanja; CHRISTOV, Mihai; SUNDMACHER, Kai, 2007). Dentre esses metais, o Ru tem mostrado ser promissor para uso em reações de eletrocatalise. A composição química, no entanto, para o Ru pode minimizar ou promover melhores efeitos catalíticos dependendo do percentual predominante na liga metálica, o que viabiliza a oxidação a potenciais mais baixos. Assim, em um eletrodo binário de PtRu a presença de até 40% de Ru promove o andamento da reação, valores acima deste provocam uma diminuição no efeito catalítico até atingir um mínimo de corrente para uma composição de 100% de Ru no eletrodo. Conforme estudos feitos por Gomes *et al.* (2007), Mukerjee e Urian (2002) a adição de rutênio à platina permite a formação de espécies oxigenadas em potenciais inferiores a 0,25 V, facilitando a oxidação de CO a CO<sub>2</sub>. Quando se utiliza somente platina, as espécies oxigenadas são formadas em potenciais acima de 0,8 V.

A liga PtRu é considerada o catalisador com mais alta tolerância ao CO. O aumento na atividade catalítica é atribuído ao “mecanismo bifuncional” e ao efeito eletrônico (GERASIMOVA, Ekaterina, 2023). Vários autores obtiveram um aumento da atividade de catalisadores contendo PtRu, sendo também publicados resultados que mostram uma melhora na atividade para a oxidação de álcoois (FIGUEIREDO, Marta *et al.*, 2015; CHRISTENSEN, P.A.; HAMNETT, André, 1986).

Eletrodos bimetálicos como PtRu têm sido usados, também, nas pesquisas eletroquímicas em trabalhos com nanopartículas. Wei-chung *et al.*, (2015) e colaboradores propuseram um método eletroquímico não enzimático com base em um ultramicroeletrodo de PtRu depositados para conseguir uma boa seletividade para a detecção de glicerol. Eles desenvolveram com sucesso um sensor eletroquímico de PtRu revestida com nafion. O sensor PtRu foi aplicado para oxidar o formaldeído em ácido fórmico através da aplicação de um potencial de oxidação elevado para a detecção indireta de glicerol.

Neste trabalho são apresentados os resultados obtidos para a oxidação de etileno glicol sobre eletrodos eletrodepositados de Pt e PtRu em meio alcalino em diferentes temperaturas.



### 3. PARTE EXPERIMENTAL

#### 3.1 Material e equipamentos

Para as medidas de voltametria cíclica e cronoamperometria utilizou-se um potenciostato/galvonostato modelo PAR 263. As medidas foram feitas utilizando como referência um eletrodo de hidrogênio. Para os testes iniciais utilizou-se uma placa de Pt com área geométrica de 1 cm<sup>2</sup> como eletrodo de trabalho e um contra-eletrodo de Pt de área maior. Posteriormente, as medidas foram realizadas usando-se como eletrodos de trabalho Ru e PtRu eletrodepositados em uma placa de Au com aproximadamente 1cm<sup>2</sup> de área geométrica. As medidas voltamétricas e cronoamperométricas foram feitas usando-se um Banho Ultratermostático SOLAB SL 152/10 com o objetivo de verificar a influência da temperatura sobre os voltamogramas e cronoamperogramas. Todas as medidas foram feitas de 25 a 55 ±1°C.

#### 3.2 Reagentes e soluções

Todos os reagentes empregados foram de grau analítico e todas as soluções foram preparadas com água deionizada obtida por um sistema Milli-Q Millipore. Utilizou-se hidróxido de sódio P.A ISO FAR (99%) para soluções de eletrólito suporte. Preparou-se 1L de solução estoque de NaOH 0,5 mol/L. Para as soluções de eletrodepósitos foram usados RuCl<sub>6</sub>.6H<sub>2</sub>O e PtCl<sub>6</sub>.6H<sub>2</sub>O (Aldrich). O analito empregado foi Etileno glicol P.A ISO FAR (99,5%).

#### 3.3 Métodos de normalização

O método eletroquímico empregado para determinar a área do eletrodo liso de Pt é baseada na determinação da carga necessária para remover uma monocamada de hidrogênio adsorvido, isto é feito quando se integra a corrente na verificação catódica ou anódica da região de adsorção de hidrogênio/dessorção (SPINACÉ, Estevam; LINARDI, Marcelo; NETO, Almir, 2005). Neste caso o valor de carga proposto para o hidrogênio é 210 µC.cm<sup>-2</sup>. Para os eletrodepósitos, o cálculo da área ativa baseou-se no método de normalização por adsorção de CO (Silva, L. S. R. *et al*, 2015). Neste método, os sítios de Pt são saturados com CO e uma voltametria cíclica de 0,05 a 0,8 V é feita com aplicação de um potencial de 5mVs<sup>-1</sup> para remoção total da monocamada de CO.

A corrente de oxidação de CO obtida foi integrada e o cálculo da área real foi feito considerando que para oxidar uma monocamada de CO em 1,0 cm<sup>2</sup> precisa-se de uma carga de 0,420 mC. Esta carga está baseada na suposição de que cada molécula de CO está adsorvida em forma linear e ocupa um sítio ativo no catalisador.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Voltamograma da Pt em meio alcalino

Na Figura 2 é apresentado o voltamograma da Pt a  $0,05 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$  em  $0,5 \text{ M}$  de NaOH. A voltametria cíclica foi realizada no intervalo de potencial entre  $0,05 \text{ V}$  a  $1,5 \text{ V}$ . Na região entre  $0,05$  e  $0,4 \text{ V}$  os picos caracterizam a adsorção e dessorção do hidrogênio sobre a primeira monocamada de átomos de platina que ocorrem na proporção de  $1:1$ , isto é, um átomo de hidrogênio adsorve sobre um átomo de platina. Dessa forma, foi possível calcular a área do eletrodo a partir da estimativa destes picos.

Entre  $0,4$  e  $0,7 \text{ V}$ , na varredura anódica, o eletrodo indica características de idealmente polarizável, apresentando apenas correntes capacitivas correspondentes à acomodação de íons na dupla camada elétrica. Como não há transferência de carga entre o eletrodo e o meio eletrolítico, a resposta voltamétrica de corrente é constante em função do potencial aplicado.

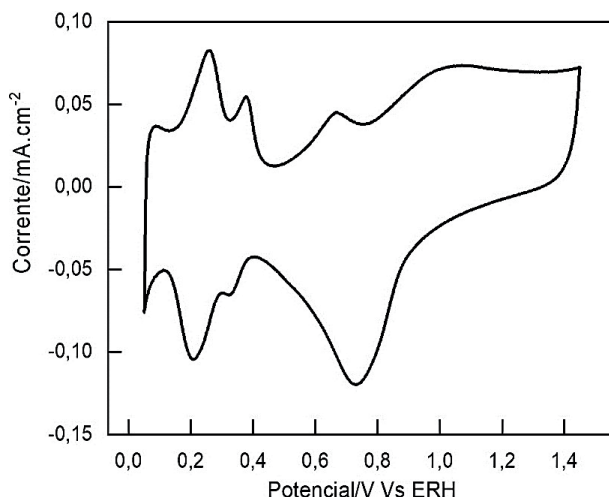


Figura 2. Voltamograma Cíclico obtido para um eletrodo de Platina Policristalina em meio de NaOH ( $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ ) a  $0,05 \text{ V s}^{-1}$ . Temperatura ambiente.

Entre  $0,8$  e  $1,5 \text{ V vs ERH}$  ocorre oxidação da platina, seguido da dissociação de água e adsorção de espécies oxigenadas sobre o eletrodo, o que pode ser observado com o primeiro pico que aparece em  $0,8 \text{ V}$ . No sentido reverso tem-se a redução total da platina em torno de  $0,7 \text{ V}$ .

## 4.2 Influência da temperatura na eletrooxidação do etileno glicol sobre eletrodos de Pt

Na figura 3 são apresentados os resultados obtidos para as varreduras lineares (fig.3 (a)) e para medidas de estabilidade de corrente (fig. 3(b)) para oxidação de EG ( $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ) a diferentes temperaturas. Neste último caso, o experimento foi realizado realizando um salto de potencial de  $0,05 \text{ V}$  para  $0,6 \text{ V}$  durante o tempo de  $900 \text{ s}$ .

Na fig. 3 (a) podemos observar um efeito positivo com o aumento da temperatura, o início da oxidação do EG é deslocado para potenciais menos anódicos quando comparado com o resultado obtido a temperatura ambiente atingindo um máximo ao redor de  $0,80 \text{ V}$ . Basicamente a oxidação de espécies orgânicas na superfície de eletrodos de Pt está associada a formação de espécies oxigenadas nos sítios catalíticos a potenciais anódicos. Essas espécies são oriundas da dissociação de moléculas de água e proporcionam a oxidação de adsorbatos. No entanto, em meio alcalino já existe uma grande quantidade de  $\text{OH}^-$  em solução que podem se adsorver nos sítios catalíticos.

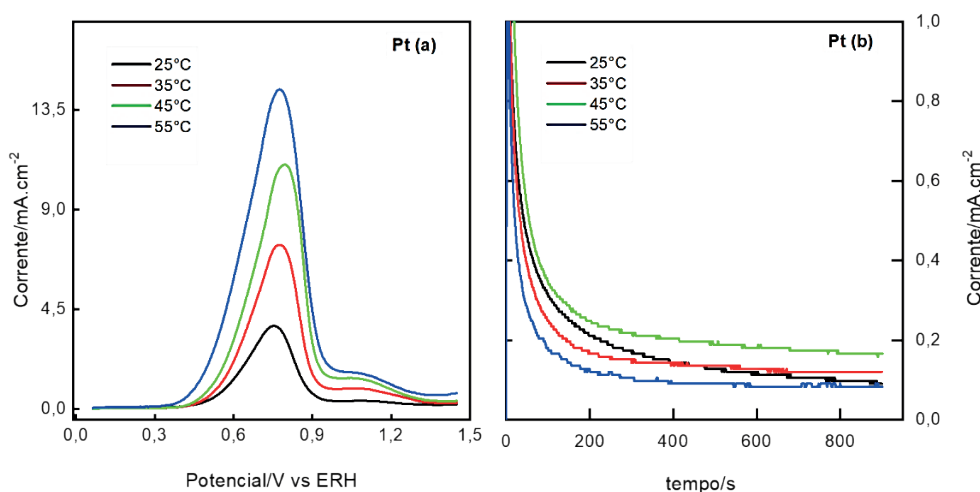


Figura 3. (a) Voltamogramas Cíclicos obtidos para um eletrodo liso de Platina Policristalina em  $\text{NaOH}$  ( $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ ) + EG ( $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ ) a  $0,05 \text{ V s}^{-1}$  a diferentes temperaturas. (b) Curvas Corrente vs Tempo para EG ( $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ ) +  $\text{NaOH}$  ( $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ ) a diferentes temperaturas.  $E = 0,60 \text{ V}$ .  $t = 900 \text{ s}$ .

Por outro lado, na fig. 3 (b) é observado um efeito positivo até uma temperatura de  $45 \text{ }^\circ\text{C}$ , acima desta ocorre uma brusca queda na corrente. Conforme a literatura (ALMEIDA, Gro *et al.*, 2015) a oxidação de álcoois de pequena cadeia é difícil de ocorrer a baixas temperaturas, o que sinaliza um forte indicativo para que o aumento da corrente seja diretamente proporcional ao aumento da temperatura no sistema. Em todas as temperaturas o decaimento de corrente ocorre até em torno de  $300 \text{ s}$ , ficando estável a partir dos  $500 \text{ s}$  até o tempo máximo de  $900 \text{ s}$ . Os decaimentos dos valores de corrente estão associados à

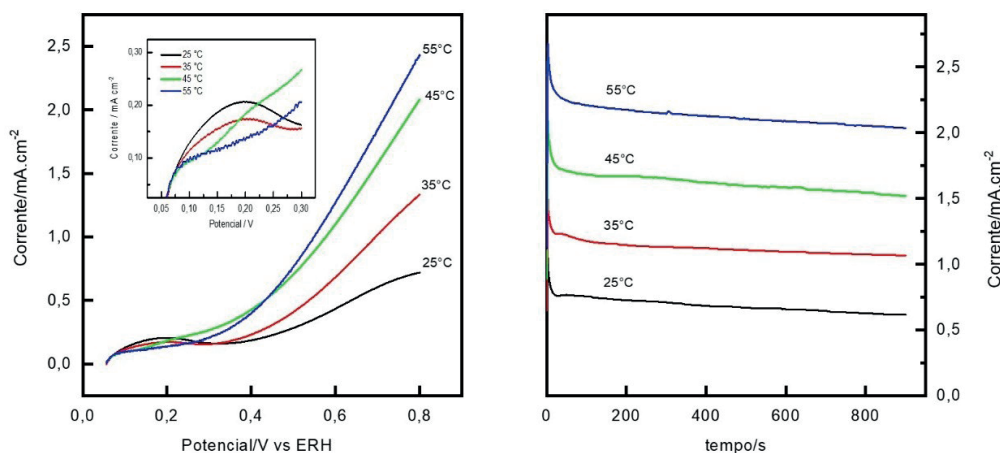
cinética da reação de oxidação do EG bem como a adsorção de intermediários de reação que por ventura bloqueiam os sítios catalíticos de Pt.

A partir dos valores de corrente fornecidos pelas medidas cronoamperométricas, foi possível calcular por meio da equação de Arrhenius a energia de ativação ( $E_a$ ), obtendo-se um valor de 24,29 KJ mol<sup>-1</sup> muito baixa se comparada aos valores obtidos para metanol (Zignani, S. C *et al.*, 2016; ZHOU Wenchang; YAN, Ruiwen, ZHOU, Sijie, 2023). Podemos inferir, portanto, que os resultados mostram que a elevação da temperatura contribui significativamente para o aumento da carga de formação de espécies oxigenadas que favorecem até certo ponto a cinética reacional da oxidação do etileno glicol.

### 4.3 A eletrooxidação do etileno glicol em eletrodeposição de PtRu

Na figura 4 são apresentadas as varreduras lineares de potencial (Fig. 4 (a)) bem como curvas de corrente versus tempo (Fig.4 (b)) para a oxidação de EG sobre um eletrodo de PtRu (77:23) a diferentes temperaturas em meio alcalino. Assim como na Pt observamos na Fig. 4 (a) um deslocamento do início da oxidação para potenciais menos anódicos com a temperatura. Além disso, na região de baixos potenciais (0,05V-0,30 V) ocorre uma diminuição da área da região de hidrogênio.

Na fig. 4 (b) as curvas cronoamperométricas mostram uma boa estabilidade na corrente bem como um aumento significativo em seus valores. Comparando os resultados obtidos com a Pt (Fig. 2 (b)) a temperatura ambiente a altas temperaturas, veremos que valores são seis vezes maiores para o eletrodo de PtRu a temperatura ambiente e cerca de 20 vezes maior para altas temperaturas. Nesta situação a energia de ativação encontrada foi da ordem de 32 kJ mol<sup>-1</sup>.



**Figura 4.** (a) Varreduras Lineares obtidas para um eletrodo de PtRu (77:23) em NaOH (0,5 mol L<sup>-1</sup>) + EG (0,5mol L<sup>-1</sup>) a 0,05 V s<sup>-1</sup> a diferentes temperaturas. (b) Curvas Corrente vs Tempo para EG (0,5 mol L<sup>-1</sup>) + NaOH (0,5 mol L<sup>-1</sup>) a diferentes temperaturas. E = 0,60 V. t = 900 s.

Já é sabido em estudos de eletrocatalise que o efeito promotor do rutênio pode ser explicado pelo chamado mecanismo bifuncional (WATANABE, M.; MOTOO, S., 1975; LI, Weicong *et. al.*, 2023) neste caso os resíduos orgânicos oriundos da dissociação do álcool se adsorveriam sobre os sítios de Pt e os sítios de Ru seriam responsáveis pela dissociação de moléculas de água formando Ru(OH) para produzir a oxidação dos resíduos. No caso do CO adsorvido teríamos a equação 1.



No entanto outros fatores podem também estar associados a melhora no efeito catalítico além do efeito bifuncional (KOPER, M. T. M 1999; VILLULAS, Hebe *et.al.*, 2004). Estudando a oxidação de metanol sobre eletrodos de PtRu, Krausa e Vielstich (1994) observaram que a adsorção do metanol sobre este tipo de liga era deslocada para potenciais abaixo dos observados para um eletrodo de Pt pura. Além disso, os autores tentaram oxidar metanol sobre um eletrodo de Ru puro, mas não observaram nenhum efeito catalítico. Os autores propuseram então que a combinação de sítios vizinhos de Pt e Ru favoreceria a formação de adsorbatos.

Outro efeito que o Ru pode causar junto com a Pt foi proposto por Mc Breen e Mukerjee (1995). Os autores do estudo se basearam em resultados obtidos por absorção de raio-x *in situ*. Segundo eles o hidrogênio funcionaria como um “escudo” bloqueando a superfície dos sítios de Pt onde ocorre a oxidação do álcool. A presença de átomos de Ru diminuiria a energia de ligação do hidrogênio sobre os sítios de platina. Esse enfraquecimento favoreceria seu deslocamento pelas moléculas do álcool facilitando assim a formação de adsorbatos a potenciais abaixo dos observados para a Pt pura (ABDULLAH, Norulsamani *et. al.*, 2023).

## 5. CONCLUSÃO

O rutênio quando combinado com Pt aumenta a atividade catalítica da mesma. O aumento na atividade catalítica é atribuído ao “mecanismo bifuncional” e ao efeito eletrônico. Para o eletrodo bimetalico de PtRu o aumento da temperatura contribui significativamente para que a corrente também aumente e a proporção de Ru no eletrodo afeta diretamente a atividade catalítica do eletrodo. Obteve-se para o eletrodo PtRu (77:23) energia de ativação com valor de 24,29 KJ mol<sup>-1</sup>. As correntes obtidas para a oxidação do EG em meio alcalino no eletrodo bimetalico de PtRu mostraram-se estáveis e promissoras até 55°C, quando comparadas as respostas obtidas para Pt pura, que apresentou, à temperatura de 55°C, queda no valor de corrente, sinalizando a adsorção de intermediários de reação que por ventura bloqueiam os sítios catalíticos.

## REFERÊNCIAS

CHOJAK, Halseid M.; Z. JUSYS; R.J. Behm. **Electrooxidation of ethylene glycol on a carbon-supported Pt catalyst at elevated temperatures and pressure: A high-temperature/high-pressure DEMS study.** Journal Electroanalytical Chemistry, v. 644, p.103-109, jun. 2010.

SITTA, Elton; BATISTA, Bruno C.; VARELA, Hamilton. **O impacto do cátion alcalino no mecanismo de eletro-oxidação do etilenoglicol em Pt.** Chemical Communications. v. 47, n. 13, pág. 3775-3777, 2011.

DE LIMA, R. B.; Camara, G. A.; Iwasita, T. **The influence of PtRu atomic composition on the yields of ethanol oxidation: A study by in situ FTIR spectroscopy.** Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry (Cessou em 1992. Cont. ISSN 1572-6657 Journal of Electroanalytical Chemistry), Holanda, v. 585, p. 128-131, 2005

GOMES, Walber dos Santos; SILVA, Uriel Lean Valente; DE SOUZA, José Pio lúdice. **Influência do método de preparação de eletrocatalisadores PtRu/C sobre a atividade catalítica frente à reação de oxidação de etanol em meio ácido.** Quím. Nova, v. 36, n. 4, p. 507-512, 2013.

FREITAS, Fernanda Gabriel de. **Catalisadores nanoestruturados contendo ligas de ‘Pt’e’Ti” O IND. 2º para a oxidação eletroquímica de etanol.** 2014.

OCHAL, Piotr et al. **CO stripping as an electrochemical tool for characterization of RuPt core-shell catalysts.** Journal of electroanalytical chemistry, v. 655, n. 2, p. 140-146, 2011.

VILLULLAS, H. M.; MATTOS-COSTA, F. I.; NASCENTE, P. A. P.; Bulhões,

L. O.S. **Anodic oxidation of formaldehyde on Pt-modified SnO<sub>2</sub> thin film electrodes prepared by a sol-gel method.** v. 49, p.3909 -3916, 2004.

CHEN, Wei-Chung; LI, Pei-Yun; CHOU, Chih-Hong; CHANG, Jen-Lin; ZEN, Jyh-Myng. **A nonenzymatic approach for selective and sensitive determination of glycerol in biodiesel based on a PtRu-modified screen-printed edge band ultramicroelectrode.** Electrochimica Acta, v. 153, p. 295–299, jan. 2015.

WENDT, H.; SPINACÉ, E. V.; LINARDI, M.; Quím. Nova, vol. 28, nº 6, 1066-1075, 2005.

DE LIMA, R. B.; IWASITA, T.; VIELSTCH, W. **On the electrocatalysis of ethylene glycol oxidation.** Electrochimica Acta, Holanda, v. 49, p. 85-91, 2003.

FIGUEIREDO, Marta C.; SORSA, Olli; Aran-Ais, Rosa M.; et al. **Trimetallic catalyst based on modified by PtRu irreversible adsorption of Sb for direct ethanol fuel cells.** Journal of Catalysis, v. 329, p. 69-77, 2015.

VIDAKOVIĆ, Tanja; CHRISTOV, Mihai; SUNDMACHER, Kai. **The use of CO stripping for in situ fuel cell catalyst characterization.** Electrochimica Acta, v. 52, n. 18, p. 5606-5613, 2007.

EI SAWY, Ehab N.; KHAN, M. Akhtar; Pickup, Peter G. **Factors affecting the spontaneous adsorption of Bi(III) onto Pt and PtRu nanoparticles.** Applied Surface Science, v. 364, p. 308-314, 2016.

SILVA, Marcelo Rodrigues da; ÂNGELO, Antonio Carlos Dias; ANTONIA, Luiz Henrique Dall. **Hidróxido de níquel suportado em carbono: um catalisador de baixo custo para a eletrooxidação de álcoois em meio alcalino.** Quím. Nova, vol.33, no.10, 2010

CHRISTENSEN, P.A.; HAMNETT, A. **The oxidation of ethylene glycol at a platinum electrode in acid and base – an in situ FTIR study.** Journal of Electroanalytical Chemistry, v.260, p.347-359, 1989.



- ALMEIDA, Gro et al. **Efeito da variação da composição dos nanofios Pt- Ru/C na oxidação eletroquímica de metanol**. Blucher Chemical Engineering proceedings, v. 1, n. 2, p. 13636-13643, 2015.
- ZIGNANI, S. C.; Baglio, V.; SEBASTIAN, D.; et al. **Enhancing ethanol oxidation rate at PtRu electrocatalysts using metal-oxide additives**. Electrochimica Acta, v.91, p. 183-191, 2016.
- WENCHANG Zhou, RUIWEN Yan, Sijie Zhou. **Synthesis of highly efficient Cu-PtRu ternary metal catalyst for methanol oxidation**. Surfaces and Interfaces, Volume 40, 2023.
- WATANABE, M.; MOTOO, S. **Electrocatalysis by ad-atoms. Part II: Enhancement of the oxidation of methanol on platinum by ruthenium ad-atoms**. Journal of Electroanalytical Chemistry, v. 60, p. 267-273, 1975.
- KOPER, M. T. M.; LUKKIEN, J. J.; JANSEN, A. P. J.; VAN SANTEN, R. A. **lattice gas model for CO electronoxidation on Pt-Ru bimetallic surfaces**. J. Phys. Chem, v. 103, p. 5522 – 5529, 1999.
- KRAUSA, M.; Viesltich, W. **Study of the electrocatalytic influence of Pt/Ru and Ru on the oxidation of residues of small organic molecules**. Journal of Electroanalytical Chemistry, v. 379, p. 307-314, 1994.
- MC BREEN, J.; Mukerjee, S. **In-situ X-ray absorption studies of a Pt-Ru electrocatalyst**. Journal of the Electrochemical Society, v. 142, p. 3399- 3404, 1995.
- GERASIMOVA, Ekaterina V.; KLEINIKOVA, Sofia A.; TALAGAEVA, Nataliia V.; GOR'KOV, Konstantin V.; LEVCHENKO, Maria G.; ZOLOTUKHINA, Ekaterina V. **New insight on the study of electrocatalytic oxidation of methanol on some Pt group metals: Important methodological aspects**. International Journal of Hydrogen Energy, 2023.
- LI, Weicong *et. al.* **Ternary PtPdCo mesoporous nanospheres with superior electrocatalytic performance towards methanol oxidation reaction**. Journal of Alloys and Compounds, Volume 933, 2023.
- ABDULLAH, Norulsamani *et.al.* **Enhancing methanol oxidation reaction with platinum–ruthenium embedded MXene: Synthesis, characterization, and electrochemical properties**. Journal of Physics and Chemistry of Solids, Volume 180, 2023.
- KUNITOMO, Hikari; ISHITOBI, Hirokazu; NAKAGAWA, Nobuyoshi. **Optimized CeO<sub>2</sub> content of the carbon nanofiber support of PtRu catalyst for direct methanol fuel cells**. Journal of Power Sources, v. 297, p. 400-407, 2015.
- ZHAO, Lianming; WANG, Shengping; DING, Qiuyue; et al. **The Oxidation of Methanol on PtRu (111). A Periodic Density Functional Theory Investigation**. Journal of Physical Chemistry C, v.119, p. 20389-20400, 2015.
- SITTA, Elton Fabiano. **Dinâmica oscilatória na eletrooxidação de etileno glicol**. 2007. Tese de Doutorado. Instituto de Química de São Carlos.
- SPINACÉ, Estevam V.; LINARDI, Marcelo; NETO, Almir Oliveira. **Co- catalytic effect of nickel in the electro-oxidation of ethanol on binary Pt–Sn electrocatalysts**. Electrochemistry Communications, v. 7, n. 4, p. 365-369, 2005.
- SILVA, L. S. R. et al. **Nanopartículas casca-núcleo e liga de PtPb/C: estudo comparativo da atividade eletrocatalítica para reação de oxidação de etanol**. Blucher Chemical Engineering Proceedings, v. 1, n. 2, p. 13848-13855, 2015.

# EFEITO DE MANGANÊS E COBALTO CATIÔNICOS NO METABOLISMO DE *Aspergillus* sp.

*Data de aceite: 02/06/2024*

### **Bianca Araújo dos Santos**

Instituto Federal do Maranhão,  
Departamento de Química  
São Luís – Maranhão  
<http://lattes.cnpq.br/8207491229332589>

### **Anne Karoline Maiorana Santos**

Instituto Federal do Maranhão,  
Departamento de Química  
São Luís – Maranhão  
<http://lattes.cnpq.br/6356548165575851>

### **Lourivaldo da Silva Santos**

Universidade Federal do Pará, Instituto de  
Ciências Exatas e Naturais  
Belém – Pará  
<http://lattes.cnpq.br/3232898465948962>

### **Edson Rodrigues-Filho**

Universidade Federal de São Carlos,  
Departamento de Química  
São Carlos – São Paulo  
<http://lattes.cnpq.br/3667941735597178>

### **Antônio José Cantanhede Filho**

Instituto Federal do Maranhão,  
Departamento de Química  
São Luís – Maranhão  
0000-0002-2009-2817

## 1. INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, houve um aumento de pesquisas com fungos endofíticos que são micro-organismos que vivem no interior de tecidos vegetais e que em algum momento do seu ciclo não causam danos ao hospedeiro, além de serem capazes de produzir moléculas com potencial atividade biológica (ALVES et al., 2014)

Dentre estes micro-organismos, os fungos se destacam por possuírem um reservatório biologicamente inexplorados com compostos ativos que apresentam atividade biológica, sendo uma alternativa para seu uso na produção de compostos de interesse comercial (BRAKHAGE et al., 2017). Na produção de metabólitos secundários isolados a partir de fungos, as variações no meio de cultivo, como a disponibilidade de nutrientes (fonte de carbono, nitrogênio, fosfato e oxigênio) e fatores ambientais contribuem para sua diversidade metabólica (VAID et al., 2022).

Estudos modernos que envolvem

indução metabólica através de alterações do cultivo durante crescimento do micro-organismo tais como temperatura, pH, suplementação do meio de cultura, exposição de luz UV e entres outros, podem afetar o perfil metabólico dos micro-organismos. Logo, através da ativação de novas rotas metabólicas da produção de substâncias de interesse, pode-se explorar a biodiversidade química oferecida pelos endófitos (LI et al., 2019) .

Nos últimos anos, o tratamento de doenças infecciosas oportunistas e por micro-organismos com uso de antibióticos tem sido impactada pelo surgimento de micro-organismo resistentes aos antibióticos comercializados (RIBEIRO, 2019). A utilização de compostos bioativos a partir de fungos endofíticos vem se demonstrado promissora ao combate de micro-organismos causadores de doenças infecciosa. As substâncias de grande relevância produzida pelos fungos endofítico, possuem potencial na inibição ou eliminação de patógenos bacterianos e fúngicos de plantas e humanos (SILVA et al., 2018).

Diante ao que foi exposto, o capítulo deste e-book destina-se a relatar sobre o experimento realizado com o fungo endofítico *Aspergillus* sp., isolado a partir da espécie vegetal *Dizygostemon riparius* e cultivado em meio Czapek suplementado com  $\text{CoCl}_2$  e  $\text{MnCl}_2$  visando modificações no perfil químico e indução de metabólitos secundários de interesse.

## 2. *Aspergillus* sp.

As espécies de *Aspergillus* podem ser consideradas como um gênero que produz uma ampla diversidade de metabólitos secundários, pertencentes à diferentes classes como terpenos, alcaloides, peptídeos, policetídeos e esteroides sendo que alguns deles exibiram resultados frente a testes biológicos (HE et al., 2017). Em Xu et al., (2020) foi relatado que fungos sob ambiente de extremo estresse como os de origem marinha são ricos em metabólitos secundários contendo nitrogênio básico, o que é o caso das espécies de *Aspergillus* que produzem grande número de alcaloides heterocíclicos estruturalmente únicos.

A presença de uma variedade de metabólitos secundários com atividade biológicas isolados de espécies do gênero *Aspergillus* é explicado pela sua resistência ao sal, além do seu crescimento rápido e tão facilmente obtidas de muitos substratos (BUGNI 2014).

Diversas pesquisas com extratos de micélio e caldo de cultura de fungos do gênero *Aspergillus* já demonstraram uma atividade biológica marcante como pode ser verificado em pesquisas realizadas por Henrikson et al. (2011) que produziram o extrato bruto de *A. fumigatus*, isolado de solo e verificaram atividade contra cepas de bactérias *Salmonella typhimurium*, *Listeria monocytogenes* e *Pseudomonas aeruginosa*.

Segundo Monggoot et al. (2018), os extratos de acetato de etila do filtrado da cultura de *Aspergillus* apresentaram atividade antimicrobiana contra cepas de Bactérias Gram-positivas e Gram-negativas. Em Silva e colaboradores (2018), as frações obtidas do caldo

de fermentação do endofítico *A. fumigatus* (CBA2743) também tiveram bons resultados em sua atividade antimicrobiana.

Tais pesquisas evidenciam a importância do estudo com este gênero, sua facilidade de trabalho devido a adaptação e resistência a diversificados ambientes, inclusive os extremos e sobretudo, a aplicação de compostos biossintetizados pelo metabolismo fúngico.

## 2.1 Suplementação aos meios de cultivo de *Aspergillus sp.*

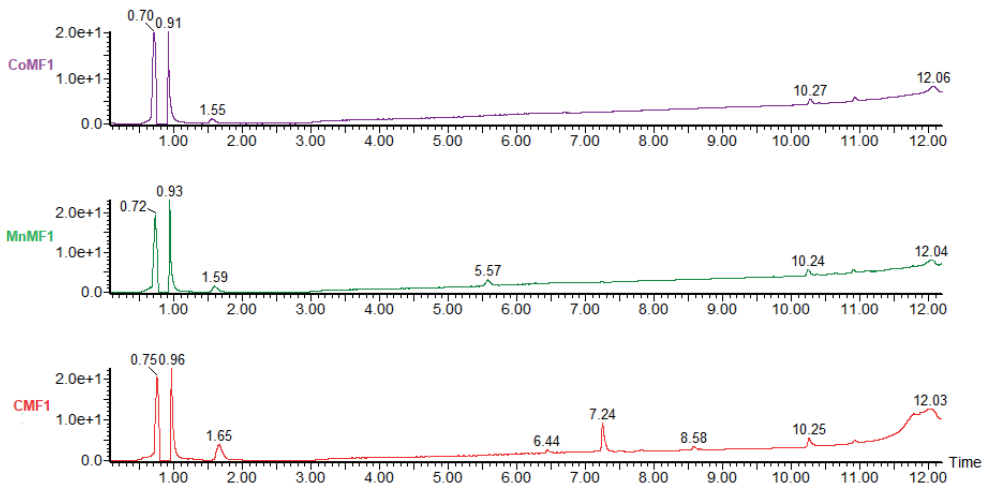
Com base no tempo de formação do micélio em diferentes sais halogenados e em conformidade com os dados de literatura, com o intuito de verificar a influência tanto de metais como dos halogênios no meio de fermentação, a espécie *Aspergillus sp.* foi cultivada com três caldos nutritivos diferentes. O primeiro foi o meio líquido Czapek como controle do experimento. No segundo, este meio foi acrescido com  $MnCl_2$  em sua composição. E o terceiro, foi suplementado com  $CoCl_2$ . Após o período de incubação de 21 dias, o caldo foi submetido à partição líquido-líquido e o micélio ao processo de extração. Em seguida, os respectivos extratos foram concentrados em evaporador rotativo. Por fim, foi realizado o fracionamento dos extratos brutos, seguido da análise por cromatografia em camada delgada comparativa (CCDC) e posteriormente, cromatografia líquida de ultra e alta eficiência com detector de arranjo de diodos (UHPLC-DAD).

Na análise dos cromatogramas por UHPLC, observou-se que as frações 01, 02 e 03 tanto para o controle quanto para os meios suplementados possuíam baixa diversidade de metabólitos conforme as Figuras 1, 2 e 3, respectivamente. No entanto, a fração MnMF1 (Figura 1), oriunda do cultivo suplementado com  $MnCl_2$  destacou-se em relação às demais frações, pois apresentou um pico de uma substância induzida ( $TR \cong 5,57$  min) que não está presente no controle CMF1. Além de uma substância suprimida no controle ( $TR \cong 7,24$  min) que não é observado nos cromatogramas dos meios modificados.

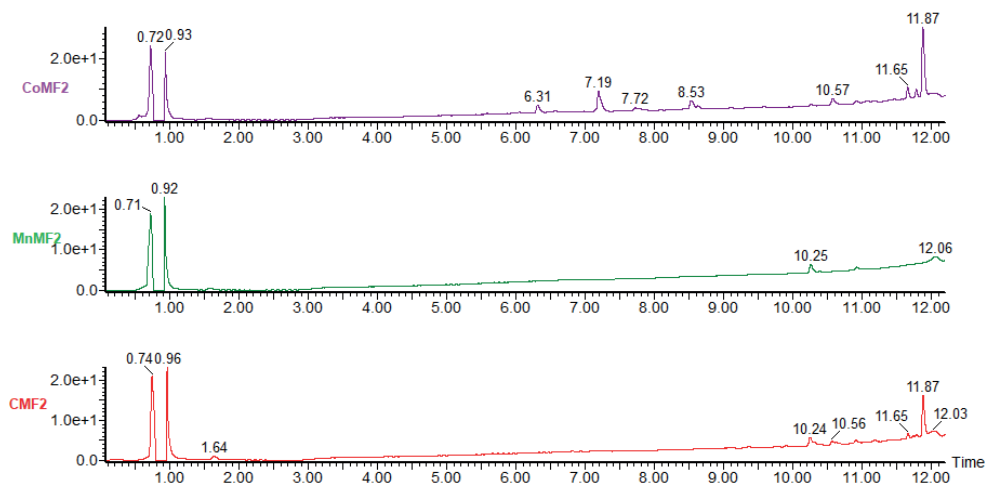
Para as frações “02”, foi possível verificar no cromatograma da fração  $CoMF_2$  (Figura 2), a presença de uma substância induzida ( $TR \cong 7,19$  min), que não foi observada no controle e no meio suplementado com  $MnCl_2$  ( $CMF_2$  e  $MnF_2$ ). Na figura 3, a fração  $CoMF_3$  possui maior diversidade de metabólitos, destacando-se os picos com tempo de retenção entre 6,9 min e 9,90 min.

Na figura 4, nota-se uma semelhança no perfil cromatográfico das frações oriundas do cultivo com a suplementação dos sais halogenados, uma vez que os cromatogramas referentes às frações  $CoMF_4$  e  $MnMF_4$  foi possível observar picos referentes a substâncias induzidas com tempos de retenção de 9,39 à 9,93 min que não são observadas no controle  $CMF_4$ .

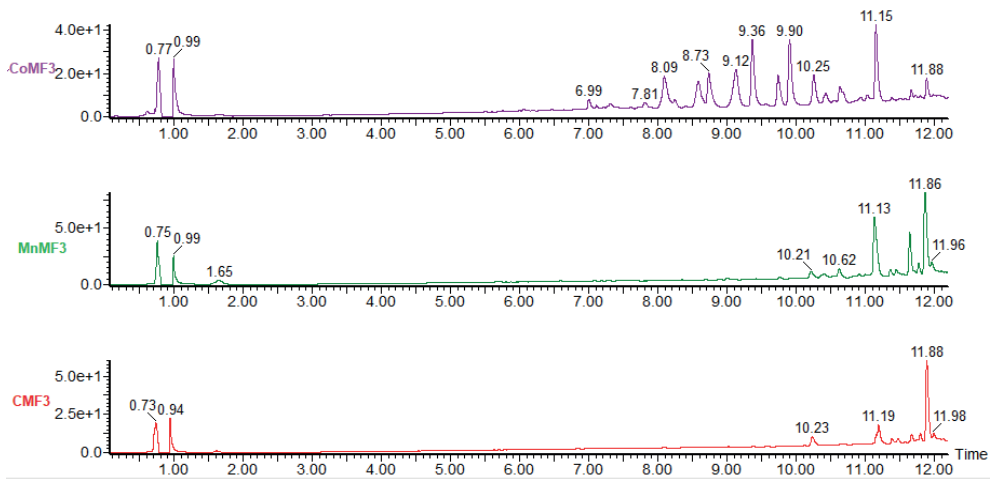
**Figura 1:** Cromatogramas comparativos obtidos do UPLC-DAD à 280 nm das frações  $CMF_1$ ,  $MnMF_1$  e  $CoMF_1$ .



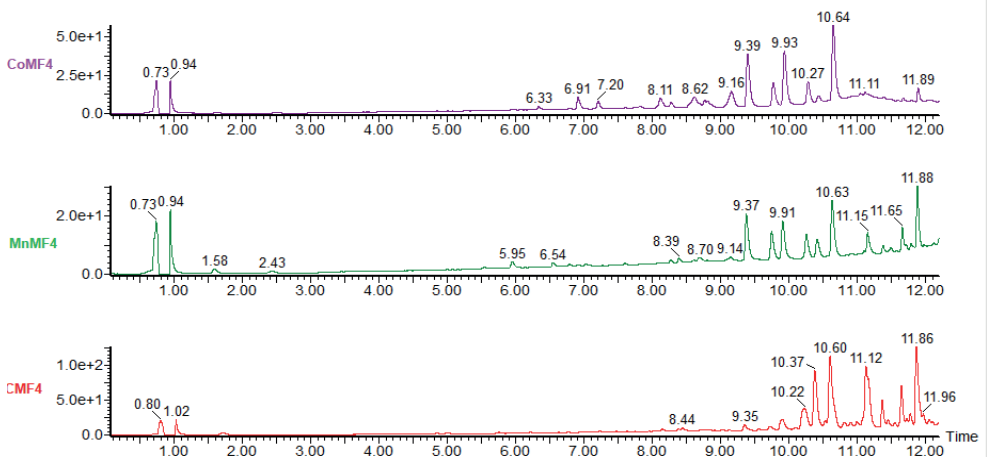
**Figura 2:** Cromatogramas comparativos obtidos do UPLC-DAD à 280 nm das frações  $CMF_2$ ,  $MnMF_2$  e  $CoMF_2$ .



**Figura 3:** Cromatogramas comparativos obtidos do UPLC-DAD à 280 nm das frações  $\text{CMF}_3$ ,  $\text{MnMF}_3$  e  $\text{CoMF}_3$ .



**Figura 4:** Cromatogramas comparativos obtidos do UPLC-DAD à 280 nm das frações  $\text{CMF}_4$ ,  $\text{MnMF}_4$  e  $\text{CoMF}_4$ .



Mediante a modificação no meio de cultivo com a suplementação de sais halogenados, pode-se verificar um aumento da diversidade metabólica (indução de metabólitos) com o aparecimento de novas bandas nos cromatogramas na maioria das frações obtidas do cultivo suplementado com os sais  $\text{CoCl}_2$  e  $\text{MnCl}_2$ . Em estudos realizados por (LOTFY et al., 2021) os extratos derivados de *Aspergillus awamori* em diferentes condições de fermentação mostraram uma enorme diversidade de metabólitos secundários após análises por Espectroscopia de Massas de Alta Resolução (HRMS).



### 3. INDUÇÃO AO METABOLISMO DE FUNGOS

A variação das condições de crescimento do fungo endofítico, como composição, pH, temperatura ou forma do recipiente de cultura podem levar a influência no rendimento de certos compostos devido a mudanças no perfil do metabolismo de uma cepa fúngica (YNUITAI et al., 2018).

Fungos endofíticos cultivados em meios com halogênios podem induzir a ativação de novos metabólitos secundários. Os halogênios podem influenciar os genes ou as enzimas do micro-organismo que envolve a biossíntese de polipeptídios de forma que aumentem a produção de metabólitos dos fungos (LOTFY et. al, 2021). Conseqüentemente, o aumento da diversidade de compostos químicos para os diferentes setores industriais está associado com a exploração da biodiversidade microbiana além de muitos benefícios científicos esperados como resultados dessa exploração (NICOLETTI et. al., 2016).

Em trabalhos realizados por QUANG et al. (2020) demonstrou-se que o fungo de origem marinha *Trichoderma* sp. quando cultivado em água com sais halogenados, produziu novas substâncias do tipo epifítico dicetopiperazinas halogenadas. A seleção de sais de halogênios em estudo na indução do metabolismo no fungo endofítico *Aspergillus aculeatus* causou uma alteração significativa de metabólitos padrão do fungo endofítico, no qual rendeu vários novos conjugados de L-triptofano e L-ácido láctico em estudos realizados por WANG et al., 2018.

### 4. CONCLUSÃO

A análise da biomassa verificadas através das técnicas analíticas cromatográficas como UPLC-DAD dos meios de cultivo em Czapek suplementados com sais halogenados mostraram que houve alterações no metabolismo do micro-organismo *Aspergillus* sp., essas alterações, podem estar relacionadas à presença dos cátions metálicos de (Mn e Co) em supressão ao cátion de ferro (Fe) no meio Czapek (controle). Portanto pode-se inferir que o micro-organismo mostrou sensibilidade quanto as alterações no meio de cultivo.

O presente estudo mostrou que os diferentes perfis químicos sugerem que possivelmente a suplementação do meio de cultivo por adição de sais inorgânicos alteraram a rota biossintética de micro-organismos, seja pelos cátions metálicos presentes ou pelos ânions de halogênios, que são os pilagres da abordagem OSMAC (One Strain Many Compounds), ou seja, que uma única cepa possa produzir uma rica diversidade de metabólitos secundários. Portanto se faz necessário mais estudos para verificação dos fatores que ocasionaram as mudanças no perfil químico apresentado. Se faz ainda necessário o cultivo em larga escala para isolamento das substâncias induzidas e/ou suprimidas. Dessa forma os resultados obtidos são satisfatórios e se mostram como uma ferramenta biotecnológica para a exploração de micro-organismos endofíticos.

Esta pesquisa foi realizada com apoio da Capes por meio do Edital nº21/2018 (Programa de Cooperação Acadêmica na Amazônia – Procad-AM).

## REFERÊNCIAS

ALVES, G. F. et al. Solubilização do fosfato de rocha por *Aspergillus niger*. **International Journal of Molecular Sciences**, v.14,n. 7, p 34-38, 2012.

BRAKHAGE, A. A. Regulação do metabolismo secundário dos fungos. **Nature Reviews Microbiology**, v. 11, n. 1, pág. 21-32, 2013.

BUGNI, T.S.; IRELAND, C.M. Marine-derived fungi: a chemically and biologically diverse group of microorganisms. **Nat Prod Rep**. Feb;21(1):143-63, 2014.

HENRIKSON, J. C.; ELLIS, T. K.; KING, J. B.; CICHEWICZ, R. H. Reappraising the structures and distribution of metabolites from black aspergilli containing uncommon 2-benzyl-4H-pyran-4-one and 2-benzylpyridin-4(1H) -one systems. **Journal of Natural Products**. Ago;74(9), 1959–1964, 2011.

HU, X.; XIA, Q. W.; ZHAO, Y.Y.; ZHENG, Q. H.; LIU, Q.Y.; CHEN, L.; ZHANG Q. Q. Speradines F–H, three new oxindole alkaloids from the marine-derived fungus *Aspergillus oryzae*. **Chem. Pharma**. Bull. 2014.

LI, F. Y.; WANG, Y. H.; LIU, J. B.; LI, Y. X.; LI, Z. M. Synthesis, insecticidal evaluation and mode of action of novel anthranilic diamide derivatives containing sulfur moiety as potential ryanodine receptor activators. **Bioorganic and Medicinal Chemistry**. 27(5), 769–776, 2019.

LOTFY, M. M.; SAYED, A. M.; ABOULMAGD, A. M.; HASSAN, H. M.; EL. A. D.; ABOUZID, S. F.; EL-GENDY, A. O.; RATEB, M. E.; ABDELMOHSEN, U. R.; ALHADRAMI, H.; MOHAMMED, R. Metabolomic profiling, biological evaluation of *Aspergillus awamori*, the river Nile-derived fungus using epigenetic and OSMAC approaches. **RSC Advances**. 11(12), 6709–6719, 2021.

MONGGOOT, S.; PICHAITAM, T.; TANAPICHATSAKUL, C.; PRIPDEEVECH, P. Antibacterial potential of secondary metabolites produced by *Aspergillus* sp., an endophyte of *Mitrephora wangii*. **Arch Microbiol** :951-959, 2018.

NICOLETTI, R.; TRINICONE, A. Bioactive compounds produced by strains of *Penicillium* and *Talaromyces* of marine origin. **Marine drugs**, v. 14(2), 37, 2016.

QUANG, T. H.; PHONG, N. V.; ANH, L. N.; THI, T.; HANH, H. Secondary metabolites from a peanut-associated fungus *Aspergillus niger* IMBC-NMTP01 with cytotoxic , anti-inflammatory , and antimicrobial. **Nat. Prod. Res.** 1–9., 2020.

RIBEIRO, S.F.L.; GARCIA, A. da C.; SANTOS, H.E.D.; MONTOYA, Q.V.; RODRIGUE, A.; OLIVEIRA, J.M.; OLIVEIRA, C.M. Antimicrobial activity of crude extracts of endophytic fungi from *Oryctanthus alveolatus* (Kunth) Kujit (Mistletoe). **African Journal of Microbiology Research** Vol. 12(11), p. 263-268, 21, 2018.

SILVA, I. M.; OGUSKU, M. M.; CARVALHO, C.M.; MAKI, C.S.; RUDI, P.R. Metabolites from endophytic *Aspergillus fumigatus* and their in vitro effect against the causal agent of tuberculosis. **Acta Amaz.** 48(1):63–69, 2018.

VAID, S.; SHARMA, S.; DUTT, HC; MAHAJAN, R.; BAJAJ, B.K. An eco-friendly novel approach for bioconversion of *Saccharum spontaneum* biomass to biofuel-ethanol under consolidated bioprocess. **Bioresource Technology**, v. 363, p. 127784, 2022.

XU, K.; YUAN, X.L.; LI, C.; LI, A.X. Recent Discovery of Heterocyclic Alkaloids from Marine-Derived *Aspergillus* Species. **Mar Drugs**. 14;18(1):54, 2020.

# BROMETO DE AMÔNIO E CLORETO DE NÍQUEL ALTERAM O METABOLISMO SECUNDÁRIO DE *Penicillium oxalicum*

*Data de aceite: 02/06/2024*

### **Anne Karoline Maiorana Santos**

Instituto Federal do Maranhão,  
Departamento de Química  
São Luís – Maranhão  
<http://lattes.cnpq.br/6356548165575851>

### **Alberto Jorge Oliveira Lopes**

Instituto Federal do Maranhão, Programa  
de Pós Graduação em Química  
São Luís – Maranhão  
<http://lattes.cnpq.br/4359744599227882>

### **Lourivaldo da Silva Santos**

Universidade Federal do Pará, Instituto de  
Ciências Exatas e Naturais  
Belém – Pará  
<http://lattes.cnpq.br/3232898465948962>

### **Edson Rodrigues-Filho**

Universidade Federal de São Carlos,  
Departamento de Química  
São Carlos – São Paulo  
<http://lattes.cnpq.br/3667941735597178>

### **Antônio José Cantanhede Filho**

Instituto Federal do Maranhão,  
Departamento de Química  
São Luís – Maranhão  
0000-0002-2009-2817

## 1. INTRODUÇÃO

Os fungos endofíticos ganham destaque por serem micro-organismos que colonizam os tecidos internos ou superficiais das plantas sem lhes causarem quaisquer danos, possuindo assim uma relação endossimbiótica benéfica para ambas as partes (RIBEIRO et al., 2018). Também são conhecidos por muitas vezes biossintetizarem as mesmas substâncias da planta, favorecendo a sanidade vegetal com a inibição de patógenos e pragas, o crescimento e desenvolvimento vegetal, a produção de enzimas, hormônios, antibióticos, alcaloides e entre outros.

Os metabólitos secundários produzidos por fungos endofíticos vêm sendo pesquisados nas últimas décadas, pois são excelentes fontes de substâncias com interesse químico para uma diversidade de indústrias existentes no mercado, com isso produtos obtidos através desses micro-organismo e por seus metabólitos que demonstram potencial atividade tornam-se alvo de diversos pesquisas (Gupta, et al., 2023).

Além disso, estudos modernos que envolvem indução metabólica através de alterações no cultivo durante crescimento de micro-organismo tais como temperatura, pH, suplementação do meio de cultura, exposição de luz UV e entre outros vêm sendo desenvolvidos com resultados animadores (Funari et al., 2013). Estas modificações vêm sendo exploradas por possibilitar a ativação de novas rotas biossintéticas e assim resultar na produção de substâncias de interesse para a indústria, farmácia, tecnologia de alimentos e assim por diante (LI et al., 2019) .

Visto isso, o capítulo deste e-book destina-se a relatar sobre o experimento realizado com o fungo endofítico *Penicillium oxalicum*, isolado a partir da espécie vegetal *Dizygostemon riparius* e cultivado em meio Czapek suplementado com  $\text{NH}_4\text{Br}$  e  $\text{NiCl}_2$  na busca de modificações no perfil químico de cada micro-organismos e sobretudo, na indução de metabólitos secundários de interesse.

## 2. *Penicillium oxalicum*

Currie e Thom em 1915, a partir de seus estudos com fungos do gênero *Penicillium*, descobriram um novo micro-organismo que tinha como característica um grande percentual de excreção do ácido oxálico. Assim, os pesquisadores nomearam a inédita espécie como *Penicillium oxalicum* (Currie e Thom, 1915). A sua taxonomia clássica baseia-se na observação de características tanto macroscópicas quanto microscópicas das espécies estudadas desde então.

O *Penicillium oxalicum* se reproduz através da produção de esporos denominados de conídios - originados a partir de estruturas caracterizadas como conidióforos ou esporóforos. Suas colônias são comumente constituídas por micélio produzido em abundância e podem ser encontradas com mais frequência na cor verde. Já a superfície dessas colônias, podem apresentar uma textura do tipo fofa e aveludada (Pitt, 1991; Kubatová et al., 2019).

De acordo com Nicoletti e Trincone (2016), os fungos do gênero *Penicillium* são tradicionalmente estudados pois estão entre o grupo de produtores de metabólitos secundários bioativos. A maioria das espécies deste gênero podem agir como saprófitas, endófitos ou parasitas, além de se adaptarem aos mais variados tipos de habitat, sendo pouco exigentes nutricionalmente e ainda capazes de suportar diversas variações físico-químicas.

O estudo químico do *P. oxalicum* envolve uma análise de compostos produzidos pelo fungo, bem como a compreensão de suas propriedades químicas e bioquímicas. Entre as classes de metabólitos secundários já isolados a partir da espécie, podemos encontrar alcalóides (Nagel; Patchler; Steyn, 1976), ácidos secalônicos (Steyn, 1970) e isocumarinas, sesquiterpenos (Lin-Chuan et al., 2021), por exemplo. entre outras. Também são produzidas enzimas com potencial aplicação para biodegradação de poluentes (Patel; Kothari, 1992), e compostos bioativos relacionadas a atividade larvicida contra o vetor

*Culex quinquefasciatus* (Seetharaman et al., 2017), anticâncer no tratamento do câncer cervical humano (Chen et al., 2019), antimicrobiana contra *Staphylococcus aureus* e contra espécies nocivas causadoras da proliferação de algas *Nitzschia closterium* (Li et al., 2015), e citotóxica contra as linhas celulares HepG2 e CaSki (Xu; Zou; Cheng, 2014).

Este fungo também possui um papel significativo na indústria de forma ampla, principalmente devido à sua diversa capacidade de produção enzimática, incluindo celulases, xilanases e outras enzimas envolvidas na manipulação da biomassa vegetal, sendo essas essenciais em processos industriais relacionados à bioconversão de matéria-prima renovável, como a conversão de celulose em biocombustíveis (etanol celulósico) e produtos químicos (Vaid et al., 2022). Outro exemplo é a aplicação do potencial do *P. oxalicum* na biorremediação de solos e águas contaminadas com substâncias orgânicas, devido à sua capacidade de degradar materiais orgânicos complexos (Chatterjee et al., 2022).

O fungo *Penicillium oxalicum* demonstra elevado potencial biotecnológico devido às suas propriedades e versáteis aplicabilidades que vão desde a científica, industrial e ambiental. Dessa forma, o estudo deste fungo desempenha um papel promissor na busca por soluções mais sustentáveis e eficientes em vários setores.

### 3. Suplementação dos meios de cultivos em *Penicillium oxalicum*

O endófito já isolado foi obtido no banco de fungos do IFMA – *Campus* Monte Castelo, com o código de registro: MAO6. Em seguida, foi realizada uma inoculação do micro-organismo em meio BDA (batata, dextrose e ágar). A espécie identificada como *P. oxalicum* com base na análise do espaçador interno transcrito (ITS1), a partir do método DMD (Diagnóstico Microbiológico Digital), foi cultivada utilizando-se três caldos nutritivos diferentes. No segundo, este meio foi acrescido com o sal halogenado brometo de amônio ( $\text{NH}_4\text{Br}$ ) em sua composição, denominado “M1”. Já o terceiro, foi suplementado com cloreto de níquel ( $\text{NiCl}_2$ ) e identificado como “M2”. Os processos de cultivo, extração e fracionamento desenvolvidos estão representados de acordo com o Fluxograma 1.

Após o período de incubação de 15 dias, foi realizada uma partição líquido-líquido com acetato de etila (AcOEt) no caldo fermentativo que o fungo foi submetido e uma extração com metanol (MeOH) no micélio. Os extratos oriundos foram concentrados em evaporador rotativo seguido do fracionamento por cromatografia em coluna (CC) do tipo filtrante com progressão na polaridade dos eluentes (Hex/AcOEt (90:10), Hex/AcOEt (50:50), Hex/AcOEt (80:20), AcOEt/MeOH (90:10), AcOEt/MeOH (70:30) e MeOH 100%).

A partir das frações, foi realizada análises por cromatografia líquida de alta eficiência com detector de arranjo de diodos (HPLC-DAD). Nestas análises foram usados os solventes acetonitrila e água Milli-Q, com gradiente de eluição passo a passo de Milli-QH<sub>2</sub>O/Acetonitrila (80:20 → 0:100, v / v) ao longo de 30 min e mantida em Milli-QH<sub>2</sub>O/Acetonitrila (0: 100) a 15 min, aplicando 0,8 mL/min de taxa de fluxo.

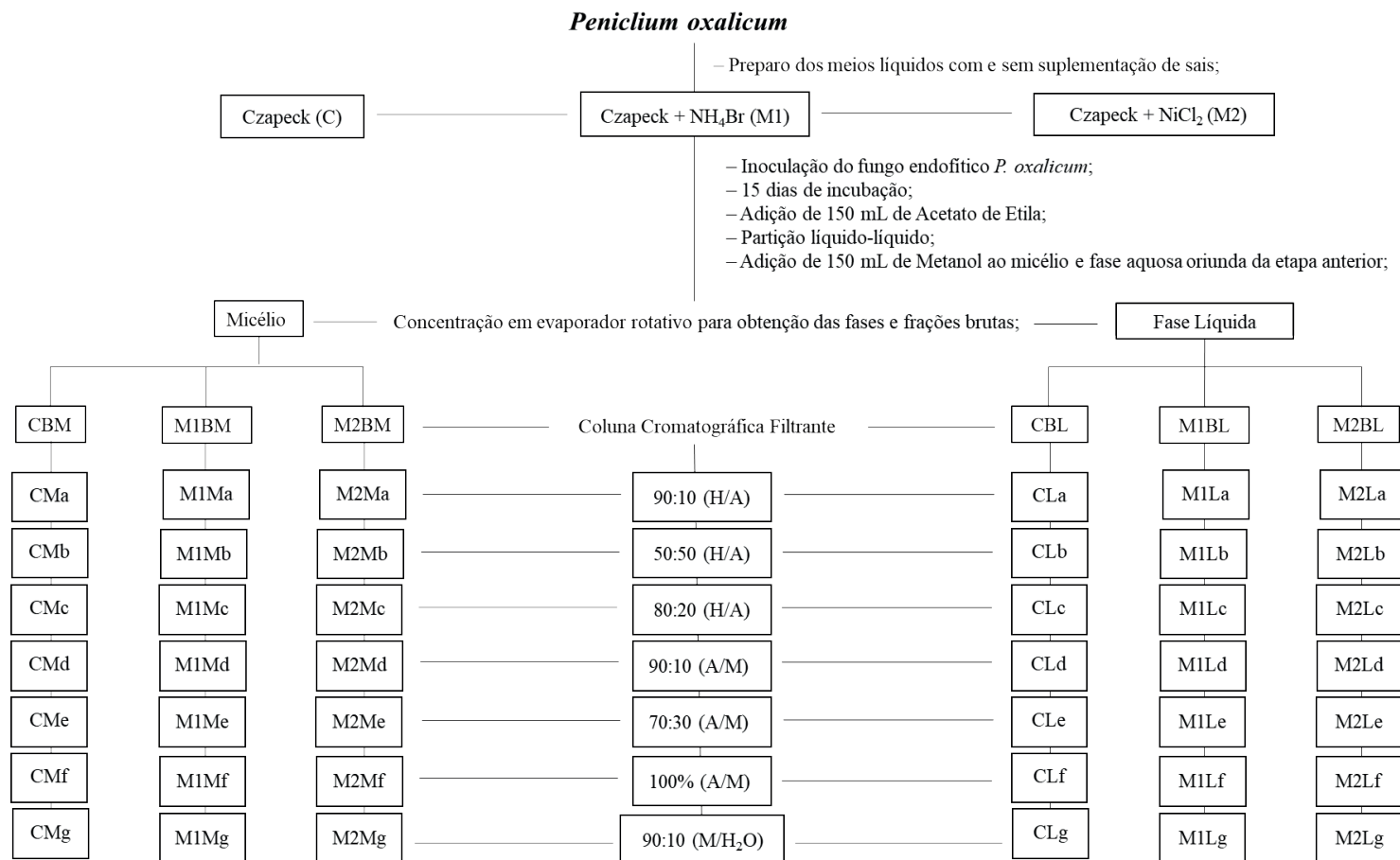
Além de espectrometria de massas de alta resolução (HRMS). O preparo para este procedimento foi realizado com 3 mg de cada amostra, solubilizados em 1,0 mL de MeOH (HPLC). O método cromatográfico utilizado, é descrito conforme a Tabela 1.

**Tabela 1:** Gradiente utilizado para a análise por HRMS dos extratos brutos, fases, frações, subfrações e compostos isolados durante a pesquisa.

Tempo	Fluxo	%A	%B	%C
Início	0.4	90	0	10
1.50	0.4	80	0	20
11.00	0.4	0	0	100
11.20	0.5	0	100	0
12.50	0.5	0	100	0
13.00	0.4	92	0	8
15.00	0.4	92	0	8

\*A = Água; \*B = Metanol; \*C = Acetonitrila

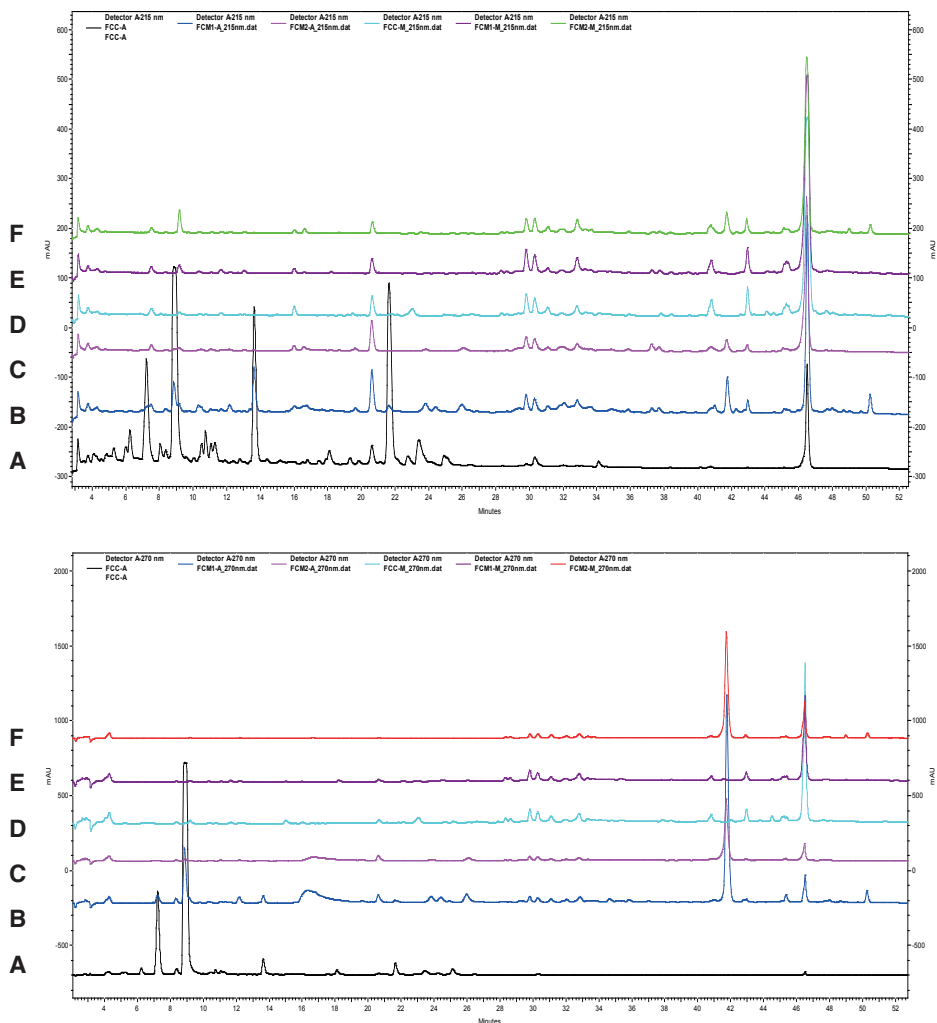
Fluxograma 1: Fluxograma representativo da primeira etapa de cultivo, extração e fracionamento dos extratos brutos obtidos por meio do cultivo com *P. oxalicum* em meio líquido Czapeck e suplementados.



### 3.1 Diferenciação dos cultivos por HPLC

Em relação às análises, foram reunidas em um mesmo cromatograma todas as frações obtidas com o meio líquido e o micélio, respectivamente conforme a seguinte ordem: cultivo do controle,  $\text{NH}_4\text{Br}$  e  $\text{NiCl}_2$  (A - F). Assim, foi observado na Figura 1, o cromatograma das frações “C’s” - Hex/AcOEt (80:20, onde a linha cromatográfica de (A), correspondente ao controle do meio líquido, em comparação com as demais, possui uma maior abundância de picos, ou seja, de compostos suprimidos. Além desta, uma substância induzida com tempo de retenção (tr) em aproximadamente ( $\cong 42$  min), pode ser observada em (E) e (F) – meios suplementados com  $\text{NH}_4\text{Br}$  e  $\text{NiCl}_2$ , respectivamente e oriundos do micélio, pois na linha cromatográfica do controle (D) esse pico não existe.

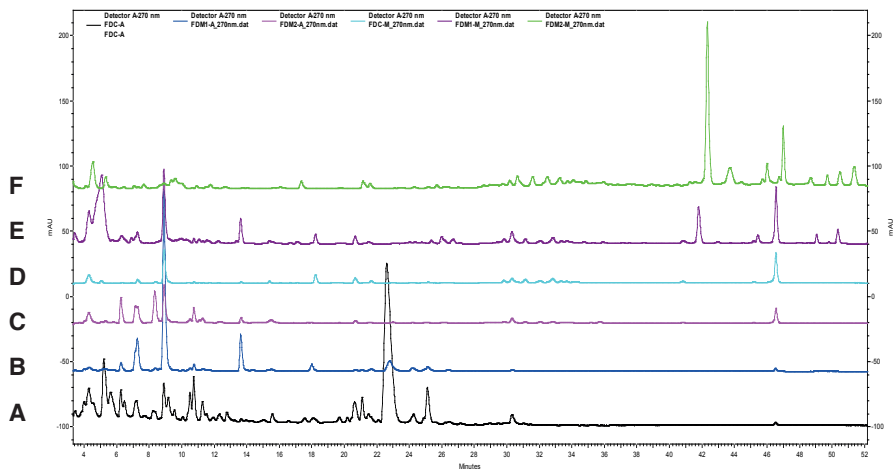
**Figura 1:** Cromatogramas obtidos do HPLC-DAD a 215 e 270 nm com CLc (A), M1Lc (B), M2Lc (C) correspondente as frações oriundas da partição do meio líquido e CMc (D), M1Mc (E) e M2Mc (F) do micélio, respectivamente.





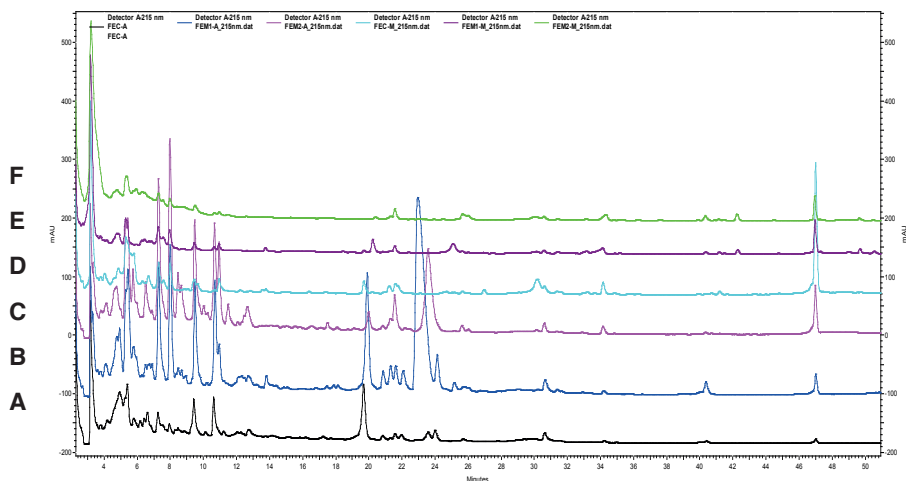
Nas frações “D’s” - AcOEt/MeOH (90:10), foi possível notar que um composto suprimido ( $tr \cong 23$  min) em (A), não aparece nos mesmos tempos de retenção dos demais meios suplementados. Em contra partida, tanto em (C) e (D) ( $tr \cong 9$  min), quanto em (E) e (F) ( $tr \cong 41$  min), também há a indução de substâncias não observadas nos respectivos controles (Figura 2).

**Figura 2:** Cromatograma obtido por HPLC-DAD a 270 nm com CLd (A), M1Ld (B), M2Ld (C), correspondente as frações oriundas da partição do meio líquido e Cmd (D), M1Md (E) e M2Md (F) do micélio.



Já nas análises cromatográficas feitas com as frações ‘E’s’ - AcOEt/MeOH (70:30), foi observado uma substância induzida tanto em (B) quanto (C), com praticamente o mesmo tempo de retenção ( $tr \cong 23,60$  min). Já nesse mesmo intervalo, (A) que é o controle, esse pico não existe (Figura 3).

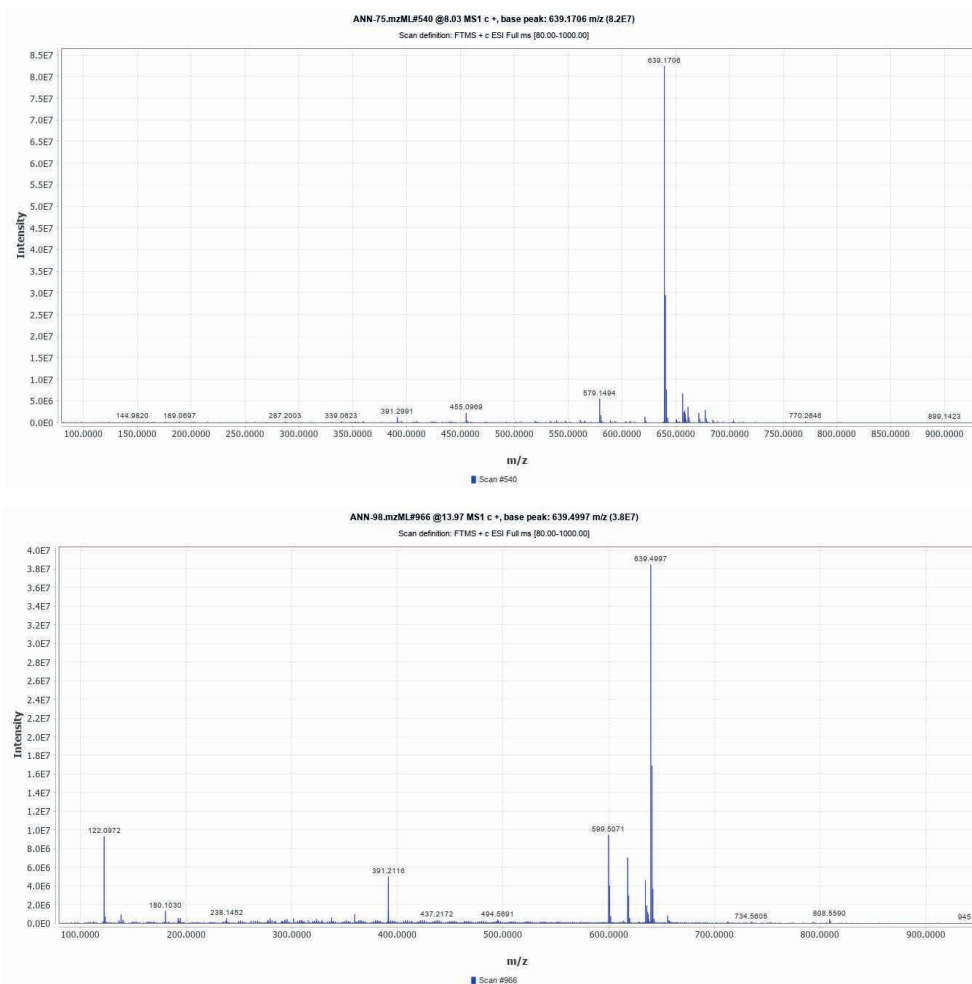
**Figura 3:** Cromatograma obtido do HPLC-DAD a 215 nm com CLe (A), M1Le (B), M2Le (C) correspondente as frações oriundas da partição do meio líquido e, CMe (D), M1Me (E) e M2Me (F) do micélio.



### 3.2 Anotação de substâncias por HRMS

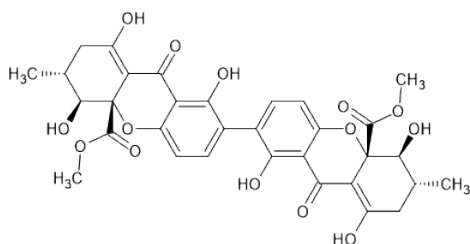
Os ácidos secalônicos foram identificados através de HRMS. O pico dessa substância foi observado no íon ( $m/z$  639.1706 [M + H]<sup>+</sup>), e em três compostos isolados de diferentes frações oriundas do micélio nos meios modificados com NH<sub>4</sub>Br e NiCl<sub>2</sub>, entre eles: M2Md, M2Mf e M1Md. Os respectivos espectros são mostrados de acordo com a Figura 4.

**Figura 4:** HRMS em modo positivo para os ácidos secalônicos 1 e 2.

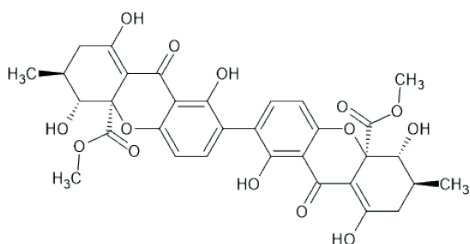


Segundo a literatura, os ácidos secalônicos A (Xu et al., 2014), D (Steyn, 1970) e J - M (Chen et al., 2019), já foram reportados nos estudos de *P. oxalicum* (Figura 5). Contudo, outros metabólitos da mesma classe (Ácidos Secalônicos B, C, E, F e G), também possuem a mesma massa por se tratarem de isômeros, além de já terem sido reportados em trabalhos de fungo do mesmo gênero.

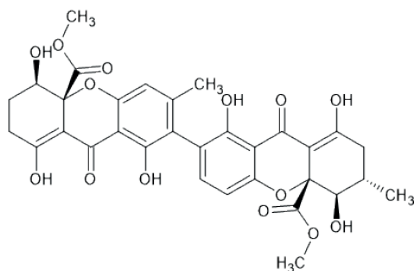
**Figura 5:** Estruturas químicas dos ácidos secalônicos anotados em *P. oxalicum*.



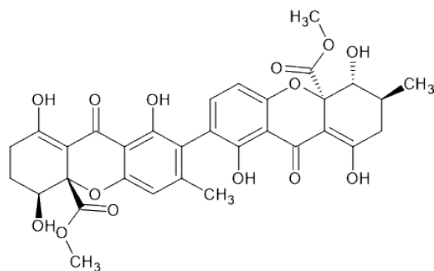
**Ácido Secalônico A**



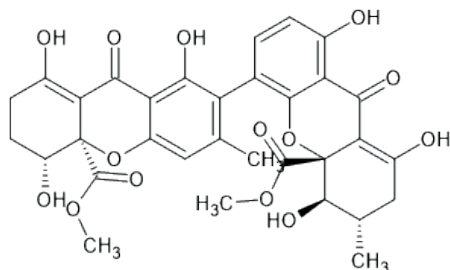
**Ácido Secalônico D**



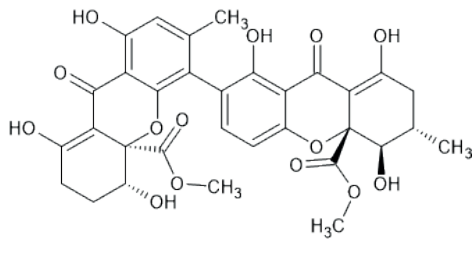
**Ácido Secalônico J**



**Ácido Secalônico K**



**Ácido Secalônico L**



**Ácido Secalônico M**

Os ácidos secalônicos estão envolvidos em estudos sobre citotoxicidade, como a sua utilização no tratamento do câncer cervical humano (Chen et al., 2019), além da atividade anti-incrustante e inibidora de enzimas (Sun et al., 2013). O ácido secalônico A, mostrou citotoxicidade significativa para várias linhas celulares de cancro humano, tais como HepG2, A549, Ca Ski, CNE2, MDA-MB-231 (Yu et al., 2014), já o ácido secalônico D apresentou propriedade inibitória contra células tumorais nas linhagens celulares de carcinoma hepatocelular humano PLC/PRF/5 e HuH-7 (Chen et al., 2012). Os ácidos secalônicos J, K, L e M estão em processo de patente, pois possuem inibição na proliferação de diversas células cancerígenas humanas.

## 4. INDUÇÃO AO METABOLISMO DE FUNGOS

Os micro-organismos, e em especial os fungos, têm a capacidade de produzir diferentes substâncias como resposta aos diversos estímulos, que podem ser caracterizados como bióticos e abióticos. Dentre essas substâncias, os metabólitos secundários bioativos possuem maior interesse de estudo, visto que podem ser caracterizados pelo baixo peso molecular e produzidos durante as fases estacionárias e de declínio (morte) do ciclo celular, além de muitos apresentarem atividade biológica promissora (Brakhage, 2013).

Em relação aos fatores que afetam a produção de metabólitos nos fungos, os bióticos estão associados às relações entre os micro-organismos no meio ambiente, como a disputa por espaço e nutrientes. Já os abióticos, são aqueles referentes a alterações químicas e/ou físicas do meio de cultivo dos fungos. Essas variações podem ocorrer, principalmente, na temperatura, aeração, luz, salinidade, pH, fontes de carbono e nitrogênio do meio de cultura e entre outros (Miao; Kwong; Qian, 2006; Gogoi et al., 2008).

Tais variações abióticas das condições de crescimento dos micro-organismos, interferem na influência no rendimento de certos compostos devido a mudanças no perfil metabólito de uma cepa fúngica. A mudança nos parâmetros de cultura abordados pela indução ao metabolismo, podem afetar completamente o perfil metabólico de muitos fungos, podendo dessa forma ser uma ferramenta poderosa na ativação das vias metabólicas e explorar a diversidade química existente nos fungos (Zhao et. al, 2019).

As mudanças nas condições de cultura podem ser exploradas, a fim de se otimizar as várias vias biossintéticas que podem levar à produção de compostos ainda mais eficazes. Além disso, micro-organismos respondem favoravelmente a técnicas rotineiras de cultura, enquanto culturas de tecidos ou o crescimento das plantas requerem técnicas especializadas ou meses de crescimento antes da coleta.

## 5. CONCLUSÃO

A diversificação do meio de cultivo com sais halogenados mostraram alterações no metabolismo de *Penicillium oxalicum*. Essas evidências puderam ser observadas e analisadas através de técnicas cromatográficas como HPLC-DAD. A partir disso, algumas respostas puderam ser inferidas através das mudanças ocasionadas no meio suplementado (indução) ou no controle do experimento (supressão de metabólitos secundários) sobre a alteração do perfil químico do endófito submetido a estes sais, associado com o tempo de cultivo em que foi submetido. Notou-se que apesar de alguns compostos não sofrerem alteração com a presença do  $\text{NH}_4\text{Br}$  e  $\text{NiCl}_2$ , o fungo metabolizou uma maior quantidade de substâncias que não foram observadas no controle, revelando a evidência das modificações ocasionadas devido a sobrevivência, temperatura, forma de cultivo e saturação dos compostos inorgânicos no caldo fermentativo. Assim, podemos inferir que os fungos são sensíveis aos meios de fermentação e se adaptam a condições de estresse, podendo

assim, ativar um gene oculto e produzir metabólitos por uma nova rota biossintética. Além disso, ácidos secalônicos puderam ser identificados por HRMS através de *P. oxalicum*, contudo, trabalhos futuros de isolamento e elucidação estrutural poderão fornecer dados mais precisos sobre o tipo de composto obtido através deste experimento.

Esta pesquisa foi realizada com apoio da Capes por meio do Edital nº21/2018 (Programa de Cooperação Acadêmica na Amazônia – Procad-AM).

## REFERÊNCIAS

BRAKHAGE, A. A. Regulação do metabolismo secundário dos fungos. **Nature Reviews Microbiology**, v. 11, n. 1, pág. 21-32, 2013.

CHATTERJEE, S.; KUMARI, S.; RATH, S.; DAS, S. Prospects and scope of microbial bioremediation for the restoration of the contaminated sites. In: **Microbial Biodegradation and Bioremediation**. Elsevier, p. 3-31, 2022.

CHEN, LI; LI, YA-PING; LI, XIN-XIN; LU, ZHI-HAO; ZHENG, QIU-HONG; LIU, QIN-YING. Isolation of 4,4'-bond secalonic acid D from the marine-derived fungus *Penicillium oxalicum* with inhibitory property against hepatocellular carcinoma. **Journal of antibiotics**, V. 72 (1), p. 34-44, 2019.

CHEN, LI; LU, ZHI-HAO; LIU, QIN-YING; ZHENG, QIU-HONG; DU, LIN; ZHANG, QI-QING. Secalonic acids J-M, four new secondary metabolites from the marine-derived fungus *Penicillium oxalicum*. **Heterocycles**, 98(7), 955-965, 2019.

CURRIE, J.N.; THOM, C. An oxalic acid producing *Penicillium*. **Journal of Biological Chemistry**, v. 22, n. 2, p. 287-293, 1915.

FUNARI, C.S.; CASTRO-GAMBOA, I.; CAVALHEIRO, A.J.; BOLZANI, V. da S. Metabolômica, uma abordagem otimizada para exploração da biodiversidade brasileira: estado da arte, perspectiva e desafios. **Química nova**, 36(10), 1605-1609, 2013.

GOGOI, D. K.; MAZUMDER, S.; SAIKIA, R.; BORA, T. C. Impact of submerged culture conditions on growth and bioactive metabolite produced by endophyte *Hypocrea spp.* NSF-08 isolated from *Dillenia indica* Linn. in North-East India. **Journal de mycologie médicale**, v. 18, n. 1, p. 1-9, 2008.

GUPTA, A.; MESHARAM, V.; GUPTA, M.; GOYAL, S.; QURESHI, K.A.; JAREMKO, M.; SHUKLA, K.K. Endófitos Fúngicos: Microfábricas de Novos Compostos Bioativos com Intervenções Terapêuticas; Uma revisão abrangente sobre os desenvolvimentos biotecnológicos no campo da biologia endofítica fúngica na última década. **Biomoléculas**, 13(7):1038, 2023.

KUBATOVÁ, A.; HUJSLOVÁ, M.; FRISVAD, J. C.; CHUDÍČKOVÁ, M.; KOLAŘÍK, M. Taxonomic revision of the biotechnologically important species *Penicillium oxalicum* with the description of two new species from acidic and saline soils. **Mycological Progress**, v. 18, n. 1, p. 215-228, 2019.

LI, F. Y.; WANG, Y. H.; LIU, J. B.; LI, Y. X.; LI, Z. M. Synthesis, insecticidal evaluation and mode of action of novel anthranilic diamide derivatives containing sulfur moiety as potential ryanodine receptor activators. **Bioorganic and Medicinal Chemistry**. 27(5), 769–776, 2019.

LI, X.; LI, XIAO-MING; ZHANG, P.; WANG, BIN-GUI. Uma nova enamida fenólica e um novo meroterpenóide de fungo endofítico derivado de algas marinhas *Penicillium oxalicum* EN-290. **Jornal de pesquisa de produtos naturais asiáticos**, Vol.. 17, n. 12, 1204–1212, 2015.

- LIN-CHUAN, J.I.A. A new coumarone compound from the endophytic fungus *Penicillium oxalicum* in Pseudostellariae. **Chinese Herbal Medicine**, v. 51, n. 22, p. 5681-5686, 2021.
- MIAO, L.I.; KWONG, T.F.N.; QIAN, P.Y. Effect of culture conditions on mycelial growth, antibacterial activity, and metabolite profiles of the marine-derived fungus *Arthrinium cf saccharicola*. **App. Microb. and biot.**, v. 72(5),1063-1073, 2006.
- NAGEL, D.W.; PACHLER, K.G.; STEYN, P.S.; VLEGGAAR, R.; WESSELS, P.L. A química e atribuições de <sup>13</sup>C NMR de oxalina, um novo alcalóide de *Penicillium oxalicum*. **Tetrahedron**, 32 (21), 2625-2631, 1976.
- NICOLETTI, R.; TRINCONI, A. Bioactive compounds produced by strains of *Penicillium* and *Talaromyces* of marine origin. **Marine drugs**, v. 14(2), 37, 2016.
- PATEL, H.B.; KOTHARI, I. Biodegradação de pentaclorofenol (sal de sódio) por *Penicillium oxalicum*. **Downstream Process. Biotechnol.**, p. 358-65, 1992.
- PITT, J.I. A laboratory Guide to Common *Penicillium* Species. **Commonwealth Scientific and Industrial Research Organization** – Division of Food Processing, North Wales, 1991.
- RIBEIRO, S.F.L.; GARCIA, A. da C.; SANTOS, H.E.D.; MONTOYA, Q.V.; RODRIGUE, A.; OLIVEIRA, J.M.; OLIVEIRA, C.M. Antimicrobial activity of crude extracts of endophytic fungi from *Oryctanthus alveolatus* (Kunth) Kujit (Mistletoe). **African Journal of Microbiology Research** Vol. 12(11), p. 263-268, 21, 2018.
- SEETHARAMAN, P.; GNANASEKAR, S.; CHANDRASEKARAN, R.; CHANDRASEKARAN, G.; SYED, A.; HODHOD, M.S.; AMEEN, F. Isolamento do composto limonóide (Hamisonina) do fungo endofítico *Penicillium oxalicum* LA-1 (KX622790) de *Limonia acidissima* L. por sua eficácia larvicida contra o vetor LF, *Culex quinquefasciatus* (Diptera: *Culicidae* ). **Environ Sci Pollut Res** 24, 21272–21282, 2017.
- STEYN, P. S. The isolation, structure and absolute configuration of secalonic acid D, the toxic metabolite of *P. oxalicum*. **Tetrahedron**, v. 26 (1), 51-57, 1970.
- SUN, YU-LIN; CHEN, YIN; XU, XIN-YA; ZHANG, XIAO-YONG; ZHENG, ZHI-HUI; NONG, XU-HUA; BAO, JIE; QI, SHU-HUA. Secondary metabolites of marine-derived fungus *Penicillium oxalicum* SCSGAF 0023 and their antifouling and enzyme-inhibitory activities. **Tianran Chanwu Yanjiu Yu Kaifa**, 25(1), 1-6, 59, 2013.
- VAID, S.; SHARMA, S.; DUTT, HC; MAHAJAN, R.; BAJAJ, B.K. An eco-friendly novel approach for bioconversion of *Saccharum spontaneum* biomass to biofuel-ethanol under consolidated bioprocess. **Bioresource Technology**, v. 363, p. 127784, 2022.
- XU, B.; ZOU, K.; CHENG, F. Alcalóides de *Penicillium oxalicum*, um fungo residente em *Acrida cinérea*. **Pesquisa Avançada de Materiais**. 881–883, pp. 442–445, 2014.
- YU, MENG-LAN; XU, BANG; CHENG, FAN; ZOU, KUN; CHEN, JIAN-FENG. The study of antitumor secondary metabolites from *Penicillium oxalicum*, a fungus residing in *Acrida cinerea*. **Tianran Chanwu Yanjiu Yu Kaifa**, 26(8), 1165-1169, 2014.
- ZHAO, M.; GUO, D. L.; LIU, G. H.; FU, X.; GU, Y. C.; DING, L. S.; ZHOU, Y. Antifungal Halogenated Cyclopentenones from the Endophytic Fungus *Saccharicola bicolor* of *Bergenia purpurascens* by the One Strain-Many Compounds Strategy. **Journal of agricultural and food chemistry**, v. 68, n. 1, p. 185-192, 2019.

# BREVE IDENTIFICAÇÃO DAS MELHORES CONDIÇÕES DE SÍNTESE HIDROTERMAL DE NANOTUBOS DE HEMATITA ATRAVÉS DO USO DE MACHINE LEARNING

*Data de aceite: 02/06/2024*

### **Lara Vitória Galvão de Melo**

Discente do Curso Técnico em Química,  
Bolsista PIBIC EM CNPq, Instituto Federal  
de Educação, Ciência e Tecnologia do  
Maranhão, Campus São Luís Monte  
Castelo, São Luís – MA <https://orcid.org/0009-0004-1333-8163>

### **Paulo Lucas Braz**

Egresso do Curso Técnico em Química,  
Bolsista PIBIC EM CNPq, Instituto Federal  
de Educação, Ciência e Tecnologia do  
Maranhão, Campus São Luís Monte  
Castelo, São Luís – MA  
<https://orcid.org/0009-0009-7855-4955>

### **Jefferson Santos Oliveira**

Doutorando no Programa de Doutorado  
em Química (PDQ), Instituto Federal  
de Educação, Ciência e Tecnologia do  
Maranhão, Campus São Luís Monte  
Castelo, São Luís – MA  
<https://orcid.org/0000-0003-1571-8042>

### **Drielle Nayara Nunes Soares**

Doutoranda no Programa de Doutorado  
em Química (PDQ), Instituto Federal  
de Educação, Ciência e Tecnologia do  
Maranhão, Campus São Luís Monte  
Castelo, São Luís – MA  
<https://orcid.org/0009-0008-5777-7503>

### **Rodolfo Luiz Bezerra de Araújo Medeiros**

Pós-doutorando do Projeto Amazônia  
Legal do Programa de Pós-Graduação  
em Química (PPGQ), Instituto Federal  
de Educação, Ciência e Tecnologia do  
Maranhão, Campus São Luís Monte  
Castelo, São Luís – MA  
<https://orcid.org/0000-0002-3072-1250>

### **Gilvan Pereira de Figueredo**

Docente do Programa de Pós-Graduação  
em Química (PPGQ), Programa de  
Doutorado em Química (PDQ) e  
Departamento Acadêmico de Química  
(DAQ), Instituto Federal de Educação,  
Ciência e Tecnologia do Maranhão,  
Campus São Luís Monte Castelo, São  
Luís – MA  
<https://orcid.org/0000-0002-3989-1360>

## 1. INTRODUÇÃO

A informática dos materiais dispõe de diversas técnicas que têm auxiliado consideravelmente no descobrimento de novos materiais, o que está diretamente ligado com o grande aumento de dados e informações nos portais de busca. O escopo desse campo é descobrir esses

materiais através da combinação de algoritmos matemáticos, ciência da informação e ciência de materiais computacionais. Outrossim, o aprendizado de máquina e a mineração de dados são ferramentas dessa área que têm se mostrado alternativas atraentes para auxiliar numa busca mais criteriosa e aprimorada, que atenda às necessidades das comunidades científicas (RAMAKRISHNA et al., 2019).

O aprendizado de máquina exerce uma função fundamental na informática de materiais. Ele concede aos computadores a possibilidade de aprender com dados e fazer previsões das propriedades dos materiais. Os algoritmos aprendem com dados de materiais existentes, no qual se tem informações de entradas e respostas de saída, geralmente propriedades dos materiais (RAMAKRISHNA et al., 2019). Segundo Zhang et al., (2019) há uma categoria em algoritmos de aprendizagem de máquina conhecida como aprendizado supervisionado. Ele utiliza dados rotulados para treinar um modelo de aprendizado em que os dados são chamados de informações de treinamento e o modelo treinado terá a capacidade de prever a relação entre propriedades e recursos de destino.

A mineração de dados ainda é uma área em fase embrionária e proporciona uma maneira eficiente e promissora para se retirar padrões e informações de um grande volume de dados pluridimensionais e enigmáticos. Ela é conceituada como “processo não trivial de identificação de padrões válidos, novos e potencialmente úteis e compreensíveis em bancos de dados” (SAAKE e HEUER, 1999 apud LAUSCH et al., 2015).

Paralelamente, tem-se observado que a síntese de óxidos tem sido amplamente relatada na literatura, fato esse devido às suas propriedades, estrutura e versatilidade (ARAÚJO, 2011). Em meio aos variados óxidos de ferro, a hematita é um óxido com uma ótima estabilidade e é amplamente utilizada, possuindo um traço magnético notável. Ela conta com uma estrutura hexagonal consistente e o sítio hexagonal é preenchido por íons de oxigênio e os sítios octaédricos por íons de ferro (GULZAR et al., 2022). Ademais, a hematita vem sendo aplicada em diferentes áreas como catálise, células solares, materiais magnéticos, baterias de íons de lítio, sensores de contaminantes em águas, pigmentos, dentre outras (NASSAR et al., 2018).

Nanoestruturas da hematita estão sendo largamente estudadas, dentre elas os nanotubos de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  se destacam. Nanotubos da hematita foram analisados como material anódico para baterias de íons de lítio devido a sua grande capacitância e demonstrou-se que uma porosidade maior, como a dos nanotubos, é melhor em relação ao ciclo repetitivo, assim, por exemplo, um nanotubo exibe melhores resultados que um nanobastão (AZEVEDO et al., 2019). Além disso, a geometria dos tubos oferece uma área de superfície maior do que outras para um certo diâmetro; os nanotubos organizados verticalmente podem auxiliar no aperfeiçoamento da composição óptica do material (XUE et al., 2020).

Ademais, há uma quantidade considerável de estudos sobre a produção dos nanotubos de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Dentre os métodos de síntese, pode-se mencionar os métodos



eletroquímicos de anodização, a eletrofiação e o método hidrotermal. Métodos eletroquímicos de anodização no qual os nanotubos podem ser cultivados em um substrato tem se mostrado uma boa alternativa de sintetização para esses nanotubos, entretanto o material sintetizado por anodização acaba se tornando frágil à medida em que se aumenta seu comprimento. A eletrofiação é um outro meio que tem chamado muita atenção e tem sido alvo de muitos estudos por conta do seu processo simples para obtenção de nanoestruturas, porém o rendimento desse método é limitado e há dificuldades que precisam ser transpostas para a preparação em larga escala dos nanotubos de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . A síntese hidrotérmica se sobressai entre todos esses métodos. Ela é um meio com um nível de produção excelente para a preparação desses nanotubos, é uma rota muito fácil e simples de operação; se destaca devido ao seu alto rendimento, aplicações para síntese de compósitos de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  baseados em nanotubos e vem se mostrando um meio de produção cada vez mais promissor na indústria (XUE et al., 2020).

Por conseguinte, o objetivo principal desse trabalho foi construir um banco de dados e aplicar as ferramentas do pacote *Scikit Learn* para identificar as correlações e os parâmetros críticos necessários na síntese dos nanotubos  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , assim foi possível prever resultados de síntese em sistemas de materiais não incluídos no conjunto de treinamento.

## 2. METODOLOGIA

O presente trabalho se constitui em 4 etapas, envolvendo seleção, levantamento, tratamento de informações e processamento de artigos de periódicos indexados nas bases bibliográficas *Web of Science* e *Scopus*. O acesso às bases se deu pelo portal de periódicos da CAPES, disponível no endereço eletrônico <https://www.periodicos.capes.gov.br>. As bases reúnem artigos bem reconhecidos na área da química e materiais, envolvendo as editoras da *American Chemical Society*, *Royal Society of Chemistry*, *Sciencedirect*, *Springer* e *Wiley*.

Os artigos foram filtrados nas bases referidas utilizando os termos “ $\text{Fe}_2\text{O}_3$  nanotube” e “hydrothermal synthesis”, além disso, foram considerados neste levantamento os artigos que envolveram síntese de hematita na fase de nanotubos, desconsiderando-se outras nanoestruturas parecidas como nanocompósitos, nano-heterojunções, nano-bastões, nano-fibras e nano-anéis.

Utilizando o próprio site das duas bases de dados, foram exportados arquivos CSV com os dados bibliográficos dos artigos, incluindo título, nome dos autores, periódico, DOI e ano. Todos os artigos foram baixados. Os arquivos CSV foram tratados no Excel, sendo produzida uma planilha única com dados das duas bases, armazenada em nuvem na plataforma google drive juntamente com todos os artigos em formato PDF. No Excel, foram encontrados artigos em duplicata, retornados pelas duas bases. Foram excluídas as

duplicatas, e foram deletados os artigos que, embora contivessem os dois termos filtrados citados anteriormente, não cumpriam os requisitos de síntese dos nanotubos pelo método hidrotermal, ou que fossem artigos de revisão.

A partir da leitura dos artigos, foram extraídos e organizados na planilha parâmetros de síntese ou propriedades dos nanotubos de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , a saber: tipo de precursor, que pode ser cloreto de ferro III ou nitrato de Ferro III; temperatura do reator; tempo de síntese no reator; diâmetro do tubo; comprimento do tubo.

Após isso, os dados foram submetidos a algoritmos de aprendizado de máquina, utilizando a linguagem *python* e biblioteca *scikit-learn*, para obtenção de clusterização dos dados. Realizou-se a seleção e limpeza do conjunto de dados de treinamento, onde o modelo consumiu uma boa quantidade desses dados. Depois, escolheu-se o algoritmo (árvore de decisão) para executar o conjunto de dados de treinamento. Foram geradas visualizações dos dados obtidos com a biblioteca *matplotlib*, sob a forma de gráficos de dispersão agrupando dados com similaridades entre sua síntese e resultados. O esquema dessas etapas pode ser observado na Figura 1.

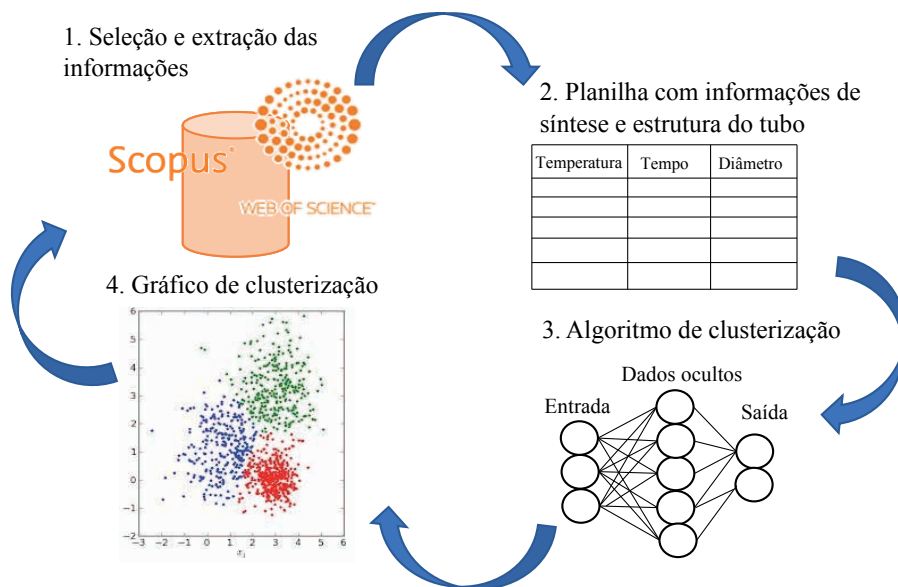


Figura 1. Fluxograma da metodologia aplicada

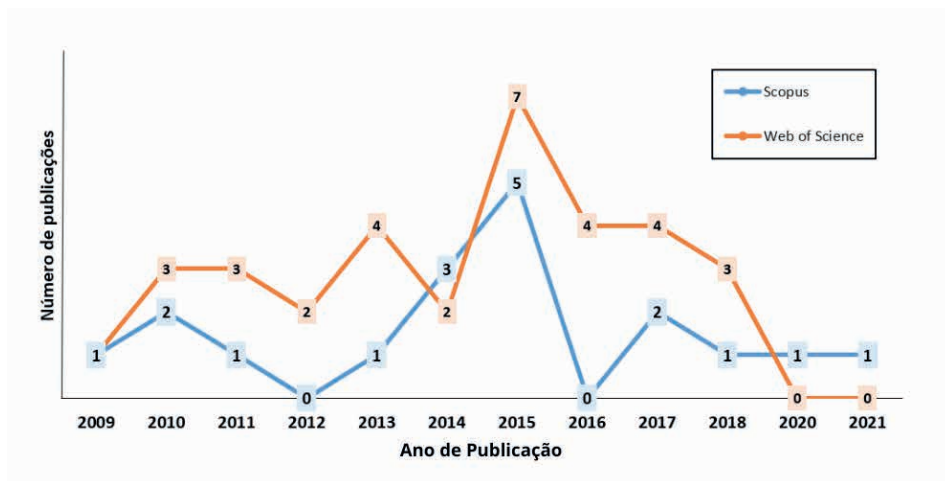
### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os dados bibliográficos dos artigos baixados das bases foram tratados para remoção de duplicatas, e compiladas as informações conforme a Tabela 1.

Foram selecionados 33 artigos, entretanto, por conveniência de espaço disponível para este documento, são mostrados apenas os 5 primeiros artigos. Com base nos dados bibliográficos, foi possível gerar visualizações de publicação por ano - o que poderá ser observado na Figura 2.

**Tabela 1.** Dados bibliográficos dos artigos selecionados

Autores	Título	Ano	DOI	BASE
Gong J.-Y., Guo S.-R., Qian H.-S., Xu W.-H., Yu S.-H.	A general approach for synthesis of a family of functional inorganic nanotubes using highly active carbonaceous nanofibres as templates	2009	10.1039/b811523k	Scopus
Gong, JY., Guo, SR., Qian, HS., Xu, WH., Yu, SH.	A general approach for synthesis of a family of functional inorganic nanotubes using highly active carbonaceous nanofibres as templates	2009	10.1039/b811523k	Web of Science
Su, C., Li, Y., He, Y., Liu, L., Wang, XS., Liu, LL.	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -doped for enhancing ethanol sensing properties of alpha-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> nanotubes	2015	10.1016/j.mssp.2015.04.043	Web of Science
Liu, J., Wu, W., Tian, QY., Dai, ZG., Wu, ZH., Xiao, XH., Jiang, CZ.	Anchoring of Ag <sub>6</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub> nanoparticles on alpha-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> short nanotubes as a Z-scheme photocatalyst for improving their photocatalytic performances	2016	10.1039/c6dt02499h	Web of Science
Liu Y., Luo D., Shi K., Michaud X., Zhitomirsky I.	Asymmetric supercapacitor based on MnO <sub>2</sub> and Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> nanotube active materials and graphene current collectors	2018	10.1016/j.nanos.2017.08.010	Scopus



**Figura 2.** Retenção de artigos por base no ano (considerando duplicados).

A tendência de artigos encontrados para os nanotubos de hematita se mostra crescente até o ano de 2015. A partir desse ano é registrado um decréscimo, que se tornou bem expressivo nos anos 2019 e 2020, provavelmente por conta da pandemia de COVID-19. Também se registra que a base *Web of Science* tem uma retenção maior de artigos na área, com média de 2,75, enquanto a base *Scopus* retornou 1,5 artigos em média por ano no período de 2009 a 2021. Destaca-se que a síntese hidrotérmal juntamente com o uso de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> é numerosa em artigos publicados, entretanto quando se considera o contexto de nanotubos é que a quantidade de publicações retornada é mais modesta.

A partir da leitura dos artigos foram compiladas informações adicionais a respeito da síntese e estrutura, conforme Tabela 2.

Com relação ao tipo de precursor são verificados dois tipos, o nitrato e o cloreto de ferro III. Em relação a presença de co-formador, variam entre compostos orgânicos como o ácido fumárico e a Dimetilformamida (DMF), e sais inorgânicos de sódio como o dihidrogenofosfato de sódio ( $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ ) e sulfato de sódio ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ), e espécies químicas de caráter fortemente básico como hidróxido de potássio (KOH) e dihidrogenofosfato de amônio ( $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ). Com relação a temperatura, encontraram-se valores entre 60-260°C para síntese em reator hidrotermal, sendo que a maior parte dos trabalhos operou com a temperatura de 220°C. Os trabalhos selecionados também foram executados com tempos diversos, entre 5 e 48h, sendo 48h a metodologia mais adotada.

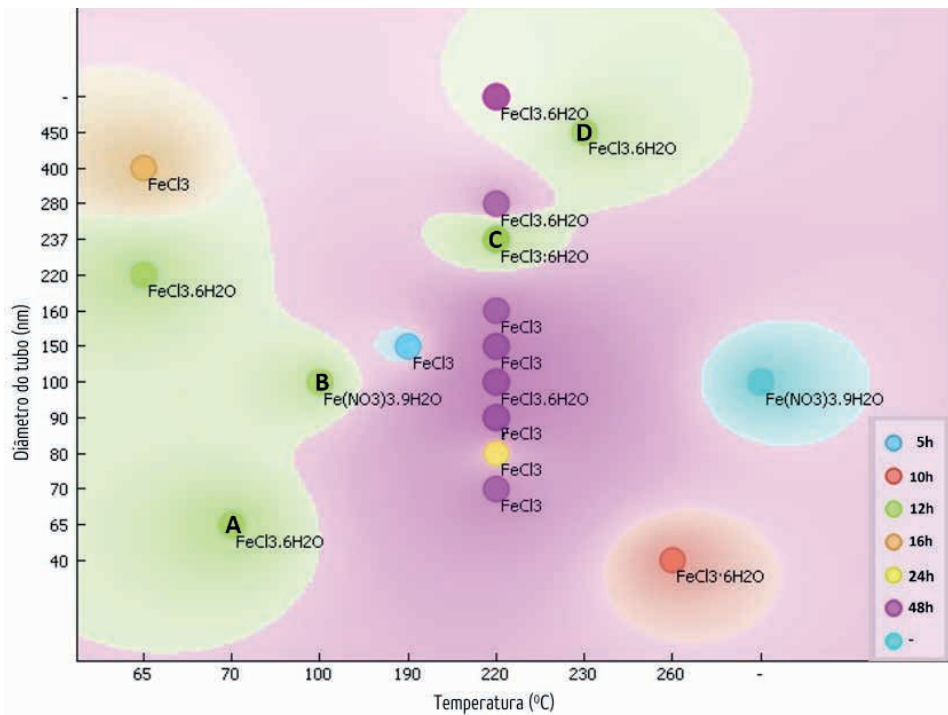
**Tabela 2.** Input de dados para *machine learning*, contendo dados bibliográficos, de síntese e de estrutura.

DADOS BIBLIOGRÁFICOS		SÍNTESE					ESTRUTURA	
número	título	Precursor	co-formador	solvente	temperatura	tempo	diâmetro	comprimento
1	<a href="#">Hollow Fe2O3 nanotubes derived from metal-organic framework for enhanced lithium storage and dye adsorption</a>	FeCl3	fumaric Acid	water	65	16	400	-
3	<a href="#">Tube-like ternary <math>\alpha</math>-Fe2O3@SnO 2@Cu2O sandwich heterostructures: Synthesis and enhanced photocatalytic properties</a>	FeCl3·6H2O	NaH2PO4·2H2O and Na2SO4	water	220	12	237	547
4	<a href="#">Synthesis and Magnetic Properties of Maghemite (<math>\gamma</math>-Fe2O3) Short-Nanotubes</a>	FeCl·6H2O	NaH2PO4·2H2O and Na2SO4	water	220	12	-	-
5	<a href="#">Tube-like <math>\alpha</math>-Fe2O3@Ag/AgCl heterostructure: controllable synthesis and enhanced plasmonic photocatalytic activity</a>	FeCl3·6H2O	NaH2PO4 and Na2SO4	water	220	12	237	547

Quanto aos resultados estruturais dos nanotubos obtidos, foram compilados dados de diâmetro e comprimento dos nanotubos. Para a primeira propriedade, os trabalhos obtiveram materiais variando entre 40 e 450 nm, e nanotubos com 100 nm de diâmetro foram os mais obtidos. Para o comprimento, foram colhidos dos artigos resultados variando entre 115 e 900 nm, com os nanotubos de comprimento igual a 600 nm os mais obtidos considerando os métodos de síntese reportados.

Os dados foram processados por algoritmo de clusterização, dispondo esses elementos em visualizações em plano cartesiano do diâmetro de tubo em função da temperatura (Figura 3) e diâmetro de tubo em função do tempo (Figura 5). Elementos com similaridades em seus parâmetros de síntese, ou propriedades estruturais são classificados em um mesmo cluster, representado pelas cores de plano de fundo das referidas visualizações.

O cloreto férrico foi empregado em sínteses com maior diversidade de diâmetros, enquanto trabalhos com uso de nitrato férrico foram referidos a apenas a nanotubos com diâmetros em torno de 100 nm. Isto pode estar associado ao comportamento dos nitratos para a síntese hidrotermal, entretanto como não foram encontrados muitos trabalhos com este tipo de precursor, necessita-se a busca de mais trabalhos utilizando este precursor para poder afirmar com maior certeza essa possibilidade.



**Figura 3.** Correlação entre as variáveis diâmetro de tubo e temperatura de síntese.

É observável que na menor temperatura disponível, que é 65°C, sob 12h, é possível a síntese de nanotubos de médio e alto diâmetro, com valores de 220 nm e 400 nm (ZHANG et al., 2021).

Os trabalhos de Sun (2017), Zhang (2016), Liu (2016) e Li (2018) com seus colaboradores, também tratam de sínteses com a duração de 12h, porém com diferentes variações de temperatura. Nestes, percebe-se uma dependência crescente da temperatura com o diâmetro de tubo, que está representada na Figura 4 respectivamente pelos pontos A, B, C e D. Os materiais foram sintetizados pelos autores em temperaturas entre 70 e 230°C, resultando em nanotubos com diâmetros de entre 65 e 450 nm. Percebe-se ainda que esta dependência é linear para os elementos A a C, conforme exposto na Figura 4.

Foi percebida pouca seletividade de diâmetros para a rota de síntese a 220°C por 48 horas, pois metodologias com esses parâmetros podem originar nanotubos com diâmetros variando entre 70 e 160 nm. Essa diversidade de valores deve-se a outros parâmetros, como a utilização dos aditivos, que podem interferir no diâmetro dos nanotubos, além da utilização de  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , ou uma mistura dos dois como agente oxidante. Apenas uma das sínteses com estes mesmos parâmetros destoou destes valores, apresentando nanotubo com diâmetro muito maior que os demais, aproximadamente 280 nm, e isso pode ser atribuído à calcinação posterior a síntese, que os autores relatam ter realizado a uma temperatura de 380°C por 5h (CHÁVEZ et al., 2017).



É perceptível na Figura 5 pouca seletividade do diâmetro de tubo em relação ao tempo, pois a maioria das metodologias são executadas com 12 ou 48 horas, e para metodologias com esses parâmetros são encontrados nanotubos com praticamente todos os diâmetros registrados, sendo o fator mais determinante a temperatura. Para sínteses com 12h de duração, é percebido que o cloreto férrico influencia nanotubos com maior diâmetro em comparação a nanotubos com nitrato férrico. Pois utilizando nitrato férrico, obtém-se nanotubos com 100 nm a 100°C, enquanto utilizando cloreto férrico, é possível obter nanotubos com 220 nm de diâmetro ainda na temperatura de 65°C, e nanotubos ainda maiores utilizando a síntese hidrotermal em temperaturas maiores.

#### 4. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Conforme relatada ao longo desse breve estudo, é possível observar um campo forte de aplicações do aprendizado de máquina (*machine learning*) na área de informática dos materiais, sendo uma excelente ferramenta no que diz respeito a identificação de correlações e definição de condições ótimas para síntese e preparação de materiais, desde que se tenha uma quantidade considerável de dados para cruzamento das informações.

As correlações implementadas nesse estudo indicam que as características dos nanotubos da hematita podem ser controladas através da adequação das condições experimentais de síntese hidrotérmica, especialmente as condições de temperatura, tempo, precursores e co-formadores.

Por fim, este estudo pode ser ampliado através da construção de um banco de dados maior, com a possibilidade de visualização de outras correlações importantes.

#### 5. AGRADECIMENTOS

As agências de Fomento CNPq, CAPES e FAPEMA. Ao IFMA campus São Luís - Monte Castelo. Ao Programa Pós-graduação em Química (PPGQ) e ao Programa Doutorado em Química Associativa UFMA-IFMA (PDQ). Ao Departamento Acadêmico de Química (DAQ). Ao Programa de Apoio ao Desenvolvimento da Pós-graduação na Amazônia Legal (Edital/CAPES N° 13/2020). Ao Grupo de Pesquisa em Tecnologia de Materiais Avançados (GPTecMat) e ao Laboratório de Processamento de Materiais Cerâmicos (LaPMAC).

#### REFERÊNCIAS

ARAÚJO, D. R. **Síntese e caracterização de óxido de magnésio obtido por diferentes técnicas e sua aplicação na produção de biodiesel**. UnB – Universidade de Brasília, 2011.

AZEVEDO, J. et al. Double-walled iron oxide nanotubes via selective chemical etching and Kirkendall process. *Sci Rep* **9**, 11994 (2019).

CHÁVEZ, G. et al. Polyamido amine (PAMAM)-grafted magnetic nanotubes as emerging platforms for the delivery and sustained release of silibinin. **Journal of Materials Science**, v. 52, n. 16, p. 9269-9281, agos 2017.

GAO, G. et al. CNTs in situ attached to  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> submicron spheres for enhancing lithium storage capacity. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 7, n. 1, 14, p. 340-350, jan 2015.

GULZAR, A. et al. In vitro and in vivo MRI imaging and photothermal therapeutic properties of Hematite ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) Nanorods. **J Mater Sci: Mater Med** 33, 10, 2022.

LAUSCH, A; SCHMIDT, A; TISCHENDORF, L. Data Mining and linked open data – New perspectives for data analysis in environmental research, **Ecological Modelling**, V. 295, p 5-17, 2015.

LI, B. et al. Morphology-Controlled Synthesis of Hematite Nanocrystals and Their Optical, Magnetic and Electrochemical Performance. **Nanomaterials**, v. 8, n. 1, Jan 2018.

LIU, Z. et al. Tube-like  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@Ag/AgCl heterostructure: controllable synthesis and enhanced plasmonic photocatalytic activity. **RSC Advances**, v. 6, n. 86, p. 82854-82861, 2016.

NASSAR, M. Y.; AHMED, I. S.; HENDY, H. S. A facile one-pot hydrothermal synthesis of hematite ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) nanostructures and cephalixin antibiotic sorptive removal from polluted aqueous media. **Journal of Molecular Liquids**, v. 271, p. 844-856, 2018.

RAMAKRISHNA, S. et al. **Materials informatics**. *J Intelll Manuf* **30**, 2307-2326 (2019).

SUN, M. et al. Porous Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanotubes as Advanced Anode for high performance Lithium-Ion Batteries. **Ceramics International**, v. 43, n. 1, p. 363-367, Jan 2017.

XUE, Y.; WANG, Y. A review of the  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (hematite) nanotube structure: recent advances in synthesis, characterization, and applications. **Nanoescale**, v. 12, n. 10912, 2020.

ZHANG, C. et al. Hollow Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanotubes derived from metal-organic framework for enhanced lithium storage and dye adsorption. **Journal of Porous Materials**, v. 28, n. 3, p. 673-681, jun 2021.

ZHANG, Y. et al. The  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> heterostructural nanocomposites with enhanced ethanol gas sensing performance. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 685, p. 84-90, 15, nov 2016.



# COMPOSIÇÃO QUÍMICA E ECOLOGIA DOS RECURSOS FLORAIS

*Data de aceite: 02/06/2024*

### **Natalia de Sousa Silva**

Instituto Federal de Educação, Ciências e Tecnologia do Maranhão-IFMA, campus Monte Castelo  
São Luís - MA  
<https://lattes.cnpq.br/8415077071111243>

### **Misael dos Santos Leite**

Instituto Federal do Maranhão, Campus Presidente Dutra  
Presidente Dutra – Maranhão  
<https://lattes.cnpq.br/1640610298459511>

### **Nerilson Marques Lima**

Universidade Federal de Goiás  
Goiânia – Goiás  
<http://lattes.cnpq.br/0495456987994445>

### **Teresinha de Jesus Aguiar dos Santos Andrade**

Instituto Federal do Maranhão, Campus Presidente Dutra  
Presidente Dutra – Maranhão  
<http://lattes.cnpq.br/8812730306785969>

**RESUMO:** As flores fazem parte das estruturas reprodutivas das plantas e são essenciais para as plantas que as produzem. Além do valor estético, os recursos florais possuem variadas características como forma, formato, fragrância e cor que tem

seu significado individual e colaborativo no ecossistema. A grande diversidade das flores é principalmente resultado dos processos metabólicos que ocorrem neste órgão reprodutivo. Os diversos metabólitos secundários produzidos por este órgão estão envolvidos nas propriedades sensoriais, estrutural, resistência a predadores, desenvolvimento, reprodução, bem como sustentam as interações das plantas com polinizadores animais. A interação química entre plantas e insetos exerce um papel fundamental no desenvolvimento de redes ecológicas planta-inseto, tornando-a um ferramenta importante para os ecossistemas naturais e agrícolas. Do ponto de vista ecológico, as flores respondem aos estímulos ambientais através da liberação de sinais químicos produzidos, os mesmos constituem o elemento de mediação nas interações de polinizadores úteis no mecanismo de proteção contra herbívoros ou patógenos. Os pigmentos naturais das pétalas das flores, atuam principalmente como um sinal para atrair e selecionar polinizadores. O metabolismo das flores abrange tópicos de relevância para a agricultura e o ecossistema.

**PALAVRAS-CHAVE:** Flores. Metabólitos, Cores. Interação química.

**ABSTRACT:** Flowers are part of the reproductive structures of plants and are essential to the plants that produce them. In addition to aesthetic value, floral resources have various characteristics, such as shape, fragrance, and colour, with individual and collaborative meanings in the ecosystem. The great diversity of flowers is mainly a result of the metabolic processes that occur in this reproductive organ. The various secondary metabolites produced by this organ are involved in sensory and structural properties, resistance to predators, development, reproduction, and supporting the interactions of plants with animal pollinators. The chemical interaction between plants and insects is fundamental in developing plant-insect ecological networks, making it an essential tool for natural and agricultural ecosystems. From an ecological point of view, flowers respond to environmental stimuli by releasing chemical signals, which constitute the mediating element in the interactions of pollinators and are helpful in the protection mechanism against herbivores or pathogens. The natural pigments in flower petals mainly act as a signal to attract and select pollinators. Flower metabolism covers topics of relevance to agriculture and the ecosystem.

**PALAVRAS-CHAVE:** Flowers. Metabolites. Colours. Chemical Interaction

## 1. INTRODUÇÃO

As plantas são classificadas como a forma de vida mais bem sucedida na Terra, embora não usem estratégias baseadas em movimentos como correr, perseguir a presa, escapar/evitar seus inimigos ou comunicar-se visualmente. A fim de sobreviver, elas desenvolveram inúmeras características para superar esse desafio, utilizam ferramentas mais sutis como a metabolização de grande variedade de compostos químicos como os metabólitos secundários (Yeshi *et al.*, 2022).

As pesquisas químicas envolvendo a imensa biodiversidade natural demonstram que os metabólitos produzidos variam consideravelmente entre e dentro das espécies individuais (Wang *et al.*, 2022). Contudo a terminação biodiversidade diz respeito não apenas a toda a diversidade de vida no Planeta, mas também as suas diferentes e complexas interações (Jordano, 2016, 2021). Os compostos químicos naturais funcionam como base para a comunicação vegetal dentro de seus ecossistemas, mediando interações entre plantas e diversos mutualistas (Ma *et al.*, 2021).

A ligação entre a biodiversidade e as interações tem sido reconhecida há muito tempo, mas o conhecimento ainda permanece limitado (Pugh & Field, 2022). As interações ecológicas ocorrem entre os organismos e eles próprios e entre os organismos e o meio ambiente e são cruciais para manter a biodiversidade e a saúde de um ecossistema (Dyer *et al.*, 2010).

Para as plantas as flores não se restringem apenas a beleza e a estética, as mesmas desempenham papéis vitais para sobrevivência, adaptação e reprodução (Burns, 2015; Athira *et al.*, 2023). A diversa variedade de recursos florais nas angiospermas exerce uma importante função na atração de polinizadores. A interação das flores e seus polinizadores ampara o sucesso evolutivo das angiospermas. A polinização é um serviço ecossistêmico

essencial do qual dependem a diversidade global de plantas com flores e a garantia da segurança alimentar de humanos e animais (Costanza *et al.*, 2017).

## 2. O PAPEL DOS METABÓLITOS NAS FLORES

As angiospermas representam os grupos mais diversos das espécies vegetais, são plantas complexas, fanerógamas vascularizadas e possuem flores e frutos recobrendo suas sementes (Parkinson *et al.*, 1999). O processo fisiológico de floração é um dos mais essenciais nas plantas, pois garante a continuação da transferência genética de uma geração para a outra e também sustenta a segurança alimentar (Chakraborty *et al.*, 2022).

A fim de superar desafios bióticos e abióticos para prosperar em novos ambientes, as plantas precisaram desenvolver estratégias em suas vias metabólicas. O desenvolvimento dos metabólitos secundários marca um grande passo para se adequar durante a evolução das plantas e sugerem uma função primordial dos metabólitos secundários nas plantas (Delgoda & Murray, 2017).

As flores, órgão reprodutivo das angiospermas, produzem uma vasta variedade de metabólitos secundários, relacionados diretamente na autodefesa, adaptação, interação, reprodução, evolução entre outras funções próprias do desenvolvimento da planta (Chakraborty *et al.*, 2022). Esses compostos químicos apresentam ampla aplicabilidade nutracêuticas e farmacológicas como bactericida (Ninama *et al.*, 2024), antioxidantes (Kalemba-Drożdż and Cierniak, 2019), antimicrobiana (Aliyazicioglu *et al.*, 2017) e anti-inflamatória (Oliveira *et al.*, 2024).

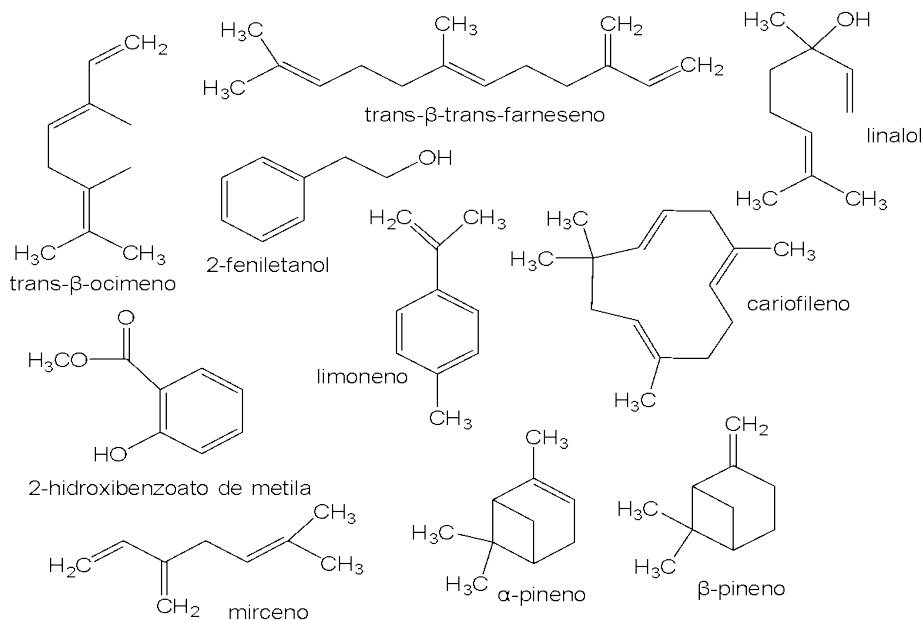
Para atrair a atenção de polinizadores como insetos, aves e mamíferos e afastar certos invasores, que podem variar conforme os processos que ocorrem neste órgão (Borghi & Fernie, 2021), as plantas utilizam-se de metabólitos especializados responsáveis pela cor, forma, aroma e o sabor das suas flores (Tan *et al.*, 2013).

O aroma das flores resulta de uma grande complexidade de substâncias químicas que carregam elementos sobre a identidade da flor e a qualidade da recompensa do néctar. Esses voláteis florais podem agir como um sinal imediato ou de longa distância para atrair os insetos polinizadores, bem como atuar como desestimuladores contra visitantes menos eficazes (Jin *et al.*, 2023).

Os compostos orgânicos voláteis (COVs) que atraem polinizadores não estão difundidos igualmente pela filogenia das plantas com flores, a frequência e a predominância destes compostos nos aromas florais variam amplamente entre as espécies (Farré-Armengol *et al.*, 2017). Os COVs são moléculas de baixo peso molecular (abaixo de 300 Da), baixa polaridade e alta pressão de vapor, por isso são altamente voláteis o que promove a difusão do aroma das flores no ar (Borghi & Fernie, 2021). Essas moléculas produzidas pelas flores pertencem a diferentes classes químicas (Figura 1), como os derivados de ácidos graxos (trans- $\beta$ -ocimeno, trans- $\beta$ -farneseno), benzenoides/fenilpropanóides (2-hidroxibenzoato de

metila, 2-feniletanol) terpenos do tipo mono e sesquiterpenos (limoneno, mirceno, linalol,  $\alpha$ - e  $\beta$ -pineno, cariofileno) (Benvenuti & Mazzoncini, 2022). Os COVs têm grande potencial de aplicação na agricultura principalmente em sistemas sustentáveis, como controle biológico, melhoramento e manipulação genética, polinização e no manejo de pragas (Riffel, 2015).

Abaixo segue algumas substâncias orgânicas mais comuns no aroma de flores.

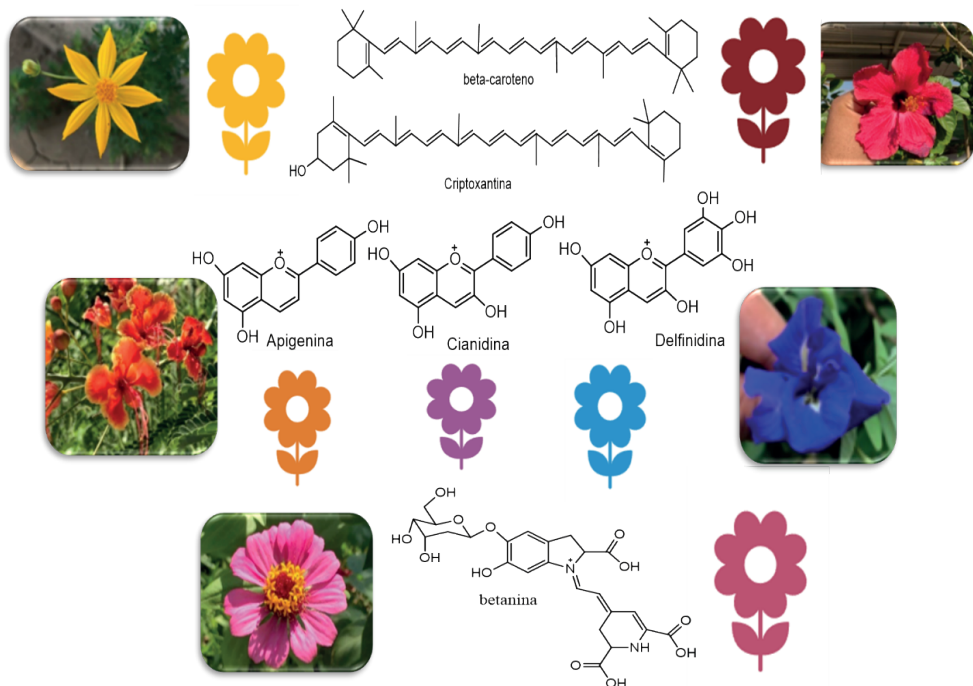


**Figura 1:** Compostos orgânicos voláteis encontrados nos aromas das flores

A cor da flor se deve em grande parte à presença de pigmentos químicos naturais presentes nos cloroplastos e vacúolos celulares dos tecidos florais. Esses metabólitos responsáveis pela atribuição da cor nas flores podem conferir tolerância ao estresse durante a floração e desenvolvimento (Paupière *et al.*, 2014; Burns *et al.*, 2015) e atuando como fotoprotetores contra os efeitos nocivos da radiação solar UV, pois são capazes de absorver radiação luminosa ultravioleta (Borghi & Fernie, 2021).

As bases químicas das cores das flores deve-se principalmente aos grupos de classes principais de pigmentos florais (Narbona *et al.*, 2021):

- a. flavonoides, contribuem com as cores amarela e vermelha, mas também roxas e azuladas;
- b. carotenóides, incluem pigmentos de caroteno que produzem as cores amarela, laranja e vermelha;
- c. betalainas, geralmente produzem as cores roxas.



**Figura 2:** Principais classes de moléculas dos pigmentos nas flores

### 3. INTERAÇÕES QUÍMICAS E ECOLÓGICAS ENTRE INSETOS E FLORES

Todos os organismos geram sinais químicos e todos, à sua maneira, respondem às emissões químicas de outros. O resultado é uma vasta interação comunicativa usando linguagem química, fundamental para a estrutura da vida. A linguagem não falada das plantas diz respeito aos sinais químicos liberados durante os processos de sinalização e comunicação motivando as interações e escolhas particulares com as plantas da mesma espécie, vizinhas e com outros organismos, como micróbios e insetos (Sharma, Malthankar, Mathur, 2021; Coatsworth *et al.*, 2023).

As interações entre plantas e insetos são resultados da evolução tanto o emissor (planta) quanto o receptor (inseto), originando uma ampla multiplicidade de aromas das plantas e especializações olfativas de insetos (Effah *et al.*, 2022). A comunicação entre flores e insetos exercem funções importantes na atração de polinizadores tanto para espécies específicas como para plantas dentro da mesma espécie, influenciando assim as decisões das polinizadores quando procuram néctar e pólen (Rachensberger *et al.*, 2019).

As flores desenvolveram diferentes estratégias para manipular o comportamento de seus parceiros insetos. Para liberar aromas, cuja produção pode ser energeticamente cara para a planta, algumas flores liberam em ciclos repetitivos ou em resposta à luz e à

temperatura correndo o risco de atrair insetos e outros animais que não seus polinizadores (Bouwmeeste *et al.*, 2019). Assim uma tática influente é produzir compostos químicos com funções preexistentes nos sistemas de comunicação dos próprios insetos (Schiestl, 2010). Os pigmentos florais e os COVs transmitem mensagens visuais (cor) e olfativas (fragrância) para atrair possíveis polinizadores, bem como selecionam visitantes indesejáveis, como herbívoros oportunistas que poderiam roubar o néctar (Paul *et al.*, 2022).

Do ponto de vista ecológico, embora algumas das interações sejam óbvias a partir de várias características visuais e olfativas, como a forma de uma flor, sua cor, cheiro, e perfumes, existem outras imperceptíveis. Por exemplo, a eletricidade é uma das ferramentas utilizadas por algumas espécies de flores para se comunicarem com outros organismos, a partir da atração de cargas elétricas opostas, neste caso o exoesqueleto de muitos insetos possuem cargas positivas e as flores cargas negativas (Ashworth, 2017). As cargas elétricas positivas também possibilita algumas flores liberar uma grande quantidade de aroma e atrair os polinizadores As flores aparecem diferentes sob a luz ultravioleta para atrair as abelhas, pois as mesmas possuem a capacidade de ver uma faixa mais ampla do espectro de luz do que os seres humanos, desta maneira são mais atraentes para as abelhas (Ibarra, Langridge, Vorobyev, 2015).

Das milhares de plantas com flores que produzem todos os nossos alimentos e produtos industriais à base de plantas, mais da metade dependem de um polinizador para se reproduzirem. Desta maneira a importância da polinização na manutenção de um planeta saudável não pode ser subestimada, uma vez que a maior parte da nossa alimentação provém dessas plantas com flores (Bartomeus *et al.*, 2014).

Em conclusão os vários processos biossintéticos das flores são os principais responsáveis por esta grande diversidade de características fenotípicas, pois os metabolitos formados a partir destes sustentam e regulam o crescimento e desenvolvimento dos mais diversos recursos florais e medeiam as interações entre flores e outras biotas.

## REFERÊNCIA

Aliyazicioglu, R; Demir, S; Badem, M; Sener, S.O; Korkmaz, N; Demir, E.A; Ozgen U; Karaoglu, S.A; Aliyazicioglu, Y. Antioxidant, antigenotoxic, antimicrobial activities and phytochemical analysis of *Dianthus carmelitarum*. **Records of Natural Products**, v.11, p.270-284, 2017.

Ashworth, James. **Plants and pollinators use electric fields to find each other**. Natural History Museum. 2021. Disponível em: <https://www.nhm.ac.uk/discover/news/2021/ september/plants-and-pollinators-use-electric-fields-to-find-each-other.html>. Acessado em 12 dez. 2023.

Athira, K; Jaishanker, R. N; Rajan, S. C; Dadhwal, V. K. Remote sensing of flowers. **Ecological Informatics**, v.78, p.102369, 2023.

Bartomeus, I; Potts, S.G; Steffan-Dewenter, I; Vaissière, B.E; Woyciechowski, M; Krewenka, KM.;Tschulin, T; Roberts, SP; Szentgyörgyi, H; Westphal, C; Bommarco, R. Contribution of insect pollinators to crop yield and quality varies with agricultural intensification. **PeerJ**, v.27(2), p.e328, 2014.

Benvenuti, S; Mazzoncini, M. The Biodiversity of Edible Flowers: Discovering New Tastes and New Health Benefits. **Frontiers in Plant Science**, v.22(11), p. 569499, 2021.

Borghi, M; Fernie, A. R. From Flowers to Seeds: how the Metabolism of Flowers Frames Plant Reproduction. **Biochemist**, v.43(3), p.14-18, 2021.

Borghi, M; Fernie, A. R; Schielstl, Florian P; Bouwmeester, Harro J. The floral advantage of looking, smelling, and tasting good: the metabolic network that produces signals for pollinators. **Trends in Plant Science**, v.22(4), p.338-350, 2017.

Burns, K. C. The color of plant reproduction: macroecological trade-offs between biotic signaling and abiotic tolerance. **Frontiers in Ecology and Evolution**, v.3 (118), 2015.

Bouwmeester, H; Schuurink, R. C; Bleeker P. M; Schiestl F. The role of volatiles in plant communication. **The Plant Journal**, v.100, p.892-907, 2019.

Coatsworth, P; Gonzalez-Macia, L; Collins, A. S.P; Bozkurt, T; Güder, F. Continuous monitoring of chemical signals in plants under stress. **Nature Reviews Chemistry**, v.7(1), p.7-25, 2023.

Chakraborty, A; Chaudhury, R; Dutta, S; Basak, M; Dey, S; Schäffner, A. R; Das, Malay. Role of metabolites in flower development and discovery of compounds controlling flowering time. **Plant Physiology and Biochemistry**, v.190, p.109-118, 2022.

Costanza, R.; Groot, R.; Braat, L; Kubiszewski, I.; Fioramonti, L.; Sutton, P.; Farber, S.; Grasso, M. Twenty years of ecosystem services: How far have we come and how far do we still need to go? **Ecosystem Service**, v.28, p.1-16, 2017.

Delgoda, R; Murray, J.E. in: Badal, S., Clement Y. N. Chapter 7-**Evolutionary Perspectives on the Role of Plant Secondary Metabolites**. Pharmacognosy, Fundamentals, Applications and Strategies. Academic Press, Boston, MA (2017), p. 93-100.

Dyer, L; Walla, T; Greeney, H; Stireman, J; Hazen, R. Diversity of interactions: a metric for studies of biodiversity. **Biotropica**, v.42(3), p. 281-289, 2010.

Effah, E; Svendsen, L; Barrett, D.P; Clavijo-McCormick, A. Exploring plant volatile-mediated interactions between native and introduced plants and insects. **Scientific Reports**, v.12, p.15450, 2022.

Farré-Armengol, G; Filella, I; Llusà, J; Peñuelas, J.  $\beta$ -Ocimene, a Key Floral and Foliar Volatile Involved in Multiple Interactions between Plants and Other Organisms. **Molecules**, v.22(7), p.1148, 2017.

Ibarra, N. H; Langridge, K. V; Vorobyev, M. More than colour attraction: behavioural functions of flower patterns. **Current Opinion in Insect Science**, v.12, p.64-70, 2015.

Jin, J; Mingyue, Z; Tingting J; Mengting Z; Mengqian, L; Guomeng, Y; Jingming W; Danyang, G; Yuting, P; Timothy D. H; Wilfried, S; Chuankui, S. Volatile compound-mediated plant-plant interactions under stress with the tea plant as a model. **Horticulture Research**, v.10 (9), 2023.

Jordano, P. Chasing Ecological Interactions. **PLoS Biol**, v.14(9), p.e1002559, 2016.

Jordano, P. The Biodiversity of Ecological Interactions: Challenges for recording and documenting the Web of Life. **Biodiversity Information Science and Standards**, v. 5, p.e75564, 2021.

Kalemba-Drożdż, M. Cierniak, A. Antioxidant and genoprotective properties of extracts from edible flowers. **Journal of Food and Nutrition Research**, v.58, p. 42-50, 2019.

Ma, D; Cushnie, B; Ngo, A; Li, T. An Overview of Chemical Communications in Interspecies Mutualism Relationships. Department of Bioengineering. 2021. Disponível: <https://bioengineering.hyperbook.mcgill.ca/an-overview-of-chemical-communications-in-interspecies-mutualism-relationships/>. Acessado: 12 de dezembro de 2023.

Narbona, E; Del Valle J. C; Arista, M; Buide, M. L; Ortiz, P. L. Major Flower Pigments Originate Different Colour Signals to Pollinators. **Frontiers in Ecology and Evolution**, v.9, p. 943850, 2021.

Ninama, V; Shah, H; Kapadia, C; Italiya, A; Datta, R; Singh, S; Singh, A. Assessment of phytochemicals, nutritional compositions and metabolite profiling using GC-MS from annual edible flowers. **Scientia Horticulturae**, v.323, p.112551, 2024.

Oliveira, I; Chrysargyris, A; Finimundy, T. C; Caroch, M; Santos-Buelga, C; Calhelha R. C; Tzortzakos, N; Barros, L; Heleno, S. A. Magnesium and manganese induced changes on chemical, nutritional, antioxidant and antimicrobial properties of the pansy and Viola edible Flowers. **Food Chemistry**, v.438, p.137976, 2024.

Parkinson, C. L; Adams, K. L; Palmer, J. D. Multigene analyses identify the three earliest lineages of extant flowering plants. **Current Biology**, v.9(24), p. 1485-8, 1999.

Paul, I; Sarkar, M. P.; Bhadoria, P.B.S. Floral secondary metabolites in context of biotic and abiotic stress factors. **Chemoecology**, v.32, p.49-68, 2022.

Paupière, M.J.; Van Heusden, A.W.; Bovy, A.G. The metabolic basis of pollen thermo-tolerance: perspectives for breeding. **Metabolites**, v.4, p.889-920, 2014.

Rachersberger, M.; Cordeiro, D. G.; Schäffler, I.; Dötterl, S. Honeybee Pollinators Use Visual and Floral Scent Cues to Find Apple (*Malus domestica*) Flowers. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.67 (48), 13221-13227, 2019.

Riffel, A. Os voláteis de plantas e o seu potencial para a agricultura / Alessandro Riffel, João Gomes da Costa – Aracaju: Embrapa Tabuleiros Costeiros, 2015. 48 p. (Documentos / Embrapa Tabuleiros Costeiros).

Schiestl, F.P. The evolution of floral scent and insect chemical communication. **Ecology Letters**, v.13(5), p.643-56, 2010.

Sharma, G.; Malthankar, P.; Mathur, V. Insect-plant interactions: a multilayered relationship. **Annals of the Entomological Society of America**, v.114(1), p.1-16, 2021.

Tan, J.; Wang, M.; Tu, L.; Nie, Y.; Lin Y.; Zhang, X. The flavonoid pathway regulates the petal colors of cotton flower. **PLoS One**, v.8, p. e72364, 2013.

Yeshi, K.; Crayn, D.; Ritmejeriyé, E.; Wangchuk, P. Plant Secondary Metabolites Produced in Response to Abiotic Stresses Has Potential Application in Pharmaceutical Product Development. **Molecules**, v.27(1), p.313, 2022.

Wang, S.; Li, Y.; He, L.; Yang, J.; Fernie, A. R.; Luo, J. Natural variance at the interface of plant primary and specialized metabolism. **Current Opinion in Plant Biology**, v. 67, p.102201, 2022.



# DETERMINAÇÃO DE CONTAMINANTES EMERGENTES EM ÁGUAS FLUVIAIS NO BRASIL POR MÉTODOS ANALÍTICOS CROMATOGRÁFICOS: BREVE REVISÃO

*Data de submissão: 28/07/2023*

*Data de aceite: 02/06/2024*

### **Naldirene do Nascimento Fonseca**

Instituto Federal de Educação Ciência e Tecnologia do Maranhão (IFMA)  
Departamento Acadêmico de Química (DAQ)  
São Luís – Maranhão  
<https://orcid.org/0000-0002-5463-7459>

### **Adriana das Mercês Pereira Ferreira**

Instituto Federal de Educação Ciência e Tecnologia do Maranhão (IFMA)  
Departamento Acadêmico de Química (DAQ)  
São Luís – Maranhão  
<https://orcid.org/0000-0001-7237-5694>

### **Diego Rogério Pinto do Nascimento**

Instituto Federal de Educação Ciência e Tecnologia do Maranhão (IFMA)  
Departamento Acadêmico de Química (DAQ)  
São Luís – Maranhão  
<http://lattes.cnpq.br/6915925829760360>

### **Gilmar Silvério da Silva**

Instituto Federal de Educação Ciência e Tecnologia do Maranhão (IFMA)  
Departamento Acadêmico de Química (DAQ)  
São Luís – Maranhão  
<https://orcid.org/0000-0002-3775-635X>

### **José Hilton Gomes Rangel**

Instituto Federal de Educação Ciência e Tecnologia do Maranhão (IFMA)  
Departamento Acadêmico de Química (DAQ)  
São Luís – Maranhão  
<https://orcid.org/0000-0001-7372-6281>

**RESUMO:** Vários contaminantes emergentes entraram nos rios brasileiros devido à precariedade dos serviços de saneamento e escoamento agrícola. A mistura desses contaminantes pode ser prejudicial à vida aquática e à saúde humana. A determinação de contaminantes emergentes em águas doces requer técnicas analíticas sensíveis, pois ocorrem em níveis de traços em matrizes ambientais como a água de rio. Esta revisão reuniu 51 estudos desenvolvidos em diferentes bacias hidrográficas do Brasil. Esses estudos combinam diferentes métodos de preparação de amostras com instrumentação cromatográfica analítica de maneira versátil para determinações precisas de contaminantes multiclasse e para monitoramento sazonal da presença desses contaminantes em fontes de água doce. Entre os compostos mais investigados estão os produtos de higiene pessoal, fármacos e pesticidas.

**PALAVRAS-CHAVE:** Contaminantes emergentes; Cromatografia; Água de rio.

## DETERMINATION OF EMERGING CONTAMINANTS IN RIVER WATERS IN BRAZIL BY ANALYTICAL CHROMATOGRAPHIC METHODS: BRIEF REVIEW

**ABSTRACT:** Several emerging contaminants entered Brazilian rivers due to poor sanitation and agricultural drainage services. Mixing these contaminants can be harmful to aquatic life and human health. The determination of emerging contaminants in fresh water requires sensitive analytical techniques, as they occur at trace levels in environmental matrices such as river water. This review brought together 51 studies developed in different river basins in Brazil. These studies combine different sample preparation methods with analytical chromatographic instrumentation in a versatile way for accurate determinations of multiclass contaminants and for seasonal monitoring of the presence of these contaminants in freshwater sources. Among the most investigated compounds are personal care products, pharmaceuticals and pesticides.

**KEYWORDS:** Emerging contaminants; Chromatography; River waters.

### 1. INTRODUÇÃO

Contaminantes orgânicos de diversas classes como agrotóxicos, fármacos, produtos de higiene e cuidados pessoais e de uso tecnológico em geral têm entrado nos corpos d'água doce. A presença desses contaminantes na água doce pode trazer efeitos adversos à biota aquática e à saúde humana. Em países como o Brasil, onde menos de 30% do esgoto gerado é coletado e tratado, altas descargas de águas residuárias não tratadas são despejadas nos rios tornando os compartimentos ambientais expostos aos contaminantes orgânicos <sup>1</sup>.

A maioria desses contaminantes são classificados como emergentes, pois não possuem limites legais estabelecidos em face do pouco conhecimento dos efeitos ecotoxicológicos e à saúde humana mesmo em baixas concentrações <sup>2</sup>. Diante desse cenário, a comunidade científica brasileira tem buscado preencher essa lacuna de conhecimento desenvolvendo técnicas de análises cromatográficas em matrizes ambientais e estudos sazonais desses contaminantes <sup>2</sup>.

É possível encontrar esses compostos numa grande variedade de matrizes ambientais, as quais, por sua natureza complexa, representam grande desafio do ponto de vista analítico. A determinação desses contaminantes em águas fornece informações relevantes sobre a dinâmica dos compostos no seu ciclo biogeoquímico, permitindo ter um panorama da sua dinâmica nas bacias hidrográficas <sup>3-6</sup>.

De um modo geral, a análise de contaminantes orgânicos em matrizes ambientais enfrenta os seguintes desafios: a) faixas de concentração na ordem de  $\mu\text{g L}^{-1}$  ou menor, b) matrizes naturais são complexas, ou seja, possuem muitos compostos e potências interferentes. Para fazer frente a estes problemas os métodos analíticos tem focado no desenvolvimento de metodologias e técnicas que envolvem pré-concentração e *clean-up* aliadas a rapidez, simplicidade e respeito ao ambiente, capazes de oferecer alta sensibilidade e seletividade <sup>7</sup>.

Várias aplicações cromatográficas para análises de contaminantes orgânicos em nível traço em matrizes ambientais vem sendo aprimoradas ao longo dos anos<sup>8-11</sup>. Através de técnicas que alinham as propriedades físico-químicas dos analitos desde a coleta até à escolha do aparato instrumental, é possível determinar resíduos de uma série de compostos multiclasses com o mínimo de efeito matriz<sup>12</sup>.

Diante do exposto, o objetivo dessa revisão é destacar como se deu as determinações de contaminantes orgânicos em águas fluviais no Brasil na última década, a partir de técnicas cromatográficas desenvolvidas e/ou empregadas pela comunidade científica brasileira. Foram selecionados 51 artigos científicos produzidos nos últimos dez anos, oriundos de pesquisa bibliográfica realizada nas bases de dados *Scholar*, *Scielo*, *Science Direct*, *Scopus*, *Springer Link* e *Taylor & Francis*, utilizando tanto em português quanto em inglês as palavras-chave: avaliação, ocorrência, determinação, cromatografia, contaminante orgânico, água superficial, rio e Brasil.

## 2. PREPARO DE AMOSTRA

A presença de contaminantes orgânicos de diversas classes vem sendo evidenciada em todas as regiões do país na fração aquosa (Figura 1).

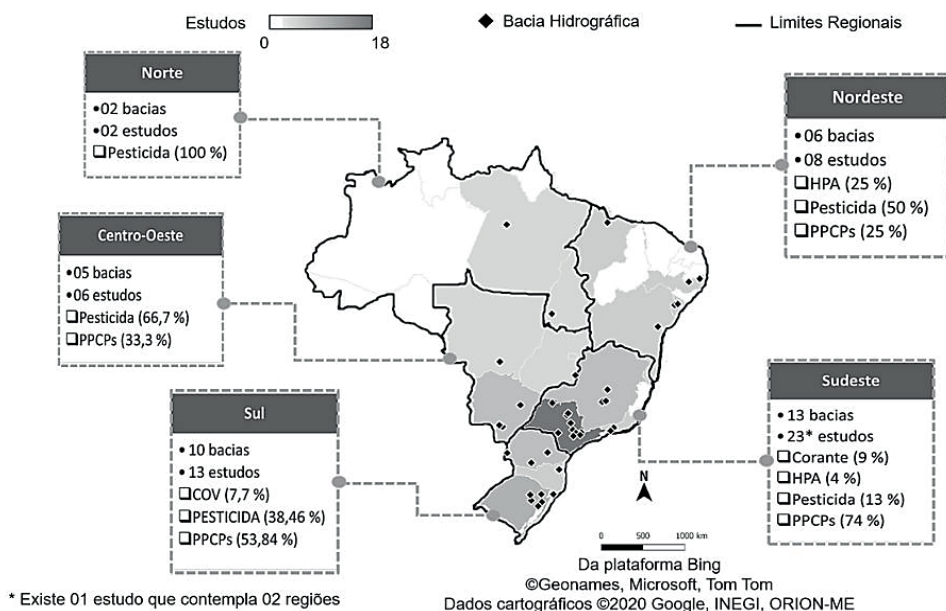


Figura 1. Mapa do Brasil por região, com destaques em escala de cinza para Estados que em pelo menos uma Bacia Hidrográfica houve estudo de Contaminantes Orgânicos na água

Para determinação desses contaminantes por técnicas cromatográficas, a etapa de preparo de amostras apresenta-se com um papel crucial. Faz-se necessário o conhecimento prévio de características intrínsecas de cada composto alvo e de sua dinâmica na matriz ambiental principalmente em face de interferentes. Estudos prévios sobre solubilidade, pKa (constante de acidez), Kow (razão de partição octanol-água), ponto de fusão, dentre outros, permitem ao analista a compreensão dos diversos mecanismos e reações envolvidos para que o analito se mantenha disponível e detectável até a análise cromatográfica propriamente dita <sup>7,12</sup>.

## 2.1 Técnicas de coleta e preservação de amostras

Para coleta de amostras em águas superficiais existem guias importantes que norteiam os cuidados necessários para cada tipo de contaminante que se deseja determinar <sup>13-15</sup>. Aspectos como o ponto de coleta, a descontaminação de materiais e o material do recipiente, quando não observados, podem comprometer a integridade dos analitos. Em geral, autores que analisaram pesticidas fizeram uso de frasco de vidro âmbar para coleta a fim de evitar fotodegradação, entretanto, não é possível generalizar esse procedimento <sup>16-21</sup>. Existem pesticidas como o glifosato, que interagem com a sílica e podem ligar-se quimicamente na parede do frasco de vidro. Para esses, o adequado é o frasco de polietileno <sup>13,14,22</sup>.

A preservação das amostras imediatamente após a coleta é outro fator determinante. As técnicas adotadas variaram entre refrigeração em caixa térmica com gelo, adição química de solvente orgânico e até o congelamento de amostras <sup>23-25</sup>. Esses procedimentos são imprescindíveis para que as condições sejam controladas a fim de evitar a precipitação, oxidação, degradação ou volatilização dos analitos. No entanto, mesmo com a adoção desses procedimentos é necessário observar que essa preservação é limitada, de forma que o prazo entre a coleta e análise laboratorial pode variar entre dias a horas de acordo com a técnica utilizada e o composto estudado <sup>14,15</sup>.

O sistema cromatográfico é altamente sensível, sujeira ou macropartículas presentes na matriz podem comprometê-lo de maneira irreversível, sendo fundamental a filtração prévia das amostras. A filtração *in loco* ou na chegada ao laboratório foi observada em quase todos os trabalhos, salvo uma exceção que filtrou somente o extrato, antes da injeção no sistema cromatográfico <sup>26</sup>. Essa filtração é feita por meio de uma membrana que pode ser de ésteres de celulose, nylon, poli tetra fluoroetileno (PTFE), fluoreto de polivinilideno (PVDF), dentre outros, com poros entre 0,22 a 0,45  $\mu\text{m}$ . A filtração em 0,22  $\mu\text{m}$  é apropriada para eliminação de boa parte dos microrganismos, aumentando a estabilidade da amostra uma vez que diminui a ação microbiana <sup>15</sup>. O uso de filtros de seringa deve receber atenção especial, pois a interação da amostra com as substâncias do filtro pode intensificar o sinal analítico ou formar subprodutos de baixo peso molecular. Verificar essa interferência e fazer pré-lavagens é uma alternativa quando se utiliza filtros de seringa <sup>27</sup>.

## 2.2 Técnicas de Extração

A escolha da técnica de extração envolve o estudo da solubilidade em função da polaridade e da razão de partição ( $K_{ow}$ ) dos compostos alvo na matriz. Uma série de impurezas presente nas águas fluviais como ácidos fúlvicos e húmicos funcionam como interferentes que precisam ser separados da amostra antes das determinações no cromatógrafo. A extração dos analitos geralmente é acompanhada de técnicas de pré-concentração, visto que a concentração desses contaminantes é no nível traço ( $\mu\text{g L}^{-1}$  ou menor) em relação aos demais constituintes da matriz. Em geral, são desejáveis técnicas que permitam o aumento da concentração, o baixo consumo de solventes, a facilidade de execução e a compatibilidade com a técnica cromatográfica a ser empregada <sup>7,12</sup>.

Apesar de bastante desestimulado o seu uso, a técnica de extração líquido-líquido (LLE) ainda vem sendo utilizada, perfazendo 13,7% dos estudos <sup>3,6,28-32</sup>. Um solvente orgânico (extrator) imiscível é misturado com a amostra aquosa por meio de agitação, promovendo a geração de bolhas de solvente que vão aumentando a superfície de contato e favorecendo a partição dos analitos entre as fases. A partição depende do grau de solubilidade do analito no solvente extrator. Essa mistura é evaporada em evaporador rotatório para obtenção de um extrato concentrado. Essa técnica, por tanto, não é adequada para compostos orgânicos voláteis (COVs). Apesar da pré-concentração, esse processo envolve etapas demoradas, perda de analitos e exige grandes volumes de solventes <sup>7</sup>.

A técnica mais utilizada pelos pesquisadores brasileiros (62,7 %) foi a extração em fase sólida (SPE), onde a amostra líquida é passada em um adsorvente sólido (fase estacionária) que retém o analito e, com um ou mais eluentes, faz-se a extração pra posterior análise conforme ilustra a Figura 2 <sup>4,11,17-21,23-25,31,33-53</sup>.

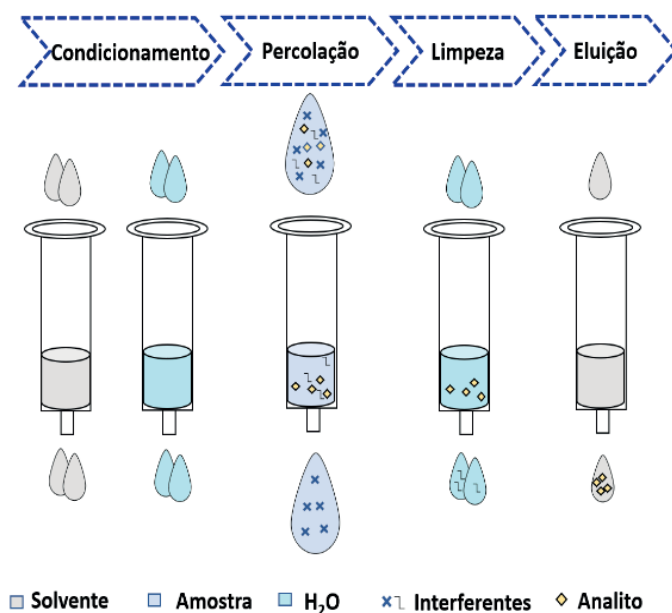


Figura 2. Representação das etapas básicas da SPE

Na SPE, a escolha da fase estacionária que preenche o cartucho estabelece o mecanismo de separação com o analito como sorção ou partição (fase normal ou reversa), troca iônica e exclusão por tamanho. Diversas forças podem interagir entre analito e adsorvente como ligações de hidrogênio, dipolo-dipolo, dipolo-dipolo induzido e interações eletrostáticas (ligações iônicas) <sup>7,12</sup>. É possível o uso de cartuchos com diferentes adsorventes em sequência a fim de remover interferentes iônicos inicialmente e após reter o analito não iônico, por exemplo <sup>11</sup>.

O ajuste de pH também é comum antes da etapa de percolação para que interferentes ionizáveis sejam facilmente eluídos na solução da amostra, no entanto, em determinações de compostos multiclases esse ajuste pode afetar drasticamente outras variáveis <sup>23</sup>. Essa técnica permite alto fator de concentração (dependente do volume da amostra e do extrato final), tornando-se amplamente aplicada em matrizes ambientais para determinação de contaminantes orgânicos em nível traço, porém, os cartuchos podem ser caros, com baixa reprodutibilidade entre eles e, geralmente, não podem ser reutilizados <sup>12</sup>.

Uma alternativa para minimizar o custo com cartuchos foi a extração por partição em baixa temperatura (LTPE), utilizada em apenas um estudo <sup>54</sup>. Uma mistura da amostra aquosa e do solvente extrator com ponto de fusão inferior a - 20 °C foi agitada por um tempo determinado para interação dos analitos com a fase orgânica e em seguida essa mistura foi resfriada a - 20 °C. A separação aconteceu por partição à baixa temperatura, pois a fase orgânica não congela, e é facilmente coletada para secagem do extrato. Nesse estudo, obtiveram-se limites de detecção (LD) e de quantificação (LQ) na ordem de ng L<sup>-1</sup>.

A miniaturização das técnicas de extração vem sendo desenvolvida no sentido de atender aos princípios da Química Verde, minimizando o uso de solventes e a geração de resíduos pelo emprego de pequenas quantidades de amostras <sup>7</sup>. É o caso da microextração em fase sólida (SPME) que não utiliza solvente orgânico e possui poucas etapas de execução. Uma fibra revestida com um filme fino de fase estacionária é responsável pela extração e concentração do analito por processos semelhantes aos que ocorrem na SPE. Essa fibra pode inclusive acoplar-se aos sistemas cromatográficos <sup>55</sup>. Apesar das vantagens houve pouca utilização (6%) <sup>6,10,16</sup>.

Outra técnica miniaturizada empregada foi a microextração líquido-líquido dispersiva (DLLME) com seu uso em 9,8% dos estudos analisados <sup>5,9,26,56,57</sup>. Essa técnica parte do princípio da LLE, onde a extração dos analitos ocorre por partição, entretanto o volume de solventes e de amostra é substancialmente reduzido. Num tubo de fundo cônico contendo a amostra, uma mistura de solventes (extrator e dispersor) é injetada rapidamente, formando imediatamente microgotas. Após centrifugação forma-se uma fase sedimentada (extrator) no fundo do tubo, essa fase é retirada após o esvaziamento do sobrenadante com o auxílio de uma micropipeta para posterior análise como ilustra a Figura 3 <sup>58</sup>. Com o consumo de solventes relativamente menor, esses protocolos buscam ganho de eficiência da extração e redução de etapas. Portanto, esta técnica é simples, rápida, ambientalmente amigável e apresenta capacidade de elevar a concentração do analito <sup>26</sup>.

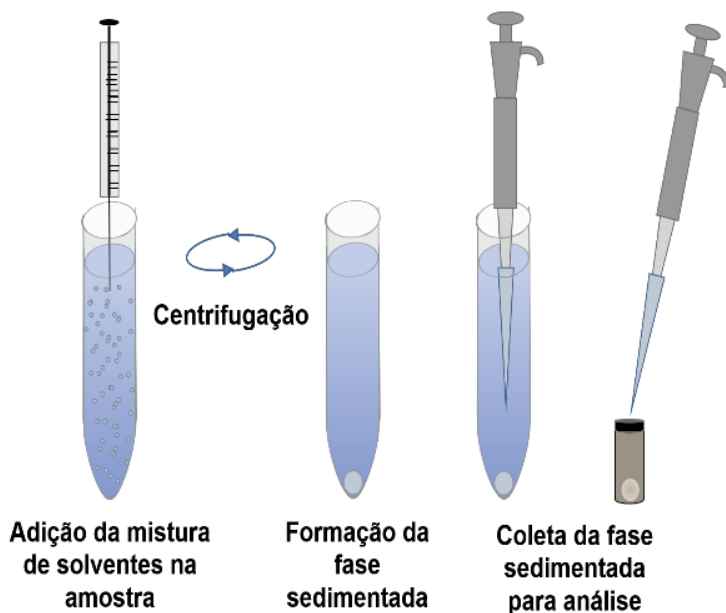


Figura 3. Representação das etapas básicas da DLLME

Outros métodos de extração foram utilizados como por liofilização e reconstituição apenas com água ultrapura ou, ainda, a microextração por gota única (SDME), onde apenas uma gota de solvente na ponta de uma seringa faz a extração dos analitos sob agitação<sup>8,22</sup>. É possível realizar a extração de compostos voláteis sem o auxílio de técnicas de preparo da amostra por meio de um amostrador automático tipo *headspace* acoplado ao cromatógrafo, onde a amostra é vaporizada em um frasco e o gás obtido é arrastado para a coluna cromatográfica<sup>59</sup>.

Excepcionalmente, alguns autores injetaram a amostra diretamente no cromatógrafo, sem utilizar métodos de extração, apenas realizando a filtração prévia da amostra com filtro PVDF de 0,22  $\mu\text{m}$ <sup>25,60</sup>.

### 3. METODOLOGIAS ANALÍTICAS CROMATOGRÁFICAS APLICADAS À MATRIZ ÁGUA FLUVIAL NO BRASIL

Os métodos para análises cromatográficas em matrizes aquosas não partem do zero, pois uma gama de compostos orgânicos já possui métodos padronizados internacionalmente, chamados de métodos de referência<sup>13,61</sup>. Assim, uma literatura indispensável é o *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* publicado pelas agências ambientais *American Public Health Association* (APHA), *American Water Works Association* (AWWA) e *Water Environment Federation* (WEF). Nesse compêndio, aplicações envolvendo desde a coleta da amostra até a detecção cromatográfica do analito estão disponíveis<sup>13</sup>.

Os métodos desenvolvidos nas universidades brasileiras são alternativos e têm sido propostos com base na literatura a fim de adaptar o uso à outra matriz ou analito. Busca-se, ainda, diminuir o custo de análise em relação ao método de referência, visto que muitos deles utilizam-se de técnicas clássicas de extração onde há o consumo considerável de solventes. Para que essas adaptações sejam válidas, existem guias apropriados que norteiam o analista para obtenção de resultados confiáveis em determinações cromatográficas <sup>62-65</sup>.

Na maioria dos estudos realizados, os métodos cromatográficos foram empregados em acompanhamentos sazonais nas bacias hidrográficas (73 %) e para dois ou mais contaminantes na mesma análise (86,27 %), o que exige indicadores de desempenho desses métodos através de estudos de validação, como: exatidão, precisão, seletividade e sensibilidade. O conhecimento desses parâmetros demonstra a confiabilidade dos resultados <sup>66</sup>.

### **3.1 O uso de CLAE, CG e técnicas hífenadas**

Para determinação de contaminantes orgânicos em águas fluviais, os pesquisadores brasileiros têm se utilizado de duas técnicas: a cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) e cromatografia gasosa (CG) conforme o Quadro 1.

A escolha da cromatografia líquida ou gasosa dá-se em função da volatilidade e estabilidade térmica do analito. Já a detecção pode ser feita pela absorvância, condutividade, refração ou ainda pelo espectro de massas (fragmentograma) de cada substância, este vem tomando conta das publicações sendo a técnica mais sensível e segura de análise <sup>67</sup>.



Quadro 1. Técnicas cromatográficas empregadas pelos pesquisadores brasileiros para determinação de contaminantes orgânicos em águas fluviais de 2010 a 2020

Classe	Técnicas de Extração	Técnica Cromatográfica	Detector:	LD	LQ	Concentração Detectada:	Referência
CORANTE	SPE LLE	CLAE	DAD MS-MS (ESI) SRM	0,089 a 136 ng L <sup>-1</sup>	0,260 a 42,7 ng L <sup>-1</sup>	0,01 a 6,81 µg L <sup>-1</sup>	30,35
COV	HS	CG	PID / FID	0,11 a 0,51 µg L <sup>-1</sup>	0,35 a 1,00 µg L <sup>-1</sup>	1,7 a 18,44 µg L <sup>-1</sup>	59
HPA	SPE SPME SDME	CG	MS-SIM (EI)	0,0001 ng L <sup>-1</sup> a 468 µg L <sup>-1</sup>	0,0236 a 1559 µg L <sup>-1</sup>	0,0029 ng L <sup>-1</sup> a 1598 µg L <sup>-1</sup>	8,10,33
PESTICIDA	LLE SPE ATPS DLLME LIOFILIZAÇÃO	CLAE	MS-MS-SRM (ESI) PDA UV TOF FLD	0,0009 a 0,39 µg L <sup>-1</sup>	0,01 a 1,3 µg L <sup>-1</sup>	0,01 a 193 µg L <sup>-1</sup>	17,18,20-22,25,26,28,32,53,68
	SPE SPME LLE DLLME	CG	MS-SIM (EI) ECD NPD TOF-MS	0,01 a 0,5 µg L <sup>-1</sup>	0,01 a 0,9 µg L <sup>-1</sup>	0,03 a 2,89 µg L <sup>-1</sup>	16,19,25,29,39,57
PPCPs	SPE LLE SPME LTPE DLLME	CLAE	MS-MS (ESI) MS-MS- qTOF (ESI) MS-MS- MRM (ESI) DAD FLD PDA UV	0,04 ng L <sup>-1</sup> a 30 µg L <sup>-1</sup>	0,3 ng L <sup>-1</sup> a 100 µg L <sup>-1</sup>	2,2 ng L <sup>-1</sup> a 127 µg L <sup>-1</sup>	3-6,9,11,23,24,31,34,36,37,40- 42,44-52,54,56
	SPE LLE SPME	CG	MS-SIM FID	0,05 ng L <sup>-1</sup> a 0,013 µg L <sup>-1</sup>	0,031 a 0,080 µg L <sup>-1</sup>	<LOQ a 0,729 µg L <sup>-1</sup>	6,38,43

LD: limite de detecção. LQ: limite de quantificação. COV: compostos orgânicos voláteis. HPA: hidrocarboneto policíclico aromático. PPCPs: produtos farmacêuticos e de cuidados pessoais. SPE: extração em fase sólida. LLE: extração líquido-líquido. HS: headspace. SPME: microextração em fase sólida. SDME: microextração por gota única. ATPS: sistema aquoso bifásico. DLLME: microextração líquido-líquido dispersiva. LTPE: extração por partição em baixa temperatura. CLAE: cromatografia líquida de alta eficiência. CG: cromatografia gasosa. DAD: detector de arranjo de diodos. MS: espectrometria de massa. MS-MS: espectrometria de massa e tandem. ESI: ionização por eletrospray. EI: ionização por elétrons. SRM: monitoramento de reação selecionada. SIM: monitoramento de íon selecionado. PID: detector de fotoionização. FID: detector por ionização de chama. PDA: detector de arranjo de fotodiodo. UV: ultravioleta. TOF: tempo de voo. q-TOF: quadrupolo-tempo de voo. FLD: detector por fluorescência. ECD: detector por captura de elétron. NPD: detector de nitrogênio-fósforo.

A CLAE foi a técnica mais utilizada (72,73%). A fase estacionária geralmente empregada foi a C18 (octadecilsilano) com tamanhos de colunas que variaram entre 5 e 25 cm. A exceção foi uma coluna de troca iônica para determinação de resíduos de pesticidas aniônicos em meio aquoso <sup>22</sup>. A composição da fase móvel variou. Os solventes A foram compostos geralmente apenas por água ultrapura ou com ajustes de pH. Os solventes B variaram entre acetonitrila e metanol. Quanto à detecção, a CLAE se mostrou versátil para diversos detectores convencionais e ainda acoplada a espectrômetro de massas.

Na detecção convencional, após a separação cromatográfica, os analitos vão diretamente para um detector. Os pesquisadores brasileiros se utilizaram de detectores espectrofotométricos (UV, PDA, DAD) e por fluorescência (FLD). O acoplamento de espectrômetros de massas na CLAE é possível através da hifenação das duas técnicas. O acoplamento ao final da coluna com uma fonte de ionização por spray de elétrons (eletrospray - ESI) é a forma mais comumente empregada. Ela permite a transformação dos analitos aquosos em íons moleculares gasosos, que dependendo do modo de ionização (positivo ou negativo) e do analisador de massas (Quadropolo, Triplo Quadropolo, qTOF, etc.) poderão dispor de diversas medições em função da razão massa/carga dos íons (MS, SIM, SRM, MS/MS). Esses analisadores são constituídos de uma sofisticada instrumentação capaz de aumentar significativamente a seletividade das determinações de resíduos de contaminantes multiclasse nas águas fluviais <sup>67,69</sup>.

As aplicações da CG são limitadas a compostos mais voláteis como os compostos orgânicos voláteis (COV) e termicamente estáveis como os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA). Isso porque a amostra precisa ser vaporizada para injeção no sistema cromatográfico sem, no entanto, ser degradada. Esse vapor é arrastado por um gás inerte (fase móvel) por dentro de uma coluna que pode ser preenchida por um líquido ou um sólido para que aconteça o processo de separação por absorção ou adsorção dos analitos.

Nos estudos com CG a fase móvel geralmente foi hélio (He<sub>2</sub>) ou nitrogênio (N<sub>2</sub>). Como fase estacionária foram utilizadas colunas capilares que variaram entre 30 e 60 m, recobertas internamente por um filme fino (0,25 µm) de 5 % fenil e 95 % metilpolisiloxano.

Os modos de detecção na CG também são variados e sua escolha depende de características específicas. Pesticidas com alta eletronegatividade foram detectados por captura de elétrons (ECD) <sup>16,29</sup>. Produtos farmacêuticos e de cuidados pessoais (PPCPs) foram detectados por ionização de chama (FID) <sup>6,43</sup>. COVs foram determinados utilizando modos de fotoionização e por chama de maneira sequenciada (PID/FID) <sup>59</sup>. Pesticidas contendo nitrogênio ou fósforo foram detectados por meio de um detector termoiônico específico (NPD) <sup>19</sup>. Analisadores de massas também foram amplamente utilizados para determinação de diversos compostos orgânicos com ionização por impacto de elétrons (EI)

8,16,33,38,39,57.

#### 4. PRINCIPAIS CLASSES DE CONTAMINANTES EMERGENTES ESTUDADOS EM ÁGUAS FLUVIAIS BRASILEIRAS (2010-2020)

Quanto a classe das substâncias analisadas, observou-se quatro grandes classes: Corante (4 %), COV (2%), HPA (6%), Pesticida (35 %) e PPCPs (53 %). Muitos desses contaminantes determinados nas águas fluviais brasileiras por cromatografia são classificados como emergentes, o que favorece um cenário desafiador para a ciência <sup>2</sup>. A origem desses contaminantes nos mananciais de água doce decorre das atividades socioeconômicas desenvolvidas na bacia hidrográfica, e são transportados pelas chuvas, escoamento superficial, lixiviação ou mesmo pelo lançamento direto nos corpos d'água <sup>70</sup>. As principais fontes que originaram a presença de contaminantes emergentes nos rios brasileiros foram apontadas pelos pesquisadores como sendo o lançamento de efluentes e a agricultura, o que motivou a maior parte dos estudos a se concentrarem em dois grandes grupos: PPCPs e pesticidas.

A cafeína, que é de uso alimentício e também está presente entre os PPCPs como uma droga lícita em vários medicamentos vem sendo um indicador de atividade antrópica <sup>45</sup>. Foi amplamente determinada nas bacias da região sul e sudeste, onde o adensamento populacional é grande, com concentrações que variaram de 11,1 ng L<sup>-1</sup> a 124,092 µg L<sup>-1</sup>. Os autores mencionaram alta frequência da cafeína nas campanhas amostrais realizadas, confirmando-a como um marcador da presença antropogênica. As determinações cromatográficas foram feitas principalmente por SPE e CLAE com detectores espectrofométricos e de massas <sup>4,6,23,31,36,38,40,45,48-50</sup>.

Um grande grupo incluído aos PPCPs e alvo dos pesquisadores brasileiros são os fármacos. Os estudos revelaram com frequência a presença de anti-inflamatórios, antibióticos e psicotrópicos nas águas superficiais <sup>11,23,24,36,40,41,43,44,46,48,49,54</sup>.

Em um estudo nos rios Jundiá e Pirai no estado de São Paulo, após 07 campanhas amostrais com 06 pontos de coletas ao longo dos rios, pesquisadores concluíram que fármacos como diclofenaco, ibuprofeno e a carbamazepina podem ser utilizados como indicadores de descarga de esgoto através de uma correlação com a condutividade da água <sup>40</sup>.

Alguns PPCPs causam transtornos ao sistema endócrino, acarretando em disfunções hormonais graves nos organismos aquáticos <sup>71</sup>. Desreguladores endócrinos como o bisfenol A, triclosan e vários hormônios foram determinados nos rios brasileiros em função da precariedade no sistema de saneamento básico do país <sup>4,31,34,36,37,40,42,44,48,49,52,54,56</sup>. Foi identificado alto risco ecotoxicológico nos rios Pampas e Córrego Luiz Raul, no Rio Grande do Sul, devido à presença de bisfenol A e cafeína <sup>3</sup>. Recentemente, as concentrações de 17α-etinilestradiol (EE2) encontradas nas águas dos rios Sorocaba e Pirajibu em São Paulo variaram entre 4,5 a 48,2 µg L<sup>-1</sup>, e foram consideradas equivalente a ingestão diária de um comprimido contraceptivo de 0,03 mg de etilenoestradiol <sup>51</sup>.

O outro grande foco dos pesquisadores foram os pesticidas, visto que o Brasil vem aumentando o consumo de agrotóxicos a cada ano <sup>72</sup>. Pesquisadores apontam o escoamento superficial como fonte difusa para presença de pesticida nos mananciais e ainda que no período chuvoso as concentrações aumentam de maneira considerável tornando esse período crítico para a biodiversidade aquática, por outro lado, o período seco pode elevar a concentração de pesticidas nos locais onde a vazão e a profundidade do rio são mais baixas <sup>18,53</sup>.

Os pesticidas mais estudados foram os herbicidas ametrina, atrazina e diuron, que tiveram concentrações entre 0,01 e 12,59  $\mu\text{g L}^{-1}$ , porém desses só atrazina possui limites estabelecidos pela legislação brasileira (2  $\mu\text{g L}^{-1}$ ), que os autores consideraram permissivos em relação às normas internacionais (1  $\mu\text{g L}^{-1}$ ). Nas concentrações detectadas, tais compostos podem afetar a dinâmica ecológica representando um risco ambiental <sup>18-20,25,28,29,57,68,73</sup>.

Para águas fluviais, a legislação vigente é Resolução nº 357 de 2005 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), que não dispõe ainda de padrões legais para a grande maioria dos contaminantes estudados.<sup>73</sup> Dessa forma, a preocupação comum entre os pesquisadores brasileiros é que os limites de segurança ambiental dos poucos compostos que estão relacionados já não atendam à proteção dos ecossistemas <sup>16,19,20,22,32,57,73</sup>.

A ausência ou a incipiente estrutura de saneamento básico na maioria das cidades aliada a gestão precária das fontes difusas pela destruição das matas ciliares, uso e ocupação irregular das terras, desmatamento entre outros compõem um cenário desfavorável à proteção do ambiente, especificamente a fauna e flora aquáticas, com implicações aos diversos usos da água, em especial para consumo humano <sup>1,4,29,39,43,51,56</sup>.

Nesse sentido, essas avaliações ambientais realizadas pela comunidade acadêmica brasileira fornecem uma base de dados para que os atores ambientais atualizem as normativas existentes. Esse conhecimento científico elucida os processos e impactos nas bacias hidrográficas oriundos das atividades antrópicas e permite avaliar mais acertadamente os riscos potenciais que os organismos aquáticos bem como a saúde humana estão expostos <sup>16,22,32</sup>.

## 5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

A presença dos contaminantes emergentes em águas fluviais vem sendo detectada em todas as regiões do país, empregando-se métodos cromatográficos. O método de extração e pré-concentração mais utilizado durante o preparo de amostra foi a SPE, embora com tendência de aumento de técnicas de microextração. A técnica cromatográfica mais empregada para identificação e quantificação desses contaminantes foi a CLAE, demonstrando versatilidade com o uso de diversos detectores, especialmente analisadores de massas.

Os grupos de contaminantes mais detectados em bacias hidrográficas na população de artigos avaliados nesta revisão foram os PPCPs (55%) seguidos dos pesticidas (33%) cujas fontes principais foram respectivamente os efluentes domésticos e o escoamento agrícola.

Neste estudo pode-se observar a relevância das inúmeras técnicas analíticas cromatográficas usadas desde a coleta e tratamento preliminar das amostras ambientais e a detecção dos compostos emergentes, evoluindo no sentido de atingir métodos mais sensíveis, seletivos, rápidos, ambientalmente compatíveis e capazes de atender as demandas da sociedade por informações científicas de confiáveis.

## REFERÊNCIA

1. Brasil, S.-S. N. de I. sobre S. *Diagnóstico Temático Serviços de Água Esgoto*; Brasília, 2021.
2. Montagner, C. C.; Vidal, C.; Acayaba, R. ;*Quim Nova* **2017**, *40*, 1094.
3. Peteffi, G. P.; Fleck, J. D.; Kael, I. M.; Girardi, V.; Bündchen, R.; Krajieski, D. M.; Demoliner, M.; Silva, F. P.; da Rosa, D. C.; Antunes, M. V.; Linden, R. ;*Environmental Science and Pollution Research* **2018**, *25*, 15774.
4. Machado, K. C.; Grassi, M. T.; Vidal, C.; Pescara, I. C.; Jardim, W. F.; Fernandes, A. N.; Sodr e, F. F.; Almeida, F. V.; Santana, J. S.; Canela, M. C.; Nunes, C. R. O.; Bichinho, K. M.; Severo, F. J. R. ;*Science of The Total Environment* **2016**, *572*, 138.
5. Emídio, E. S.; da Silva, C. P.; de Marchi, M. R. R. ;*J Chromatogr A* **2015**, *1391*, 1.
6. Froehner, S.; MacHado, K. S.; Falcão, F.; Monnich, C.; Bessa, M. ;*Water Air Soil Pollut* **2011**, *215*, 251.
7. Chormey, D. S.; Bakirdere, S. *Comprehensive Analytical Chemistry*, 2018; pp. 257–294.
8. Santos, L. O.; dos Anjos, J. P.; Ferreira, S. L. C.; de Andrade, J. B. ;*Microchemical Journal* **2017**, *133*, 431.
9. Galinaro, C. A.; Pereira, F. M.; Vieira, E. M. ;*J Braz Chem Soc* **2015**.
10. Menezes, H. C.; Paiva, M. J. N.; Santos, R. R.; Sousa, L. P.; Resende, S. F.; Saturnino, J. A.; Paulo, B. P.; Cardeal, Z. L. ;*Microchemical Journal* **2013**, *110*, 209.
11. Locatelli, M. A. F.; Sodr e, F. F.; Jardim, W. F. ;*Arch Environ Contam Toxicol* **2011**, *60*, 385.
12. Jardim, I. C. S. F. ;*Scientia Chromatographica* **2010**, *2*, 13.
13. Baird, R. B.; Eaton, A. D.; Rice, E. W. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*; American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation, 2017; Vol. 23.

14. Brandão, C. J.; Coelho, M. J.; Sato, M. I. Z.; Lamparelli, M. C. *Guia nacional coleta e preservação de amostras*; CETESB.; CETESB: São Paulo, 2011.
15. Parron, L. M.; Muniz, D. H. D. F.; Pereira, C. M. *Manual de procedimentos de amostragem e análise físico-química de água*; EMBRAPA: Colombo, 2011.
16. FreitasLé, L. L.; Sant'Anna, E. S.; Suchara, E. A.; Benato, V. S.; Carasek, E. ;*Int J Environ Anal Chem* **2012**, *92*, 313.
17. da Rocha, M. P.; Dourado, P. L. R.; de Souza Rodrigues, M.; Raposo, J. L.; Grisolia, A. B.; de Oliveira, K. M. P. ;*Environ Monit Assess* **2015**, *187*.
18. Da S. G. Ferreira, A.; Da Silva, H. C. M. P.; Rodrigues, H. O. S.; Silva, M.; De Albuquerque, E. C. ;*Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental* **2016**, *20*, 1124.
19. Machado, C. S.; Fregonesi, B. M.; Alves, R. I. S.; Tonani, K. A. A.; Sierra, J.; Martinis, B. S.; Celere, B. S.; Mari, M.; Schuhmacher, M.; Nadal, M.; Domingo, J. L.; Segura-Muñoz, S. ;*Environmental Science and Pollution Research* **2017**, *24*, 20160.
20. Almeida, M.; Madeira, T.; Watanabe, L.; Meletti, P. C.; Nixdorf, S. L. ;*J Braz Chem Soc* **2019**.
21. de Castro Lima, J. A. M.; Labanowski, J.; Bastos, M. C.; Zanella, R.; Prestes, O. D.; de Vargas, J. P. R.; Mondamert, L.; Granado, E.; Tiecher, T.; Zafar, M.; Troian, A.; Le Guet, T.; dos Santos, D. R. ;*Environmental Science and Pollution Research* **2020**, *27*, 10581.
22. Pires, N. L.; Passos, C. J. S.; Morgado, M. G. A.; Mello, D. C.; Infante, C. M. C.; Caldas, E. D. ;*J Environ Sci Health B* **2020**, *55*, 794.
23. Arsand, J. B.; Hoff, R. B.; Jank, L.; Dallegrove, A.; Galeazzi, C.; Barreto, F.; Pizzolato, T. M. ;*Water Air Soil Pollut* **2018**, *229*.
24. Pivetta, G. G.; Do Carmo Cauduro Gastaldini, M. ;*J Water Health* **2019**, *17*, 329.
25. Barizon, R. R. M.; Figueiredo, R. de O.; de Souza Dutra, D. R. C.; Regitano, J. B.; Ferracini, V. L. Pesticides in the surface waters of the Camanducaia River watershed, Brazil. *J Environ Sci Health B* **2020**, *55*, 283–292.
26. Oliveira, A. S.; Honório, L.; De Matos, M. L.; De Souza, J. B. G. ;*Quim Nova* **2020**, *43*, 9.
27. Ou, T.; Fang, C.; Ding, S.; Zhao, T.; Liu, S.; Yu, Z.; Chu, W. ;*Chemosphere* **2020**, *258*, 127278.
28. Jacomini, A. E.; De Camargo, P. B.; Avelar, W. E. P.; Bonato, P. S. ;*Arch Environ Contam Toxicol* **2011**, *60*, 452.
29. Britto, F. B.; Do Vasco, A. N.; Pereira, A. P. S.; Mélo Júnior, A. V.; Nogueira, L. C. ;*Revista Ciência Agronômica* **2012**, *390*.
30. Vacchi, F. I.; Vendemiatti, J. A. de S.; da Silva, B. F.; Zanoni, M. V. B.; Umbuzeiro, G. de A. ;*Science of the Total Environment* **2017**, *601–602*, 230.

31. Peteffi, G. P.; Fleck, J. D.; Kael, I. M.; Rosa, D. C.; Antunes, M. V.; Linden, R. ;*Brazilian Journal of Biology* **2019**, *79*, 712.
32. Gueretz, J. S.; Da Silva, F. A.; Simionatto, E. L.; Féraud, J. F.; Radetski, C. M.; Somensi, C. A. ;*J Environ Sci Health B* **2020**, *55*, 257.
33. Celino, J. J.; Corseuil, H. X.; Fernandes, M.; Garcia, K. S. ;*Revista Escola de Minas* **2010**, *63*, 211.
34. Sodré, F. F.; Pescara, I. C.; Montagner, C. C.; Jardim, W. F. ;*Microchemical Journal* **2010**, *96*, 92.
35. Carneiro, P. A.; Umbuzeiro, G. A.; Oliveira, D. P.; Zanoni, M. V. B. ;*J Hazard Mater* **2010**, *174*, 694.
36. Montagner, C. C.; Jardim, W. F. ;*J Braz Chem Soc* **2011**, *22*, 1452.
37. Moreira, M.; Aquino, S.; Coutrim, M.; Silva, J.; Afonso, R. ;*Environ Technol* **2011**, *32*, 1409.
38. OTOMO, J. I.; MARTINS, E. A. J.; SOUZA, R. R.; FURUSAWA, H. A.; PIRES, M. A. F. ;*Periódico Tchê Química* **2012**, *09*, 21.
39. Casara, K. P.; Vecchiato, A. B.; Lourencetti, C.; Pinto, A. A.; Dores, E. F. G. C. ;*J Braz Chem Soc* **2012**, *23*, 1719.
40. de Sousa, D. N. R.; Mozeto, A. A.; Carneiro, R. L.; Fadini, P. S. ;*Science of the Total Environment* **2014**, *484*, 19.
41. Jank, L.; Hoff, R. B.; da Costa, F. J.; Pizzolato, T. M. ;*Int J Environ Anal Chem* **2014**, *94*, 1013.
42. Melo, S. M.; Brito, N. M. ;*Water Air Soil Pollut* **2014**, *225*.
43. Kramer, R. D.; Mizukawa, A.; Ide, A. H.; Marcante, L. O.; Dos Santos, M. M.; De Azevedo, C. J. ;*Revista Brasileira de Recursos Hídricos* **2015**, *20*, 657.
44. Campanha, M. B.; Awan, A. T.; de Sousa, D. N. R.; Grosseli, G. M.; Mozeto, A. A.; Fadini, P. S. ;*Environmental Science and Pollution Research* **2015**, *22*, 7936.
45. Gonçalves, E. S.; Rodrigues, S. V.; Silva-Filho, E. V. da ;*Ambiente e Agua - An Interdisciplinary Journal of Applied Science* **2017**, *12*, 192.
46. Américo-Pinheiro, J. H. P.; Iisque, W. D.; Torres, N. H.; Machado, A. A.; De Carvalho, S. L.; Valério Filho, W. V.; Ferreira, L. F. R. ;*Engenharia Sanitária e Ambiental* **2017**, *22*, 429.
47. De Araujo, F. G.; Bauerfeldt, G. F.; Cid, Y. P. ;*J Braz Chem Soc* **2018**, *29*, 2046.
48. Sposito, J. C. V.; Montagner, C. C.; Casado, M.; Navarro-Martín, L.; Jut Solórzano, J. C.; Piña, B.; Grisolia, A. B. ;*Chemosphere* **2018**, *209*, 696.
49. de Sousa, D. N. R.; Mozeto, A. A.; Carneiro, R. L.; Fadini, P. S. ;*Environmental Science and Pollution Research* **2018**, *25*, 4607.

50. Veras, T. B.; Luiz Ribeiro de Paiva, A.; Duarte, M. M. M. B.; Napoleão, D. C.; da Silva Pereira Cabral, J. J. ;*Chemosphere* **2019**, *222*, 961.
51. de França, J. F.; Pickler, T. B.; Jozala, A. F.; dos Santos, C. A.; Batista, B. L.; Pedron, T.; Vieira, R. A. L.; Grotto, D. ;*Environ Monit Assess* **2020**, *192*.
52. Coelho, L. H. G.; de Jesus, T. A.; Kohatsu, M. Y.; Poccia, G. T.; Chicarolli, V.; Helwig, K.; Hunter, C.; Roberts, J.; Teedon, P.; Pahl, O. ;*Water Air Soil Pollut* **2020**, *231*.
53. Guarda, P. M.; Gualberto, L. da S.; Mendes, D. B.; Guarda, E. A.; da Silva, J. E. C. ;*J Environ Sci Health B* **2020**, *55*, 783.
54. de Barros, A. L. C.; Schmidt, F. F.; de Aquino, S. F.; Afonso, R. J. de C. F. ;*Environmental Science and Pollution Research* **2018**, *25*, 19962.
55. Toffoli, A. L. de; Lanças, F. M. ;*Scientia Chromatographica* **2015**, *7*, 297.
56. Sousa, É. M. L.; Dias, R. A. S.; Sousa, E. R.; Brito, N. M.; Freitas, A. S.; Silva, G. S.; Silva, L. K.; Lima, D. L. D.; Esteves, V. I.; Silva, G. S. ;*Water Air Soil Pollut* **2020**, *231*.
57. Della-Flora, A.; Wielens Becker, R.; Frederigi Benassi, S.; Theodoro Toci, A.; Cordeiro, G. A.; Ibáñez, M.; Portolés, T.; Hernández, F.; Boroski, M.; Sirtori, C. ;*Science of The Total Environment* **2019**, *669*, 248.
58. Martins, M. L.; Primel, E. G.; Caldas, S. S.; Prestes, O. D.; Adaime, M. B.; Zanella, R. ;*Scientia Chromatographica* **2012**, *4*, 29.
59. Fernandes, A. N.; Gouveia, C. D.; Grassi, M. T.; Crespo, J. D. S.; Giovanela, M. ;*Bull Environ Contam Toxicol* **2014**, *92*, 455.
60. Correia, N. M.; Carbonari, C. A.; Velini, E. D. ;*J Environ Sci Health B* **2020**, *55*, 574.
61. USEPA Approved CWA Test Methods: Organic Compounds I US EPA <https://www.epa.gov/cwa-methods/approved-cwa-test-methods-organic-compounds> (accessed Jul 25, 2020).
62. Magnusson, B.; Örnemark, U. *The fitness for purpose of analytical methods : a laboratory guide to method validation and related topics*; 2nd ed.; Eurachen, 2014.
63. Thompson, M.; Ellison, S. L. R.; Wood, R. *Resulting from the Symposium on Harmonization of Quality Assurance Systems for Analytical Laboratories*; 2002; Vol. 74.
64. do Rego, E. C. P.; Sakuma, A.; Ávila, A. K.; Bizarri, C. H. B.; de Oliveira, E. C.; Del Castillo, F.; Lemos, I. M. G.; Oliveras, L. Y.; Rodrigues, L. C. V. R.; de Aguiar, P. F.; da Silva, P. A. L.; Martins, P. R.; Araújo, T. de O.; de Azevedo, T. de O.; de Oliveira, A. G. H. R.; de Oliveira, E. F. R.; Hübner, M. T. W.; de Camargo, P. W. *ORIENTAÇÃO SOBRE VALIDAÇÃO DE MÉTODOS ANALÍTICOS*; INMETRO, Ed.; 5th ed.; INMETRO, 2016.
65. ANVISA, N. H. S. A. (Brazil) Resolution RDC No. 166, of July 24, 2017.
66. BRITO, N. M.; JUNIOR, O. P. D. A.; POLESE, L.; RIBEIRO, M. L. ;*Pesticidas: Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente* **2003**, *13*, 129.



67. Zhang, K.; Kurita, K. L.; Venkatramani, C.; Russell, D. ; *J Pharm Biomed Anal* **2019**, *162*, 192.
68. Buarque, F. S.; Soares, C. M. F.; Marques, M. N.; Miranda, R. de C. M.; Cavalcanti, E. B.; Souza, R. L.; Lima, Á. S. ; *Microchemical Journal* **2019**, *147*, 303.
69. Dąbrowski, Ł. ; *TrAC Trends in Analytical Chemistry* **2018**, *102*, 185.
70. ANA, A. N. de Á.; PNUMA, P. das N. U. para o M. A. *Cuidando das Águas. Soluções para melhorar a qualidade dos recursos hídricos.*; Brasília, 2013.
71. USEPA Contaminants of Emerging Concern including Pharmaceuticals and Personal Care Products | US EPA <https://www.epa.gov/wqc/contaminants-emerging-concern-including-pharmaceuticals-and-personal-care-products> (accessed Feb 3, 2020).
72. BRASIL, M. da A. e P. (MAPA) Registros Concedidos 19/11/2020.
73. BRASIL, C. ; *Diário Oficial da União* **2005**.

# ESTUDOS DE PRODUTOS NATURAIS NO ESTADO DO MARANHÃO - BRASIL: UMA BREVE REVISÃO DOS EXTRATOS COM POTENCIAIS BIOLÓGICOS

*Data de aceite: 02/06/2024*

### **Julienne Aljahara Sousa Cardoso**

Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Estado do Maranhão, Departamento de Química, *Campus* Monte Castelo, São Luís - MA  
<https://orcid.org/0000-0001-9135-0820>

### **Lucas Gabriel Póvoas Silva**

Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Estado do Maranhão, Departamento de Química, *Campus* Monte Castelo, São Luís - MA  
<https://orcid.org/0000-0003-4922-127X>

### **Tatiane de Freitas Gomes**

Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Estado do Maranhão, Departamento de Química, *Campus* Monte Castelo, São Luís - MA  
<https://orcid.org/0009-0002-7940-1677>

### **Alexandre Wallyson Viana do Nascimento**

Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Estado do Maranhão, Departamento de Química, *Campus* Monte Castelo, São Luís - MA  
<https://orcid.org/0009-0005-6430-7188>

### **Kiany Sirley Brandão Cavalcante**

Programa de Pós-Graduação Stricto Sensu Mestrado em Química, Departamento de Química, Instituto

Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Estado do Maranhão, *Campus* Monte Castelo, São Luís - MA  
<https://orcid.org/0000-0002-6196-516X>

### **Alan Bezerra Ribeiro**

Programa de Pós-Graduação Stricto Sensu Mestrado em Química, Instituto Federal do Maranhão, *Campus* Monte Castelo, São Luís-MA e Universidade Federal do Maranhão, Imperatriz-MA.  
<https://orcid.org/0000-0002-4100-6201>

## 1. INTRODUÇÃO

As plantas têm sido utilizadas como medicamentos na Ásia e na Grécia desde a antiguidade, e um grande número de produtos farmacêuticos contemporâneos foram produzidos a partir delas (KARATI et al., 2021). Os produtos naturais à base de plantas são metabólitos vegetais encontrados em frutas e vegetais que desempenham papéis vitais na proteção e adaptação da planta. Eles não apenas possuem fitopotenciais para crescimento e reprodução em humanos, mas também

são usados no manejo e tratamento de várias doenças (IKONNE et al., 2020; BITWELL et al., 2023).

Muitos medicamentos tiveram suas fontes oriundas de plantas, existem mais de 391.000 espécies de plantas no mundo, enquanto apenas um pequeno número foi explorado por suas propriedades medicinais. Além disso, quase 50% das drogas modernas são derivadas de plantas. (PRASANSUKLAB et al., 2020). Os potenciais biológicos são denominados metabólitos secundários e dividem-se em grupos distintos, dentre eles terpenos, compostos fenólicos, e alcalóides (MANGALAGIRI, 2021).

O Brasil se destaca pela sua vasta extensão territorial de suas regiões e biomas que propiciam uma grande biodiversidade, e os estudos mostram estruturas já conhecidas ou compostos bioativos inéditos (REIS; SCHMIELE, 2019; BRAGA, 2021). O Maranhão é um estado que pertence à região Nordeste e apresenta aproximadamente 64% da sua área total composta pelo Cerrado (DE ARAUJO, 2016). Portanto, é de grande utilidade tratar da criação e divulgação dos dados gerados em estudos de novas plantas presentes no Maranhão, com a finalidade de analisar suas propriedades, atividades farmacológicas, biológicas e físico-químicas presentes nos extratos e óleos essenciais (ROCHA et al., 2019).

O objetivo deste estudo é abordar os trabalhos desenvolvidos em produtos naturais dentro do estado do Maranhão - Brasil, nos últimos 5 anos, bem como as perspectivas de futuras pesquisas na área.

A pesquisa foi realizada a partir da análise de trabalhos encontrados na base de dados *Web of Science*, com foco na área de Química dos Produtos Naturais (QPN). A base escolhida tem um espectro multidisciplinar que permite avaliar e analisar referenciais teóricos e o rendimento de pesquisas em andamento (SOARES, 2016).

Os trabalhos foram escolhidos com base nos descritores de buscas: “Maranhão”, “Natural products”, “Biological potential” com recorte temporal de 2019 a 2023. Foram considerados para análise investigação foram particularmente por autores vinculados a instituições maranhenses de pesquisa e que apresentavam alguma relação com grupos de estudos direcionados à QPN, além de trabalhos com o material vegetal coletadas apenas nos limites do Estado.

## 2. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os trabalhos com plantas podem trazer diversos resultados, visto que os diferentes processos de extração e concentração dividem os estudos de produtos naturais em várias vertentes dentre as quais podemos destacar a utilização de extratos vegetais para aplicação em fungos isolados ambientais e clínicos com alto poder de atividade (VILLIS et al. 2021), avaliação de correlação entre o consumo de alimentos, sua toxicidade e a possível prevenção de tumores e efeito quimiopreventivo (DA SILVA et al., 2023).

As atividades biológicas propostas pelos produtos naturais são realizadas por intermédio dos metabólitos secundários (ANJITHA et al., 2021). Tais compostos atuam como antibióticos, antifúngicos e antivirais, protegendo as plantas de potenciais patógenos e podem ser aplicados em alguns ensaios biológicos.

## 2.1 BIOATIVIDADE DE EXTRATOS

Os estudos detalhados neste trabalho apresentaram ações de extratos frente a fungos nos resultados de Zago et al. (2019), Da Silva et al. (2020), Motta et al. (2022), Silva et al. (2022); atividade antibacteriana em Dias et al. (2021), Lima et al. 2021, Moraes-Neto et al. (2022), Oliveira Silva et al. (2022), Do Rosário et al. (2023); atividade anti-inflamatória nos estudos de Lima et al. (2019), Pinheiro et al., (2019), Vasconcelos et al. (2021), Moraes-Neto et al. (2022); atividade antiparasitária para os estudos de Araújo et al. (2019), Lima et al. (2021), Rodrigues et al. (2021), Froes et al. (2023); atividade antinociceptiva nos trabalhos de Lima et al., (2019), Vasconcelos et al. (2021); atividade antioxidante em Carvalho et al. (2022), Oliveira et al. (2022); atividade larvicida em Martins et al. (2023); atividade moluscicida em Nogueira et al. (2023) e atividade antiproliferativa nos ensaios de Carvalho et al. (2022).

Os dados obtidos na pesquisa, mostram que 20 artigos assumiram as condições escolhidas de pesquisa, sendo eles divididos em atividades biológicas mais trabalhadas pelos grupos de estudo no estado do Maranhão. Percebeu-se, segundo a Tabela 1, que a atividade mais analisada foi a antibacteriana e logo após destacam-se antifúngica, anti-inflamatória e antiparasitária.

Pesquisas explicam que há um certo interesse em produtos oriundos de fontes naturais, e que geralmente, é necessário se direcionar para a descoberta de plantas, vegetais e frutas, identificando sua importância biológica principalmente com propriedades antimicrobianas e que possam inibir o crescimento e a reprodução de microorganismos oportunistas (KUPNIK et al., 2021; SMITH, DOYLE, MURPHY, 2023).

**Tabela 1** - Dados obtidos na *Web of Science* sobre extratos com atividades biológicas

ATIVIDADE BIOLÓGICA	ESPÉCIE	PARTE DA PLANTA	REFERÊNCIA
ANTIFÚNGICA	Chenopodium ambrosioides	Folhas	ZAGO et al., 2019
	Platonia insignis	Folhas	DA SILVA et al., 2020
	Vismia guianensis	Folhas	MOTTA et al., 2022
	Platonia Insignis MART	Folhas	SILVA et al., 2022

ANTIBACTERIANA	Humiria balsamifera (Aubl)	Folhas	DIAS et al., 2021
	Montrichardia linifera (Arruda) Schott (Araceae)	Folhas	LIMA et al., 2021
	Bixa orellana	Folhas	MORAES-NETO et al., 2022
	Oreganum vulgare L., Curmuma longa L. e Psidium guajava L	Partes aéreas	OLIVEIRA SILVA et al., 2022
	<i>Ageratum conyzoides</i>	Partes aéreas	DO ROSÁRIO et al., 2023
ANTI-INFLAMATÓRIA	Scoparia dulcis (S. dulcis)	Galhos	LIMA et al., 2019
	<i>Punica granatum L.</i>	Folhas	PINHEIRO et al., 2019
	Arrabidaea chica	Folhas	VASCONCELOS et al., 2021
	Bixa orellana	Folhas	MORAES-NETO et al., 2022
ANTIPARASITÁRIA	Ipomoea imperati (Vahl)Griseb. (Convolvulaceae)	Folhas	ARAÚJO et al., 2019
	Montrichardia linifera (Arruda) Schott (Araceae)	Folhas e galhos	LIMA et al., 2021
	Chenopodium ambrosioides	Folhas	RODRIGUES et al., 2021
	Vernonanthurra brasiliiana(L.) H. Rob (Asteraceae)	Folhas	FROES et al., 2023
ANTINOCICEPTIVA	Scoparia dulcis (S. dulcis)	Galhos	LIMA et al., 2019
	Arrabidaea chica	Folhas	VASCONCELOS et al., 2019
	Arrabidaea chica	Folhas	VASCONCELOS et al., 2021
ANTIOXIDANTE	Annona crassiflora Mart.	Fruto	CARVALHO et al., 2022
	Syzygium cumini	Folhas	OLIVEIRA et al., 2022
LARVICIDA	Dizygostemon riparius	Folhas	MARTINS et al., 2023
MOLUSCICIDA	Platonia insignis	Folhas	NOGUEIRA et al., 2023
ANTIPROLIFERATIVA	Annona crassiflora Mart.	Fruto	CARVALHO et al., 2022

Fonte: Os autores, 2023.

### 2.1.1 ATIVIDADE ANTIFÚNGICA

Zago e colaboradores (2019) mostraram efetividade na redução de biofilmes de *Candida albicans* utilizando uma imersão da resina acrílica do extrato hidroalcoólico das folhas de *Chenopodium ambrosioides* sem evidenciar efeitos citotóxicos ou alterações na rugosidade e cor deste substrato. Os testes para Concentração Inibitória Mínima (MIC) e Concentração Fungicida Mínima (MFC) obtiveram o valor suficiente para reduzir de forma significativa as contagens e a atividade do biofilme ( $p < 0,0001$ ), enquanto 5xMIC resultou em erradicação quase completa, semelhante a 1% de hipoclorito de sódio.

Da Silva et al. (2020) avaliou o extrato hidroalcoólico de *Platonia insignis* (PiHE) e suas frações quanto à atividade antifúngica contra espécies vaginais de *Candida*.

Diclorometano (DCMF) e frações de acetato de etila (EAF) obtidas de PiHE inibiram efetivamente o patógeno. Os compostos encontrados nos extratos foram glicosídeos flavonoides, principalmente derivados de quercetina e miricetina. Os extratos apresentaram potencial antifúngico, com o menor valor de MIC para EAF (1,3 mg/mL) e inibiram a adesão de *Candida* e a formação de biofilme. EAF interrompeu biofilmes de 48 h com uma taxa de inibição.

Ao investigar o extrato hidroalcoólico das folhas de *Vismia guianensis* (EHVG), MOTTA e colaboradores (2022) concluíram que a espécie tem um efeito fungicida por inibir os fatores de virulência das cepas testadas *C. albicans* ATCC 14053 e *C. glabrata* ATCC 2001 foram as cepas mais sensíveis. Essa atividade pode estar relacionada ao seu teor de vismione D, composto identificado no estudo, indicando que esse composto pode representar uma nova perspectiva para o tratamento de doenças causadas por *Candida* sp.

Silva et al. (2022) investigou a atividade antifúngica da ononina, substância presente no extrato de *Platonia insignis* Mart. por meio de ensaios *in silico* e *in vitro*, e em *Tenebrio molitor* como um modelo alternativo *in vivo* de infecção causada por *C. albicans*. A ononina exerceu ação anti-candida com MIC entre 3,9 e 7,8 µg/mL, e para *T. molitor* foi capaz de prolongar a sobrevivência larval em diferentes concentrações, não sendo tóxica até uma concentração de 20 mg/kg. Além disso, a ononina reduziu a carga fúngica nos animais tratados, sendo um potencial candidato para o desenvolvimento de novas alternativas terapêuticas

### 2.1.2 ATIVIDADE ANTIBACTERIANA

Dias et al. (2021) caracterizaram extratos de *Humiria balsamifera* (Aubl) por LC-MS/MS e avaliaram seu potencial antimicrobiano por meio de ensaios *in vitro* e *in vivo*. A melhor atividade foi observada nos extratos de folhas de acetato de etila (EALE), metanol e hexano contra *S. aureus*. O extrato de AcOEt foi escolhido para proceder aos ensaios de infecção, que utilizavam larvas de *Tenebrio molitor*. Foram identificadas 11 substâncias, incluindo sete flavonoides. A quantidade de compostos bioativos encontrados na composição química da *H. balsamifera* A atividade antimicrobiana de EALE contra *S. aureus* enfatiza sua importância tanto na medicina tradicional quanto nas pesquisas científicas que estudam novos tratamentos à base de substâncias da flora brasileira.

Lima et al., (2021) relatam em específico, o efeito da propriedade antibacteriana de extratos de folhas de *Montrichardia linifera* coletadas no município de Arame, estado do Maranhão, Brasil. Os ensaios antibacterianos mostraram que as melhores MICs corresponderam a 125 µg/mL para *E. faecalis*, 250 µg/mL para *S. aureus* e 500 µg/mL para *S. epidermidis* em todas as frações de etanol (EE), metanol (ME), acetona (AE), acetato de etila (EAE), hexano (HE), diclorometano (DE) e clorofórmio, representando haver atividade antibacteriana da espécie *M. linifera* contra bactérias gram-positivas e gram-negativas.

Moraes-Neto et al. (2022) avaliaram a atividade antimicrobiana da fração acetato de etila das folhas Bixa orellana (BoEA) e do ácido elágico (EIAC) *in vitro* e *in vivo* contra *Mycobacterium abscessus subsp. massiliense* (Mabs), uma micobactéria não tuberculosa que causa infecções crônicas. A análise *in vitro* mostrou que BoEA e EIAC exerceram atividade antimicrobiana contra Mabs (mínimo concentração inibitória de 1,56, 1,56 mg/mL e concentração bactericida de 6,25, 3,12 mg/mL, respectivamente).

O estudo de Oliveira Silva e colaboradores. (2022) avaliou a ação antimicrobiana dos extratos de Orégano (*Oreganum vulgare L.*), Açafrão (*Curcuma longa L.*) e Goiaba (*Psidium guajava L.*) na concentração 60 mg. mL<sup>-1</sup>, os quais obtiveram atividade frente a 20 cepas testadas da família das Enterobacteriaceae. Todos os extratos das plantas testadas apresentaram ação antimicrobiana eficaz, ficando evidente o potencial destas plantas como agente antimicrobiano.

Do Rosário et al. (2023) avaliaram a fração aquosa obtida do extrato metanólico de *Ageratum conyzoides*, frente à infecção experimental de células DH82 com *Ehrlichia canis*, e sua associação com doxiciclina. As análises de LC-MS mostraram a presença de compostos fenólicos, dentre eles lignanas. Os resultados nos mostram que a fração aquosa de *A. conyzoides* tem uma promissora ação anti- *Ehrlichia*, podendo eliminar ou suprimir *E. canis*, associada à doxiciclina.

### 2.1.3 ATIVIDADE ANTI-INFLAMATÓRIA

Lima et al. (2019) avaliaram o efeito anti-inflamatório do extrato bruto de etanol 70% das partes aéreas da espécie *Scoparia dulcis*, coletadas na Universidade Federal do Maranhão, em modelo experimental de osteoartrite com ratos Wistar espécie *Rattus norvegicus*. Os resultados do tratamento de 15 dias com extrato bruto reduziram o edema, a dor espontânea, a atividade nociceptiva periférica e as citocinas pró-inflamatórias no líquido sinovial, quando testados em camundongos. A maior inibição da ciclooxigenase 2 ocorreu a 50 µg/mL, o que explicou o efeito anti-inflamatório do extrato.

Pinheiro e colaboradores (2019) investigaram os efeitos terapêuticos do galoil-hexahidroxidifenol (HHDP)-glicose isolado de folhas de *Punica granatum L* na lesão pulmonar aguda (ALI) induzida por lipopolissacarídeo (LPS) em camundongos. Os camundongos tratados com galoil-HHDP-glicose apresentaram redução do acúmulo de células inflamatórias pulmonares, principalmente de neutrófilos, no fluido de lavagem broncoalveolar e nos pulmões. Além disso, houve uma melhora acentuada nas complicações do mecanismo pulmonar induzidas por LPS e atenuou a perda de peso.

Vasconcelos et al. (2021) investigaram a atividade das frações n-hexano, acetato de etila e butanol obtidas de *Arrabidaea chica Verlot* contra osteoartrite (OA) induzida por Monoiodoacetato de sódio (MIA). As frações também produziram melhorias significativas na incapacidade da OA, na atividade motora e nos parâmetros de hiperalgesia e nas

condições radiológicas do joelho, devido à presença de compostos compreendendo ácidos graxos, terpenos e fitoesteróis. No entanto, em relação às avaliações histopatológicas, essas melhorias foram significativas apenas nos tratamentos com hexano e fração de acetato de etila, sugerindo que essas frações retardam a progressão da lesão articular promovida pela OA.

Moraes-Neto et al. (2022) também avaliaram a ação anti-inflamatória da fração acetato de etila das folhas *Bixa orellana* (BoEA) e do ácido elágico (EIAc) *in vitro* e *in vivo* contra *Mycobacterium abscessus* subsp. *massiliense* (Mabs). BoEA e EIAc mostraram efeitos anti-inflamatórios no edema de pata induzido por carragenina em camundongos. EIAc (50 mg/kg) agiu de forma semelhante ao diclofenaco (15 mg/kg) e mostrou um efeito duradouro quando comparado ao BoEA, pois a inibição pode ser observada até 4 horas após o início.

#### 2.1.4 ATIVIDADE ANTIPARASITÁRIA

Araújo et al. (2019) investigaram as diferenças na composição química e eficácia de extratos de diferentes partes de *Ipomea imperati* contra o carrapato *Rhipicephalus microplus* e o nematóide *Haemonchus contortus*. Este estudo foi o primeiro a avaliar as atividades anti-helmíntica e acaricida de *I. imperati*. Os dados relatados não fornecem evidências para apoiar a propriedade acaricida de *I. imperati* no controle de *R. microplus*. Porém, confirma o potencial promissor do extrato hidroetanólico das folhas de *I. imperati* contra *H. contortus*. O extrato foi efetivo contra a larva do *H. Contortus*, apresentando uma concentração inibitória média de 0.22 mg/mL. O extrato hidroetanólico de estolão apresentou 11 compostos, com predominância de ácidos fenólicos e flavonoides glicosilados.

Lima et al. (2021) relataram os efeitos das propriedades antibacteriana, antibiofilme e antiesquistossomática de extratos de folhas de *Montrichardia linifera*. Realizou-se a triagem fitoquímica e identificação dos principais compostos dos extratos. Todos os extratos apresentaram atividade antibacteriana nas concentrações testadas. Foram observados flavonoides e derivados de ácidos fenólicos pela presença de espectros com bandas características dessas classes na amostra analisada. Os extratos etanólico e metanólico mostraram capacidade de inibir o biofilme de *S. aureus* ATCC 25123. Para a atividade antiesquistossômica, apenas os extratos de acetona e acetato de etila apresentaram efeito significativo contra helmintos, com potente atividade na concentração de 50 µg/mL, matando 100% da população após 72h de incubação. Assim, os extratos das folhas de *M. linifera* apresentaram atividade antibacteriana, capacidade de inibição de biofilme e atividade anti-helmíntica contra *S. mansoni*.

Rodrigues et al. (2021) avaliaram efeitos imunológicos e antiesquistossomose do extrato hidroalcoólico (HCE) bruto de *Chenopodium ambrosioides*. O qual mostrou aumento da mortalidade de cercárias e vermes adultos *in vitro*, e houve redução dos ovos nas fezes



e no fígado com in vivo que reduziu os ovos nas fezes e no fígado devido tratamento com HCE. O número e a área dos granulomas hepáticos, também foram reduzidos, e isso pode ser referente a presença de compostos como kaempferol, quercetina e derivados. O estudo demonstrou que *Chenopodium ambrosioides* possui atividade antiparasitária e imunomoduladora contra as diferentes fases da esquistossomose, reduzindo o perfil inflamatório granulomatoso causado pela infecção e, conseqüentemente, melhorando o prognóstico da doença. Os dados sugerem que os efeitos anti-esquistossomose do HCE estão relacionados à redução da carga parasitária, alterações no recrutamento e/ou ativação de células, aumento da produção de citocinas reguladoras e atividade anti-inflamatória durante a fase aguda do *S. mansoni* infecção.

Froes et al. (2023) avaliaram a atividade leishmanicida (parasita) das folhas de *Vernonanthura brasiliiana* (L.) por meio das abordagens in vitro e in silico. A fração hexânica de *V. brasiliiana* apresentou a melhor atividade leishmanicida contra *L. amazonensis* in vitro e larvas de *T. molitor*. Entretanto, a fração hexânica e a Anfotericina-B apresentaram interação antagônica. Este estudo revelou que *V. brasiliiana* e seus metabólitos são fontes potenciais de compostos líderes para drogas para o tratamento da leishmaniose.

#### 2.1.5 ATIVIDADE ANTINOCICEPTIVA

Lima et al. (2019) avaliaram o efeito analgésico e anti-inflamatório do extrato bruto de *Scoparia dulcis*, em modelo experimental de osteoartrite. Os resultados do tratamento de 15 dias com extrato bruto reduziram o edema, a dor espontânea, a atividade nociceptiva periférica e as citocinas pró-inflamatórias no líquido sinovial. A maior inibição da ciclooxigenase 2 no extrato bruto ocorreu a 50 µg/mL.

Já ao analisar o potencial analgésico do extrato de *Arrabidaea chica* (EHA) como alternativa ao tratamento da artrose, Vasconcelos et al. (2019) mostrou que o extrato promoveu a inibição da ciclooxigenase e produziu melhorias significativas nos parâmetros de incapacidade, atividade motora, hiperalgesia e alodinia induzida pela artrose, além de melhorias na condição radiológica dos joelhos.

#### 2.1.6 ATIVIDADE ANTIOXIDANTE

Também são encontrados trabalhos com o uso de polpa de frutas como a respeito de Carvalho et al. (2022), que buscou analisar a composição química da *Annona crassiflora* Mart coletada na região da Chapada da Mesas no Maranhão, Brasil. A partir dos extratos de etanol e acetato de etila foram identificados ácidos fenólicos, flavonas e derivados, alcaloides aporfínicos e acetogenina, revelando constituintes fitoquímicos significativos, que estão correlacionados com as atividades antioxidantes e antiproliferativas, e podem ser usados no futuro para aplicações potenciais.

A pesquisa de Oliveira et al. (2022) analisou rendimento, triagem fitoquímica, quantificação de compostos fenólicos totais e a capacidade antioxidante gerada pelos extratos vegetais das folhas do *Syzygium cumini* fêmea. A quantificação de compostos fenólicos totais dos extratos teve como resultado 327,51 mg EAT.g<sup>-1</sup> do extrato aquoso e 397,65 mg EAT.g<sup>-1</sup> do extrato etanólico exibindo desta forma maior quantidade de teor de fenóis. Na continuidade das análises apresentaram-se vários metabólitos secundários como os alcaloides, flavonoides, saponinas, cumarinas, taninos e fenóis. Entende-se que a composição química de *S. cumini* apresenta teor considerável de compostos fenólicos totais, metabólitos secundários e capacidade antioxidante pelo método do ABTS.

### 2.1.7 ATIVIDADE LARVICIDA

Martins et al. (2023) descreveram o perfil químico dos extratos de *Dizygotemon riparius* (Plantaginaceae) pela primeira vez, bem como sua atividade larvicida contra larvas de *Aedes aegypti* L. Os autores avaliaram a bioatividade dos extratos brutos acetato de etila (AcE), metanólico (MetOH) e aquoso (Aquo). As análises de cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) com detecção de UV acoplada à espectrometria de massa com ionização por eletrospray (HPLC-UV-ESI- IT/MS) mostraram a existência de polimetoxiflavonas e cumarinas. Os bioensaios indicaram atividade larvicida para a espécie *A. aegypti*, apresentando CL<sub>50</sub> 582,3 ± 23,0 µg.mL<sup>-1</sup> para o extrato bruto AcE e CL<sub>50</sub> 2628,5 ± 135,0 µg.mL<sup>-1</sup> para o extrato MetOH.

### 2.1.8 ATIVIDADE MOLUSCICIDA

Nogueira et al. (2023) obteve a caracterização fitoquímica e investigou a atividade moluscicida do extrato hidroalcoólico das folhas de *Ricinus communis* sobre *Biomphalaria glabrata*, o qual mostrou a presença de taninos, flavonoides e alcalóide ricinam, porém não foram encontradas saponinas. O estudo mostrou que não houve tanto atividade moluscicida significativa quanto toxicidade frente a *Artemia salina*. No entanto, foi observada maior influência na dieta, além da mortalidade e estado fisiológico dos caramujos (alteração da massa cefalópode e oviposição).

### 2.1.9 ATIVIDADE ANTIPROLIFERATIVA

Também são encontrados trabalhos com o uso de polpa de frutas como a respeito de Carvalho et al. (2022), que buscou analisar a composição química da *Annona crassiflora* Mart coletada na região da Chapada da Mesas no Maranhão, Brasil. A partir dos extratos de etanol e acetato de etila foram identificados ácidos fenólicos, flavonas e derivados, alcaloides aporfínicos e acetogenina, revelando constituintes fitoquímicos significativos, que estão correlacionados com as atividades antioxidantes e antiproliferativas, e podem ser usados no futuro para aplicações potenciais.

### 3. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Com o propósito de demonstrar as pesquisas em produtos naturais no estado do Maranhão nos últimos cinco anos, este trabalho retratou as atividades antifúngica, antibacteriana, anti-inflamatória, antiparasitária, antinociceptiva, antioxidante, larvicida e moluscicida desenvolvidas. Tais estudos desmontaram o potencial terapêutico destas matrizes como alternativa para o tratamento de doenças. Desta forma, é necessário que haja investimentos em pesquisas que visem o aprimoramento nos estudos dos produtos naturais, garantindo uma melhor qualidade de respostas a quem precisa.

### 4. CONCLUSÃO

A sociedade vem ampliando sua busca com produtos de origem vegetal, uma vez que mostra a importância dos estudos de compostos bioativos em correlação com a riqueza territorial, em especial à flora do estado do Maranhão. O estudo tratado sugere que exista uma perspectiva positiva em relação ao uso destes produtos com uma possível aplicação dentro da sociedade de forma mais barata e eficaz.

### REFERÊNCIAS

ANJITHA, K. S.; SAMEENA, P. P.; PUTHUR, Jos T. **Functional aspects of plant secondary metabolites in metal stress tolerance and their importance in pharmacology.** Plant Stress, v. 2, p. 100038, 2021.

ARAUJO, Ana Cassia M. et al. **Antiparasitic activities of hydroethanolic extracts of Ipomoea imperati (Vahl) Griseb.(Convolvulaceae).** Plos one, v. 14, n. 1, p. e0211372, 2019.

BITWELL, Chibuye et al. **A review of Modern and Conventional Extraction Techniques and their Applications for Extracting Phytochemicals from Plants.** Scientific African, p. e01585, 2023.

BRAGA Fernão Castro. **Paving New Roads Towards Biodiversity-Based Drug Development in Brazil: Lessons from the Past and Future Perspectives.** Revista Brasileira de Farmacognosia. 2021;31, n.5,:505-518.

CARVALHO, Natale Cristine C. et al. **Phytochemical Analysis of the Fruit Pulp Extracts from Annona crassiflora Mart. and Evaluation of Their Antioxidant and Antiproliferative Activities.** Foods, v. 11, n. 14, p. 2079, 2022.

DA SILVA, Anderson França et al. **Antifungal and antivirulence activities of hydroalcoholic extract and fractions of Platania insignis leaves against vaginal isolates of candida species.** Pathogens, v. 9, n. 2, p. 84, 2020.

DA SILVA, Marcos Antonio Custódio Neto et al. **Açaí (Euterpe oleracea Mart.) byproduct reduces tumor size and modulates inflammation in Ehrlich mice model.** Journal of Functional Foods, v. 103, p. 105474, 2023.

DE ARAUJO, L.S. et al. **Conservação da biodiversidade do Estado do Maranhão: cenário atual em dados geoespaciais.** Jaguariúna: Embrapa Meio Ambiente, 28 p. il., ISSN: 1516-4691, 2016.

DE OLIVEIRA, Malena Silva et al. **Estudo do perfil fitoquímico e avaliação da atividade antioxidante do extrato vegetal de *Syzygium cumini***. Research, Society and Development, v. 11, n. 9, p. e37911931808-e37911931808, 2022.

DIAS, Edelson de JS et al. **Antimicrobial Activity of Extracts from the *Humiria balsamifera* (Aubl)**. Plants, v. 10, n. 7, p. 1479, 2021.

FRÓES, Yuri Nascimento et al. **Chemical Characterization and Leishmanicidal Activity In Vitro and In Silico of Natural Products Obtained from Leaves of *Vernonanthura brasiliiana* (L.) H. Rob (Asteraceae)**. Metabolites, v. 13, n. 2, p. 285, 2023.

IKONNE, Eleazar Uchenna et al. **The potential health benefits of dietary natural plant products in age related eye diseases**. Heliyon, v. 6, n. 7, p. e04408, 2020.

KARATI, Dipanjan; KUMAR, Dileep. **Exploring the structural and functional requirements of Phyto-compounds and their synthetic scaffolds as anticancer agents: medicinal chemistry perspective.**, p. 100123, 2022.

KUPNIK, Kaja et al. **Antimicrobial efficiency of aloe arborescens and aloe barbadensis natural and commercial products**. Plants, v. 10, n. 1, p. 92, 2021.

LIMA, Cleiane et al. **Antibacterial, Antibiofilm, and Antischistosomal Activity of *Montrichardia linifera* (Arruda) Schott (Araceae) Leaf Extracts**. Scientia Pharmaceutica, v. 89, n. 3, p. 31, 2021.

LIMA, Marcus Vinícius Viégas et al. **Therapeutic use of *Scoparia dulcis* reduces the progression of experimental osteoarthritis**. Molecules, v. 24, n. 19, p. 3474, 2019.

MANGALAGIRI, Naga Parameswari et al. **Antimicrobial activity of essential plant oils and their major components**. Heliyon, v. 7, n. 4, p. e06835, 2021.

MARTINS, Suzi Morais Aires et al. **Chemical profiling of *Dizygostemon riparius* (Plantaginaceae) plant extracts and its application against larvae of *Aedes aegypti* L. (diptera: culicidae)**. Acta Tropica, v. 237, p. 106706, 2023.

MORAES-NETO, Roberval Nascimento et al. **Ethyl Acetate Fraction of *Bixa orellana* and Its Component Ellagic Acid Exert Antibacterial and Anti- Inflammatory Properties against *Mycobacterium abscessus* subsp. massiliense**. Antibiotics, v. 11, n. 6, p. 817, 2022.

MOTTA, Elizangela Pestana et al. **The Anti-Virulence Effect of *Vismia guianensis* against *Candida albicans* and *Candida glabrata***. Antibiotics, v. 11, n. 12, p. 1834, 2022.

NOGUEIRA, Aline de Jesus Lustosa et al. **Evaluation of molluscicidal activity on *Biomphalaria glabrata* (Say, 1818) and phytochemical characterization of hydroalcoholic extract of leaves of *Ricinus communis* L.(EUPHORBIACEAE)**. Experimental Parasitology, v. 247, p. 108481, 2023.

OLIVEIRA, Érica Silva et al. **Atividade antimicrobiana de extratos vegetais sobre bactérias isoladas de saladas de restaurantes do tipo self-service**. Research, Society and Development, v. 11, n. 8, p. e17511830345-e17511830345, 2022.

PINHEIRO, Aruanã Joaquim Matheus Costa Rodrigues et al. **Galloyl- hexahydroxydiphenoyl (HHDP)-glucose isolated from *Punica granatum* L. leaves protects against lipopolysaccharide (LPS)-induced acute lung injury in BALB/c mice**. Frontiers in immunology, v. 10, p. 1978, 2019.

PRASANSUKLAB, Anchalee; BRIMSON, James M.; TENCOMNAO, Tewin. **Potential Thai medicinal plants for neurodegenerative diseases: A review focusing on the anti-glutamate toxicity effect.** Journal of Traditional and Complementary Medicine, v. 10, n. 3, p. 301-308, 2020.

REIS, Amanda Figueiredo; SCHMIELE, Marcio. Características e potencialidades dos frutos do Cerrado na indústria de alimentos. **Brazilian Journal of Food Technology**, v. 22, 2019.

RODRIGUES, João Gustavo Mendes et al. **The immunomodulatory activity of Chenopodium ambrosioides reduces the parasite burden and hepatic granulomatous inflammation in Schistosoma mansoni-infection.** Journal of Ethnopharmacology, v. 264, p. 113287, 2021.

SILVA, Anderson França da et al. **Anti-Candida albicans Activity of Ononin and Other Secondary Metabolites from Platonina Insignis MART.** Metabolites, v. 12, n. 11, p. 1014, 2022.

SMITH, Helena; DOYLE, Sean; MURPHY, Ricardo. **Identificação dirigida ao alvo de compostos bioativos naturais de fungos filamentosos.** Química dos Alimentos , v. 405, p. 134743, 2023.

SOARES, Patrícia Bourguignon et al. **Análise bibliométrica da produção científica brasileira sobre Tecnologia de Construção e Edificações na base de dados Web of Science.** Ambiente Construído [online]. 2016, v. 16, n. 1.

VASCONCELOS, Cleydlenne Costa et al. **Arrabidaea chica Verlot fractions reduce MIA-induced osteoarthritis progression in rat knees.** Inflammopharmacology, v. 29, p. 735-752, 2021.

VASCONCELOS, Cleydlenne Costa et al. **Effects of extract of arrabidaea chica verlot on an experimental model of osteoarthritis.** International Journal of Molecular Sciences, v. 20, n. 19, p. 4717, 2019.

VILLIS, Paulo CM et al. **A Study of the Disruptive Effect of the Acetate Fraction of Punica granatum Extract on Cryptococcus Biofilms.** Frontiers in Microbiology, v. 11, p. 568258, 2021.

ZAGO, Patrícia Maria Wiziack et al. **Anti-biofilm action of Chenopodium ambrosioides extract, cytotoxic potential and effects on acrylic denture surface.** Frontiers in Microbiology, v. 10, p. 1724, 2019.

# MICROBIOTA ENDOFÍTICA ASSOCIADA À *Dizygostemon riparius*

Data de aceite: 02/06/2024

### **Hilzimar de Jesus Freitas Sá**

Instituto Federal do Maranhão  
Departamento de Química  
São Luís – Maranhão  
<http://lattes.cnpq.br/0798703366272927>

### **Tatiane de Freitas Gomes**

Instituto Federal do Maranhão  
Departamento de Química  
São Luís – Maranhão  
<http://lattes.cnpq.br/2669905616836818>

### **Antônio José Cantanhede Filho**

Instituto Federal do Maranhão  
Departamento de Química  
São Luís – Maranhão  
0000-0002-2009-2817

### **Kiany Sirley Brandão Cavalcante**

Instituto Federal do Maranhão  
Departamento de Química  
São Luís – Maranhão  
<http://lattes.cnpq.br/3810732989135120>

### **Helen Karine Araújo Pereira**

Instituto Federal do Maranhão  
Departamento de Biologia  
São Luís – Maranhão  
<http://lattes.cnpq.br/9634462435763532>

## INTRODUÇÃO

O ser humano sempre fez uso de plantas para diversas finalidades, que vão desde cuidados com a saúde até artefatos para caça e pesca. É interessante ver como o conhecimento sobre plantas e suas propriedades pode ser passado de geração em geração em comunidades locais, e como a pesquisa científica pode identificar e documentar as características e usos dessas plantas.

*Dizygostemon riparius*, pertence à família Plantaginaceae e é conhecida por suas propriedades aromáticas e usos na remoção de parasitas de animais domésticos e na prevenção de mosquitos. Essas informações podem ser úteis para comunidades locais que dependem dessas plantas para diversos fins. Associada a espécie botânica, a microbiota possui grande importância no desenvolvimento da planta assim como na produção e/ou biotransformação de metabólitos secundários, essa associação simbiótica de fungos endofíticos, têm despertado

grande interesse da comunidade científica, por contribuir para o desenvolvimento de novas aplicações e descobertas em diversas áreas.

Neste capítulo trouxemos uma pesquisa sobre aspectos gerais dessa espécie recém catalogada, uma abordagem sobre fungos endofíticos, além de como foi realizado o isolamento e identificação de gêneros e espécies de fungos associados a microbiota vegetal.

## Abordagem inicial e características da planta

A família Plantaginaceae de acordo com as mais recentes definições possui cerca de 100 gêneros e mais de 2000 espécies a nível mundial, distribuídas em sua maioria nas grandes cidades (CORREA et al., 2019; BRANDÃO, 2018) e pertencente ao grupo das angiospermas (REFLORA, 2019). No Brasil, essa família possui aproximadamente 25 gêneros e 146 espécies (SILVERA, 2020; MOTA, 2017). Na região nordeste do país, foram encontrados 14 gêneros e 56 espécies, como a *Achetaria*, *Angelonia*, *Bacopa*, *Canoea*, *Stemodia*, *Dizygostemon* e *Plantago* (REFLORA, 2019).

O gênero *Dizygostemon* é um dos 4 gêneros da subtribo *Stemodiineae* que ocorrem no Brasil. As espécies encontradas no nordeste do Brasil são as *D. floribundus* a qual ocorre no domínio da Caatinga em quatro estados do país, sendo eles Bahia, Ceará, Pernambuco e Piauí, e a *D. riparius* que está restrita ao estado do Maranhão, dentro do domínio do Cerrado (SCATIGNA et al., 2019).

Em 2011, uma planta conhecida como “melosa” na cidade de São Benedito do Rio Preto no Maranhão, que naturalmente se agrupa às margens do rio Rio Preto, e devido ao seu odor agradável, chamou a atenção de pesquisadores que buscaram identificar e explorar a composição dos óleos essenciais da planta. A “melosa,” o nome popular pelo qual ainda é mais reconhecida, devido à sua consistência viscosa quando esfregada entre os dedos, é utilizada como aromatizante para eliminar parasitas de animais domésticos e prevenir mosquitos. Em 2019, foi identificada como *Dizygostemon riparius* por um grupo de pesquisadores que a incluiu em seu catálogo (SCATINGA et al., 2019).

A *D. riparius* foi registrada em três municípios na região abrangente do estado do Maranhão. Suas populações crescem em habitats regularmente alagados, como margens de rios e pântanos, caracterizando ser uma forma de vida ribeirinha (SOUZA, GUILIETTI, 2009). A espécie possui um conjunto único de características morfológicas não abrangidas, com folhas muitos maiores do que a *D. floribundus*, e tem indumentário esparsamente a densamente tomentoso (SCATINGA et al., 2019).

A *D. riparius* pode ser localizada por uma área protegida no Parque Nacional dos Lençóis Maranhenses, sendo um local onde há restrição e fiscalização. Porém, já foram observados fortes ameaças à qualidade e extensão do habitat da espécie, devido a ameaças que incluem a eliminação inadequada de resíduos, remoção de areia e o desmatamento

da mata ciliar, induzindo ao assoreamento do leito dos rios (SCATINGA et al., 2019). Desta forma, como a mesma é conhecida em apenas três localidades maranhenses, novos estudos estão sendo realizados para rastrear ao longo da bacia hidrográfica novos pontos da espécie, o que podem fornecer informações adicionais e criar uma visibilidade maior para a *D. riparius*, facilitando com que haja novas pesquisas a respeito de suas características e propriedades.

## Abordagem sobre fungos endofíticos

Fungos endofíticos são microrganismos que vivem em associação íntima com plantas hospedeiras vivas e saudáveis, colonizando os tecidos vegetais sem ocasionar danos ou patologias. Estima-se que muitas substâncias bioativas que se encontram nos tecidos vegetais podem ser produzidas por estes microrganismos associados, no entanto, a exata relação física e bioquímica entre os endofíticos e seu hospedeiro permanece obscura. Esta interação vem sendo observada há bastante tempo, sendo um dos pontos mais importantes a simbiose, produzindo enzimas hidrolíticas extracelulares, que funcionam como mecanismos de resistência contra invasão microbiana e obtenção de nutrientes (SOUZA et al., 2019).

Microrganismos endofíticos demonstram capacidade de fabricar substâncias com atividades antioxidantes, antibacterianas e tóxicas. Dessa maneira, a identificação de endofitos é de extrema importância para diversas áreas, tendo em vista que, estes microrganismos são fontes facilmente renováveis e reprodutíveis quando comparados com outras fontes naturais. Além de se destacarem como fontes favoráveis de novas substâncias naturais e tem capacidade de produzir um vasto e importante número de metabólitos secundários bioativos (OLIVEIRA, 2021).

Há vários exemplos da grande contribuição dos fungos endofíticos em fornecer moléculas bioativas. Um deles é o Paclitaxel, medicamento comercialmente conhecido como *Taxol* (ROWINSKY; DONEHOMER, 1995) (figura 1.1). Este é usado para tratar o câncer de mama, de ovários e de pulmão, sendo essa substância isolada pela primeira vez das folhas da planta *Taxus brevifolia*, uma conífera da América do Norte.

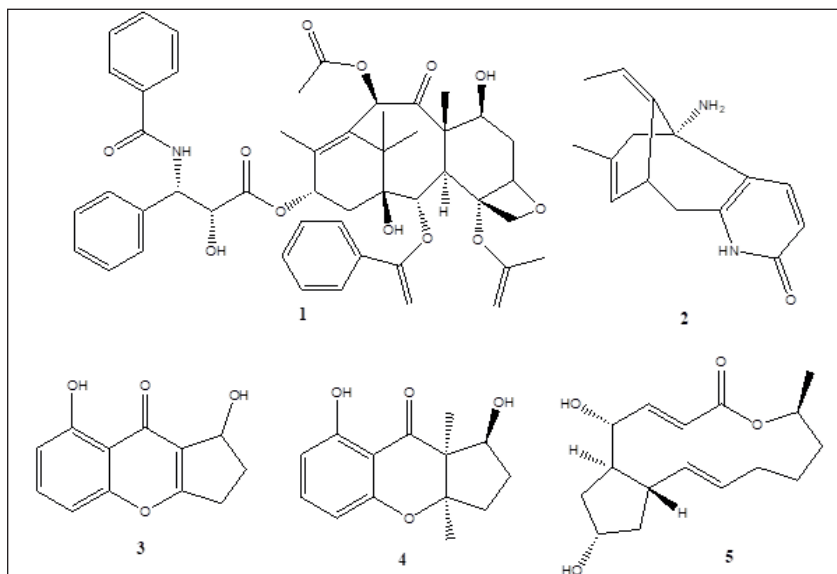
Contudo, hoje sabe-se de muitos endofitos que também são capazes de sintetizar a substância tais como o fungo *Metarhizium anisopliae*, que produz taxol em abundância quando cultivado *in vitro*, e *Colletotrichum gloeosporioides*, isolado de folhas da planta medicinal *Justicia gendarussa*, também produz taxol (KUSARI et al., 2012). *Huperzine A* (Hup-A) (figura 1.2), um alcalóide lycopódio, foi originalmente isolado da planta *Huperzia serrata*, e atraiu grande atenção pelo seu papel na inibição de acetilcolinesterase, com uso promissor no combate ao mal de Alzheimer.

Cerca de 120 linhagens de fungos endofíticos foram isolados de *H. serrata*, e 9 dessas linhagens produziram Hup-A. Dois novos agentes anti-tuberculose, as benzopiranas



diaportheona A (figura 1.3) e B (figura 1.4), foram isoladas do fungo endofítico *Diaporthe* sp. P133, isolado das folhas do vegetal *Pandanus marylifolius* (MA; GANG, 2004). Brefeldina A (figura 1.5) é uma lactona macrocíclica sintetizada do palmitato pelo fungo endofítico *Cladosporium* sp. da planta *Quercus variabilis*, que inibe a secreção de proteína nas células, e é um poderoso agente antiviral (KUSARI et al., 2012).

**Figura 1. Moléculas bioativas fornecidas a partir de fungos endofíticos.** 1 - Taxol; 2 -Huperzine A; 3 - Benzopiranoas diaportheona A; 4 - Benzopiranoas diaportheona B; 5 - Brefeldina A



Fonte: próprio autor 2023.

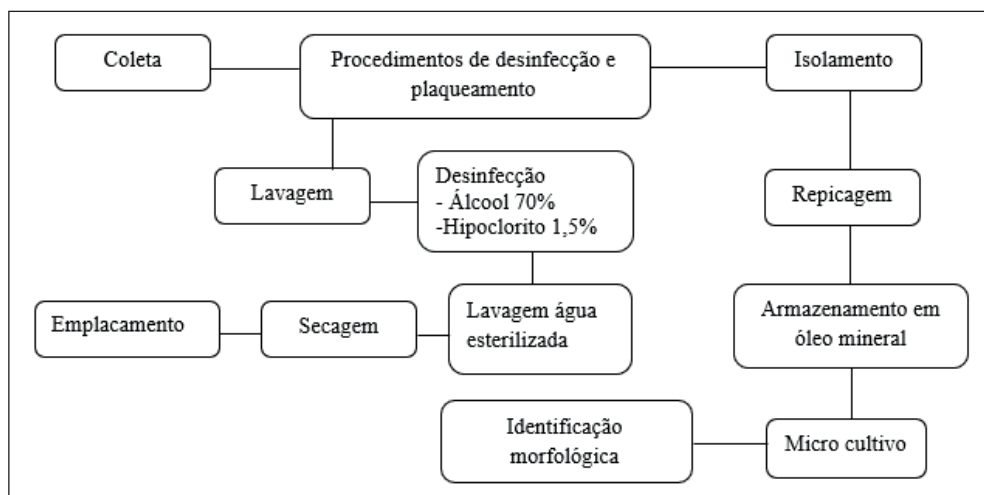
Muitos estudos têm confirmado que fungos endofíticos são competentes na redução e crescimento de fitopatógenos, fornecendo moléculas de efeito antagônico passando a ser considerados uma alternativa no controle biológico e/ou redução do uso de produtos químicos nas culturas (ANDRADE BEZERRA 2020; RIGO, et al., 2021).

## METODOLOGIA UTILIZADA

### Procedimentos de coleta, isolamento e identificação dos fungos endofíticos

A coleta foi realizada no município de São Benedito do Rio Preto, (03°20'02"S e 43°31'40"O) situado ao leste do estado do Maranhão, Raízes da espécie *Dizygostemon riparius* foram coletadas, armazenadas em sacos plásticos estéreis e conduzidas para o laboratório, sob refrigeração. Os procedimentos para isolamento e identificação fúngica foram como mostra esquema na figura 2.

**Figura 2:** Procedimentos para isolamento e identificação fúngica



Fonte: Autores, 2023

As amostras foram submetidas à lavagem com água corrente e detergente neutro para retirar as sujidades e excesso de fungos epifíticos. Posteriormente, direcionadas a desinfecção com álcool 70% por 30 segundos e hipoclorito de sódio a 1,5 % por quatro minutos, submetidas a lavagem com água destilada esterilizada e, seguindo, à secagem em papel filtro esterilizado. Para controle negativo de crescimento microbiano, 50µL de água destilada da última lavagem foram semeados em placas de Petri contendo meio de cultivo (SPATAFORA et al., 2015).

Após a assepsia, 5 (cinco) fragmentos de plantas foram transferidos para superfície de placas de Petri contendo meio de cultura Batata-Dextrose-Ágar (BDA, pH 6,8; com 200 g de batata; 20g de dextrose e 15g de ágar para 1000 mL de água destilada; autoclavado por 20 min a 120°C) (LACAZ et al., 2002) e incubados à temperatura ambiente (25 ± 30 °C) em cinco repetições por um período de 3 a 7 dias.

O crescimento das colônias fúngicas foi acompanhado diariamente e na medida em que surgiam, de acordo com as características macroscópicas (coloração e características de crescimento em meio de cultura), eram isoladas e repicadas.

A partir do quinto dia de incubação, pequenos fragmentos de ágar com hifas dos fungos recém-desenvolvidas foram transferidos para tubos de ensaios contendo meio BDA inclinado e, após desenvolvimento, eram novamente repicados e colocados em microtubos de 1,5 mL com meio de cultura para armazenamento em óleo mineral esterilizado (MAFIA e ALFENAS, 2016).

Para obtenção de cultivos puros, as colônias isoladas foram cultivadas pela técnica de esgotamento para posterior identificação, que foi realizada com base nas características macro e micro morfológicas.

As características macro morfológicas avaliadas consistiram no tamanho da colônia, características dos bordos, textura, relevo e pigmentação. Já as análises micro morfológicas foram realizadas pela técnica de microcultivo em BDA. Para esta técnica foi desenvolvido um sistema que consiste na montagem dentro de uma placa de Petri, de um “sanduíche” contendo uma lamínula mais cubo de meio de cultura BDA e coberto com lamínula, colocados sobre pedaço de canudo em V como suporte, e algodão embebido com água destilada estéril. Após 7 a 10 dias de crescimento em microcultivo as lamínulas da parte superior foram coradas com corante azul de algodão e imediatamente observadas em microscópio, visando identificar as estruturas vegetativas e especialmente as estruturas reprodutivas específicas dos gêneros fúngicos (SHIRLING e GOTTLIEB, 1966).

### **Fungos endofíticos isolados, características dos gêneros**

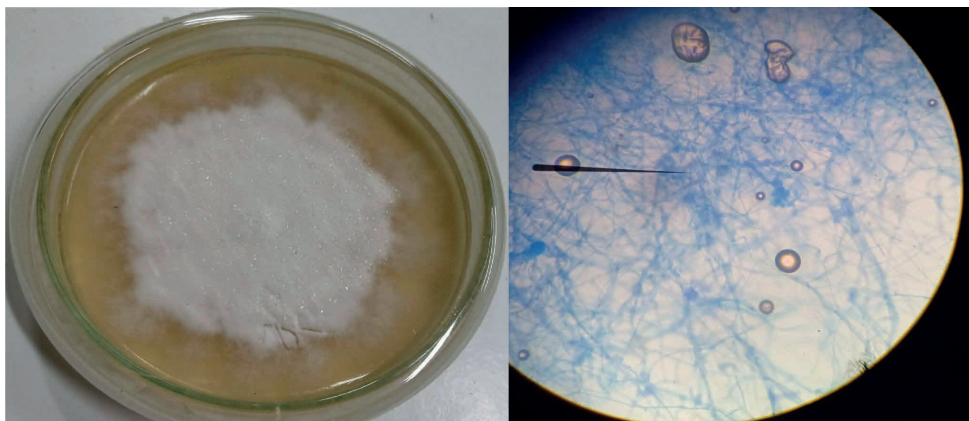
Os fungos cresceram a partir dos fragmentos das raízes inoculados em placas de BDA com as hifas filamentosas crescendo de forma relativamente rápida e a maioria dos isolados emergindo em menos de sete dias após o plaqueamento das amostras. Nenhum microrganismo foi observado no controle de desinfecção superficial, indicando que o método de isolamento foi eficiente.

Os fungos encontrados no isolamento foram identificados a nível genérico através da comparação de suas características morfológicas com informações disponíveis na literatura taxonômica (BARNETT e HUNTER 1972; LARONE, 1995; MENEZES e OLIVEIRA, 1993). Aqueles que apresentaram estruturas de reprodução foram agrupados em morfotipos com base em suas características microscópicas, o que permitiu inferir que fazem parte dos gêneros *Trichoderma* sp, *Fusarium* sp, *Cladophialophora* sp, *Curvularia* sp, *Aspergillus* sp e *Penicillium* sp.

#### *Trichoderma* sp.

*Trichoderma* (Figura 3) pertence ao filo Ascomycota, classe Sordariomycetes, ordem Hypocreales e família Hypocreaceae. São fungos de vida livre, com ampla distribuição no ambiente, principalmente em regiões de clima temperado e tropical; comumente são encontrados em habitats naturais ricos em matéria orgânica vegetal, associados à madeira em decomposição ou parasitando outros fungos. Além disso, podem viver endofiticamente sem causar danos aparentes ao hospedeiro e raramente causam doenças em plantas vivas (SRIVASTAVA et al., 2014).

**Figura 3:** Crescimento micelial do fungo identificado como *Trichoderma* em placa de Petri contendo meio batata dextrose ágar (BDA). Imagem obtidas com microscópio de luz (40x).



Fonte: Autores, 2023.

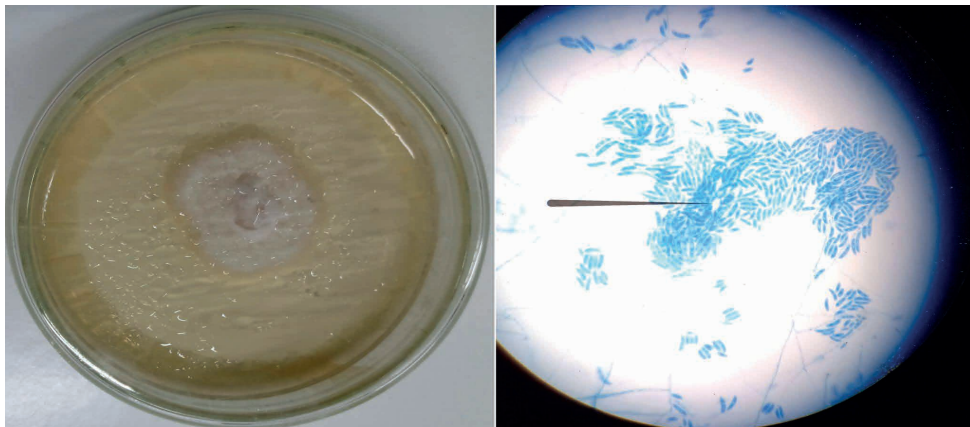
Este gênero demonstra grande importância ecológica e econômica, especialmente para a agricultura, por se tratar de um eficiente antagonista contra diferentes fitopatógenos de diversas plantas como: *Botrytis cinerea*, *Colletotrichum lindemuthianum*, *C. ampelinum*, *Fusarium oxysporum*, *F. graminearum*, *F. semitectum*, *Rhizopus* sp, *R. solani*, *Sclerotium rolfsii* e *Verticillium dahliae*, dentre outros (SHENTU et al, 2014).

Estudos já comprovaram a capacidade de cepas do gênero *Trichoderma* em produzir ácido indol acético, uma importante substância indutora de crescimento vegetal, e solubilizar fósforo, bem como estimular o enraizamento beneficiando diretamente a nutrição das plantas. Além dos efeitos hormonais e nutricionais, atuam no controle biológico de fitopatógenos e na indução de resistência das plantas à ocorrência de doenças (STEFFEN et al., 2021).

### *Fusarium* sp

A maioria das espécies de *Fusarium* sp (figura 4) é composta por fungos de solo com distribuição cosmopolita e são ativos na decomposição de substratos de plantas. Também pode ser encontrado em meio ao tecido foliar vivo, sem causar malefícios ao desenvolvimento da planta (ALMEIDA, 2021).

**Figura 4.** Crescimento micelial do fungo identificado como *Fusarium* sp em meio BDA em placa de Petri. Imagens obtidas com microscópio de luz (40x).



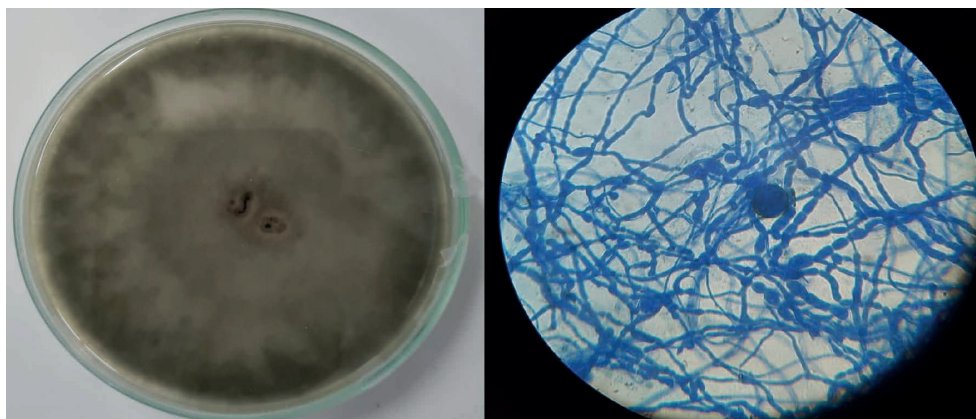
Fonte: Autores, 2023.

Fungos do gênero *Fusarium*, podem ser considerados tanto endofíticos como fitopatogênicos, esta relação depende das condições e possivelmente do tipo fisiológico que o hospeda, no entanto este é importante na proteção vegetal hospedeira, produzindo metabólitos que inibem outros fungos patogênicos (AL-QARALLEH et al., 2021)

#### *Cladophialophora* sp

Espécies de *Cladophialophora* (Figura 5) apresentam colônias restritas, pulverulentas à lanosas, verde-acinzentado a verde-oliváceo. (DE HOOG; GENE; FIGUERAS, 2014).

**Figura 5.** Crescimento micelial de *Cladophialophora* sp em placa de Petri, contendo meio batata dextrose ágar (BDA). Imagem obtida com microscópio de luz (40x).



Fonte: Autores, 2023.

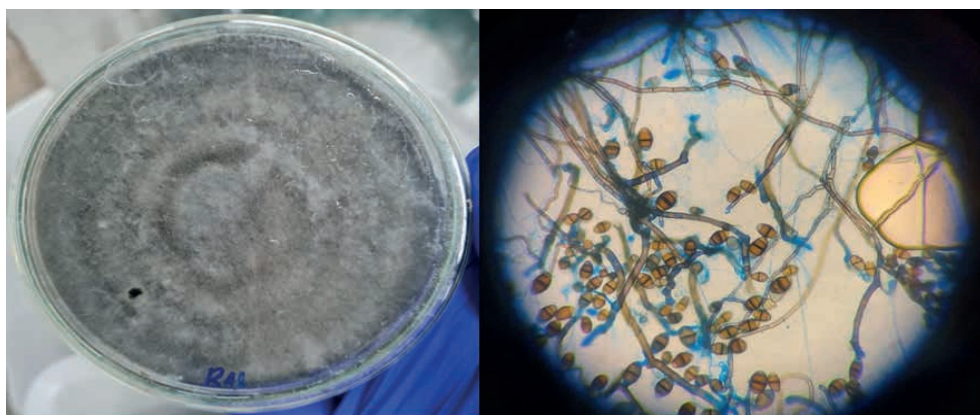
Apesar dos fungos melanizados serem encontrados no ambiente, o isolamento a partir de fontes ambientais é difícil, isolando-se pouca variedade de espécies, pois estes fungos perdem na competitividade de crescimento frente a vários de crescimento rápido, sendo esta uma das razões pelas quais a distribuição destes fungos ainda não é totalmente elucidada (RAMOS, 2020).

No ano de 2006, Marques et al., analisaram amostras de Babaçu, inclusive a casca do coco, e outros diferentes substratos naturais em uma vila do município de Pinheiro, no Maranhão, para verificar a presença de fungos melanizados. *Cladophialophora* sp. foi isolada somente em amostra de madeira do vegetal. Na Amazônia, Alves (2015) isolou o gênero *Cladophialophora* em diferentes substratos, principalmente em espinhos de Jurubeba e Laranjeira.

### *Curvularia* sp

O gênero *Curvularia* (Figura 6) pertence à família Pleosporaceae, na classe dos Ascomycotas, possuindo características filamentosas. O *Curvularia* é bastante associado a doenças em plantas, sendo comumente isolado em vegetais, na forma saprofítica, endofítica ou como parasita. Pesquisas sobre o metabolismo desses fungos revelam uma ampla variedade de subprodutos adquiridos através de processos de isolamento. Antraquinonas, benzofenonas, compostos fenólicos e lactonas são apenas alguns casos de produtos derivados do metabolismo secundário desses fungos (MOURÃO et al., 2017; SOUZA, 2008).

**Figura 6.** Crescimento micelial de *Curvularia* sp em placa de Petri, contendo meio batata dextrose ágar (BDA). Imagem obtida com microscópio de luz (40x).



Fonte: Autores, 2023.



Com base na caracterização morfológica, o fungo isolado de *Curvularia sp* apresentou micélio cotonoso, em meio de cultivo BDA. Quanto às formas do bordo, o isolado foi regular, a pigmentação da cor da colônia, o padrão variou entre cinza e branco, prevalecendo a cor cinza, e o reverso da colônia apresentou coloração escura. A presença de conídios foi observada no isolamento após os 5 a 7 dias de incubação.

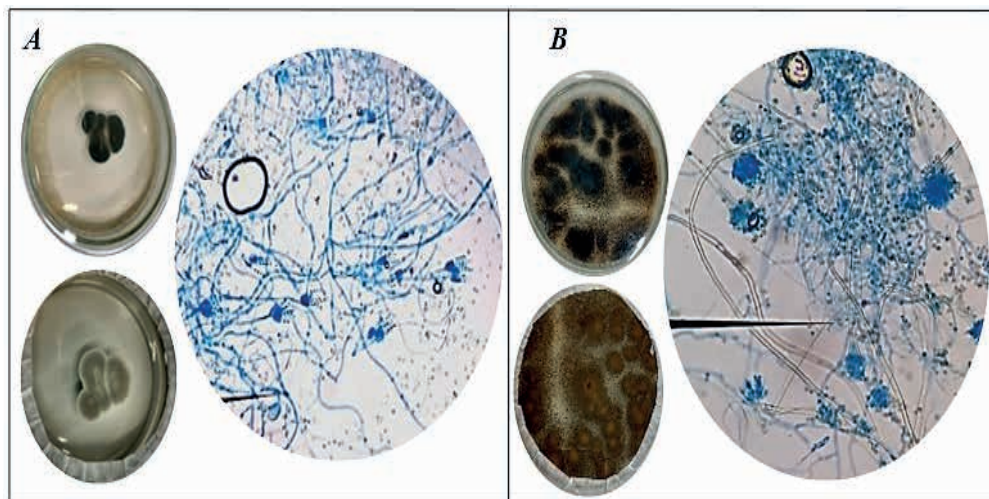
De acordo com Gomes et al. (2021), o extrato de *S. aromaticum* teve uma ação de inibição em maior escala sobre o fungo *Curvularia sp*. Essa inibição deu-se devido a planta em estudo possuir compostos fenólicos, como exemplo o eugenol que possui características antimicrobiana, entre outros.

#### *Penicillium oxalicum* e *Aspergillus sp*.

Embora o gênero *Penicillium* (Figura 7) seja alvo de amplo estudo, a identificação desse fungo geralmente se baseia em características tanto micro e macro morfológicas. No entanto, a identificação genética é de grande importância devido à existência de duas espécies filogenéticas irmãs de *Penicillium oxalicum*, que foram recentemente descritas como *Penicillium diatomitis* sp. nov. e *Penicillium soosanum* sp. nov. Ambas as espécies podem ser diferenciadas de *P. oxalicum* com base em dados moleculares, características morfológicas e perfis de extrólitos. *Penicillium diatomitis*, apesar de sua semelhança na morfologia macro e micro morfológica com *P. oxalicum*, pode ser distinguido por sua capacidade de produzir ácidos orgânicos (KUBÁTOVÁ et al., 2019).

O gênero *Aspergillus* (Figura 7) foi identificado há quase 300 anos por Pier Antônio Micheli, um botânico, e continua a ser um dos gêneros mais estudados no reino Fungi. Até o momento, a Comissão Internacional de *Penicillium* e *Aspergillus* reconheceu aproximadamente 339 espécies pertencentes a este gênero. Os fungos do gênero *Aspergillus* são do tipo filamentosos e fazem parte da classe Eurotiomycetes. Eles formam colônias com uma variedade de colorações, incluindo tons de verde, amarelo, cinza, preto, branco e marrom, o que auxilia na diferenciação das seções do gênero (MATOS, et al., 2023).

**Figura 7:** Crescimento micelial de *Penicillium oxalicum* e *Aspergillus* sp em placa de Petri, contendo meio batata dextrose ágar (BDA). Imagens obtidas com microscópio de luz (40x).



Fonte: Autores, 2023.

## CONSIDERAÇÕES FINAIS

O presente estudo teve início com a investigação de fungos endofíticos associados à planta *Dizygostemon riparius*, que foi recentemente catalogada por um grupo de pesquisadores do Instituto Federal de Educação Ciência e Tecnologia do Maranhão. No decorrer do estudo, uma micoteca foi estabelecida, contendo 53 isolados fúngicos, dos quais quatro fungos foram identificados a nível genérico: *Trichoderma*, *Fusarium*, *Cladophialophora* e *Curvularia*.

Os resultados deste estudo revelaram uma notável diversidade de fungos endofíticos associados à espécie vegetal *D. riparius*. Esta diversidade oferece um grande potencial a ser explorado, especialmente considerando que muitos desses fungos endofíticos ainda não foram relatados na literatura, tanto em relação ao gênero quanto à espécie da planta. Alguns desses fungos, como *Penicillium oxalicum* e *Aspergillus* sp., estão sendo investigados quanto à produção de metabólitos secundários, o que pode trazer benefícios significativos à sociedade, como a busca por metabólitos secundários com ampla gama de atividade biológica, capazes de resolver problemas da sociedade contemporânea.

Por fim, as associações simbióticas entre fungos endofíticos e plantas, que quase sempre são específicas, têm revelado uma intrigante intimidade no nível bioquímico micromolecular. A habilidade demonstrada *in vitro* pelos organismos associados em produzir metabólitos secundários, algumas vezes idênticos aos produzidos pela planta hospedeira e vice-versa, tem chamado a atenção de diversos pesquisadores e portanto, acredita-se no potencial biotecnológico desses fungos endofíticos, e espera-se que estudos com microrganismos abram caminhos para novas pesquisas e perspectivas futuras na área de produtos naturais.



## REFERÊNCIAS

- ALMEIDA, A. S. F.; CORRÊA, A.; BENTES, J. L. S.. Synthesis of silver nanoparticles (AgNPs) by *Fusarium concolor* and inhibition of plant pathogens. **Summa Phytopathologica**, v. 47, p. 9-15, 2021.
- AL-QARALLEH, O. S.; AL-ZEREINI, W. A.; AL-MUSTAFA, A. H. Antibacterial, antioxidant and neuroprotective activities of crude extract from the endophytic fungus *Fusarium* sp. isolate OQ-Fus-2-F from *Euphorbia* sp. plant. **Journal of Pharmacy & Pharmacognosy Research**, v. 9, n. 6, p. 755-765, 2021.
- BRANDÃO, C. M. Óleo essencial de *Dizyogostemon* sp. (Plantaginaceae): composição química e investigação larvívica contra *Aedes*. 2018. **Dissertação** (Mestrado em Química) - Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Maranhão, São Luís, 2018.
- CORREA, A. G. Z.; DÍAZ, S. G.; CALIX, E. P. Taxonomía, distribución geográfica y ecológica del género *Penstemon* (Plantaginaceae) en la Faja Volcánica Transmexicana, México. **Acta botánica mexicana**, n. 126, 2019.
- GOMES, F. G.; BARBOSA, G. S.; BIANCALANA, A. Avaliação do potencial antifúngico de extratos vegetais sobre fungos patógenos. **Biota Amazônia**, 2021.
- KUBÁTOVÁ, A., HUJSLOVÁ, M., FRISVAD, JC et al. Revisão taxonômica das espécies de importância biotecnológica *Penicillium oxalicum* com a descrição de duas novas espécies de solos ácidos e salinos. **Mycol Progress** 18, 215-228 (2019). DOI: <https://doi.org/10.1007/s11557-018-1420-7>
- KUSARI, S.; JÁN, K.; ČELLÁROVÁ E.; SPITELLER M. Survival-strategies of endophytic *Fusarium solani* against indigenous camptothecin biosynthesis. **Fungal Ecol**, v. 4, p.219–23, 2011.
- LACAZ, C.S., PORTO, E., MARTINS, J.E.C.M., HEIS-VACCARI, E.M. & MELO, N.T. 2002. **Tratado de micologia médica**. 9º ed, Sarvier, São Paulo.
- MATOS, J. F. et al. Isolamento, identificação e possível ação deteriógena de fungos no Chafariz da Glória, Ouro Preto, Minas Gerais, Brasil. **Revista de Arqueologia**, v. 36, n. 2, p. 140-151, 2023.
- MOURÃO, DALMARCIA DE SOUZA CARLOS et al. Identificação morfológica e molecular de *Curvularia* sp. agente causal da mancha foliar do milho. **Revista Brasileira de Milho e Sorgo**, v. 16, n. 1, p. 1-12, 2017.
- REFLORA. **Plantaginaceae in Flora do Brasil 2020 em construção**. Jardim Botânico do Rio de Janeiro. Disponível em: <http://servicos.jbrj.gov.br/flora/search/Plantaginaceae>. Acesso em: nov. 2022.
- SCATIGNA, A. V.; BRANDÃO, C. M.; COLLERA, G. D. et al. *Dizyogostemon riparius* ( *Plantaginaceae* , *Gratioleae* ), uma nova espécie do Maranhão, nordeste do Brasil. **Willdenowia**, v. 49, p. 177–186, 2019.
- SCATIGNA, A.V.; MOTA, N. F. O. Flora of the cangas of Serra dos Carajás, Pará, Brazil: Plantaginaceae. **Rodriguésia**. v.68, n.3 (Especial), p.1077-1083, 2017.
- SHIRLING, EB T.; GOTTLIEB, D. Methods for characterization of *Streptomyces* species1. **International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology**, v. 16, n. 3, p. 313-340, 1966.
- SILVEIRA, F. F. **Flora Campestre, 2020**. Laboratório de Estudos em Vegetação Campestre - UFRGS. Disponível em: <https://www.ufrgs.br/floracampestre/familia-plantaginaceae/>. Acesso em: 28/7/2023.

SOUZA, D. D. Biodroxilação de substratos orgânicos utilizando o fungo endofítico *Curvularia* sp. 2008. 72 f. **Dissertação** (mestrado) - Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química., 2008. Disponível em: <<http://hdl.handle.net/11449/97990>>.

SOUZA, P. R. de et al. Desenvolvimento nos métodos de glicosilação: uma chave para acessar suas aplicações na síntese de moléculas bioativas. **Química Nova**, v. 44, p. 432-459, 2021.

SOUZA, V. C.; GIULIETTI, A. M. Levantamento das espécies de Scrophulariaceae sensu lato nativas do Brasil. **Pesquisas, Botânica**, v. 60, p. 7-288, 2009.

STEFFEN, G. P. K. et al. Incremento da produtividade de milho pela inoculação de *Trichoderma Harzianum*. **Brazilian Journal of Development**, v. 7, n. 1, p. 4455-4468, 2021.

# SENSORES ELETROQUÍMICOS A BASE DE GRAFENO PARA QUANTIFICAÇÃO DE RUTINA: UMA REVISÃO DE LITERATURA

*Data de aceite: 02/06/2024*

### **Gustavo Carvalho Diniz**

Programa de Pós-graduação em Química  
(PPGQ)  
Departamento de Química, IFMA  
São Luís – MA  
<http://lattes.cnpq.br/1435588370309453>.

### **Natilene Mesquita Brito**

Programa de Pós-graduação em Química  
(PPGQ)  
Departamento de Química, IFMA  
São Luís – MA  
<http://lattes.cnpq.br/5662692111796966>.

### **Kiany Sirley Brandao Cavalcante**

Programa de Pós-graduação em Química  
(PPGQ)  
Departamento de Química, IFMA  
São Luís – MA  
<http://lattes.cnpq.br/3810732989135120>.

### **Luiza Maria Ferreira Dantas**

Departamento de Química, UMFA  
Campus Bacanga, São Luís - MA  
<http://lattes.cnpq.br/1438747270853184>.

**RESUMO:** A rutina é um importante bioativo, que pode ser encontrado em diversas plantas, frutos, vegetais e legumes. Ela apresenta importante ação medicamentosa, atuando como antioxidante, anticancerígena,

antidiabética e outros. A sua quantificação usando sensores eletroquímicos a base de grafeno se destaca na literatura. O grafeno pode ser agregado na síntese de polímeros impressos molecularmente (MIPs) e aos pontos quânticos de grafeno/óxido de grafeno (GQDs), e pode ser modificado por meio de dopagem ou ser repartido em grafeno (*quantum dots*). São materiais que quantificação da rutina apresentam alta sensibilidade, seletividade, simplicidade, biocompatibilidade, reprodutibilidade, ampla linearidade e baixos limites de detecção. O objetivo dessa revisão é avaliar a evolução dos materiais a base de grafeno utilizados em sensores para rutina, sua eficiência analítica e atividade electrocatalítica nos últimos 5 anos.

**PALAVRAS-CHAVE:** rutina, métodos eletroanalíticas, grafeno, quantificação.

### GRAPHENE-BASED ELECTROCHEMICAL SENSORS FOR RUTIN QUANTIFICATION: A LITERATURE REVIEW

**ABSTRACT:** Rutin is an important bioactive compound found in plants, fruits, vegetables, and legumes. It has an important medicinal action, acting as an antioxidant, anticancer,

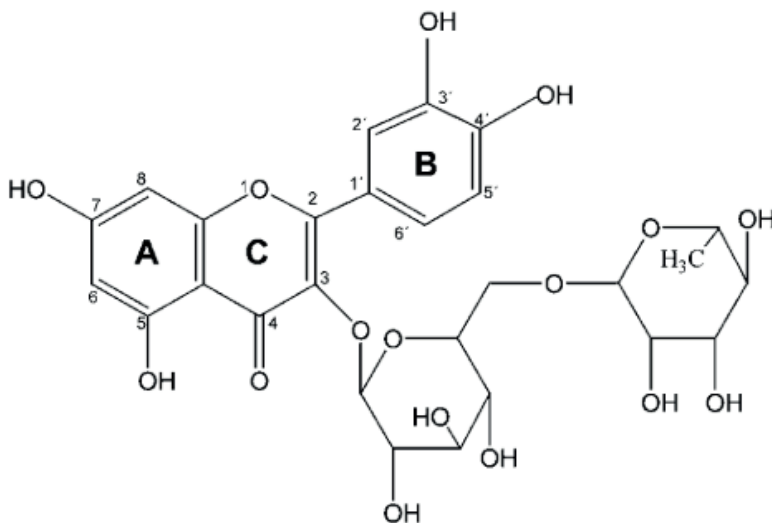
antidiabetic and others. Its quantification using graphene-based electrochemical sensors has been reported previously. Graphene can be added in the synthesis of molecularly imprinted polymers (MIPs) and graphene/graphene oxide quantum dots (GQDs), and can be modified by doping or broken down into graphene (quantum dots). These materials quantify rutin with high sensitivity, selectivity, simplicity, biocompatibility, reproducibility, broad linearity, and low detection limits. The aim of this review is to evaluate the evolution of graphene-based materials used in rutin sensors, their analytical efficiency, and their electrocatalytic activity over the last five years.

**KEYWORDS:** rutin, electroanalytical methods, graphene, quantification.

## 1. INTRODUÇÃO

A rutina, conhecida como vitamina P, pertencente a classe dos flavonoides e a subclasse dos flavonóis, tem sua descoberta datada do século XIX, onde foi encontrada na composição do trigo sarraceno (GANESHPURKAR; SALUJA, 2017; IMANI et al., 2021). A sua estrutura molecular corresponde a 3',4',5,7-tetrahidroxiflavona-3b-d-rutinosídeo, como mostrada na Figura 1. A rutina é uma molécula lipofílica, solúvel em solventes orgânicos, como metanol e etanol. Devido à sua baixa solubilidade em água, possui baixa estabilidade e biodisponibilidade (NEGAHDARI et al., 2021; YANG; GUO; YUAN, 2008).

Figura 1 – Molécula de rutina



Fonte: GHICA; BRETT (2005)

É um importante componente nutricional. Está presente nos alimentos como frutas, vegetais, legumes e hortaliças (RASO et al., 2009). Atua na oxidação de espécies oxidantes, como radicais superóxido, hidroxilas e peróxidos proporcionando uma ação antioxidante.

Além disso, apresenta atividades fisiológicas, como anti-inflamatória, anticancerígenos, antitumoral e antibacteriana. (GHICA; BRETT, 2005)

Na medicina, estudos sobre o sistema nervoso central relacionam a rutina com efeitos neuro protetor da isquemia cerebral (SUN et al., 2021) e antidepressivo, aumentando a disponibilidade de serotonina e noradrenalina na fenda simpática (FOUDAH et al., 2022). RANA et al. (2023), relacionam a administração de rutina a recuperação da função sensorio-motora após o AVC, por meio da redução da neuro degeneração em lesões corticais periféricas. A coadministração de rutina junto ao lítio demonstrou ser um tratamento viável para lesões oriundas do AVC e possíveis complicações neurológicas. VALDES et al. (2023), apontam o efeito antidiabético, em testes realizados com ratos diabéticos foi administrado rutina, que causou diminuição da glicose plasmática, aumento dos níveis de insulina e restituição do conteúdo de glicogênio e enzimas glicolíticas.

A quantificação da rutina pode ser realizada por diversos métodos. As técnicas analíticas mais utilizadas são espectrofotometria UV-Vis (JACOBS et al., 2023), cromatografia líquida de alta eficiência (SHAMIM et al., 2023), eletroforese de zona capilar (HEMWECH et al., 2023), quimiluminescência (PAMUNUWA; ATAPATTU, 2023). A maioria desses métodos apresentam vantagens como alta sensibilidade, boa estabilidade e ampla faixa dinâmica (LIU; WEI; WANG, 2011a; YAN et al., 2016a), contudo, são operações complexas com alto custo, utilizam solventes orgânicos tóxicos e requer tempo elevado de análise.

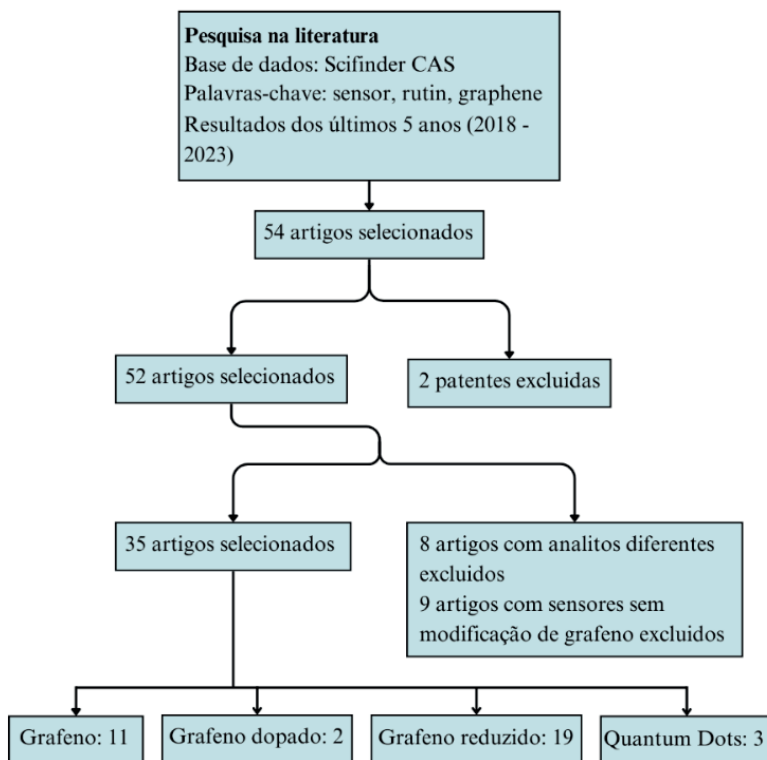
As técnicas eletroquímicas, emergindo como alternativas inovadoras aos métodos convencionais, oferecem simplicidade operacional, rapidez e equipamentos de baixo custo, segundo Liu, Wei e Wang (2011a). Ghica e Brett (2005) destacaram a viabilidade de desenvolver métodos eletroquímicos para uso rotineiro, empregando técnicas como voltametria cíclica (VC), voltametria de pulso diferencial (VPD) e voltametria de onda quadrada (VOQ). Esses métodos eletroquímicos são fundamentais para a criação de sensores cada vez mais seletivos e sensíveis. Em particular, o eletrodo de carbono vítreo (Glass Carbon Electrode - GCE), quimicamente modificados com nanomateriais, têm sido amplamente utilizados na detecção de flavonoides, especialmente a rutina. O avanço das nanotecnologias tem impulsionado significativamente o desenvolvimento de sensores ultrasensíveis para a investigação da rutina (YAN et al., 2016a).

O grafeno é a forma cristalina do carbono mais utilizada para o desenvolvimento de sensores eletroquímicos. A sua estrutura bidimensional em rede cristalina favo-de-mel, com os átomos de carbono ligados pela hibridização  $sp^2$ , garantem aos materiais a base de grafeno grande área superficial, condutividade elevada, baixa resistência e alta mobilidade de elétrons. A forte interação de empilhamento  $\pi$ - $\pi$  entre as folhas de grafeno, em função das interações de van der Waals, pode resultar em um híbrido estável com muitas características específicas, incluindo maior condutividade, maior área específica e excelentes propriedades catalíticas (YAN et al., 2016b). A síntese de vários tipos de materiais que utilizam o grafeno em sua composição, tem se tornado alvo de pesquisas, principalmente a sua funcionalização e dopagem (LIU; WEI; WANG, 2011).

O grafeno pode ser sintetizado em forma de grafeno oxidado (GO - *graphene oxide*), porém pode-se obter outros tipos. O mais comum é o grafeno reduzido (rGO - *reduced graphene oxide*) obtido pela redução térmica de óxido de grafeno, lhe confere características únicas. O grafeno dopado passa por um processo de inversão de heteroátomos na estrutura do grafeno, o que afeta as ligações químicas e a condutividade. O grafeno *quantum dots* (GQDs) são pequenas porções da estrutura do grafeno que fornecem alta área superficial específica (TARCAN et al., 2020).

O objetivo dessa revisão de literatura é avaliar a evolução dos materiais a base de grafeno utilizados como sensores para o monitoramento de rotina, com base em sua eficiência analítica e eletrocatalítica. A análise dos artigos seguiu a metodologia PRISMA, segundo LIBERATI et al. (2009), para refinamento dos dados, (Figura 1). Foram selecionados artigos de periódicos publicados na plataforma *Scifinder CAS*, utilizando as palavras-chave *sensor*, *rutin* e *graphene* empregando a operação lógica “AND”, nos últimos 5 anos (2018 -2023). No total, foram obtidos na base de dados 54 resultados, sendo 52 artigos científicos. Foram selecionados 35 artigos que se enquadravam no escopo deste artigo de revisão.

Figura 1 – Diagrama de fluxo de seleção dos artigos.



Fonte: Próprio autor

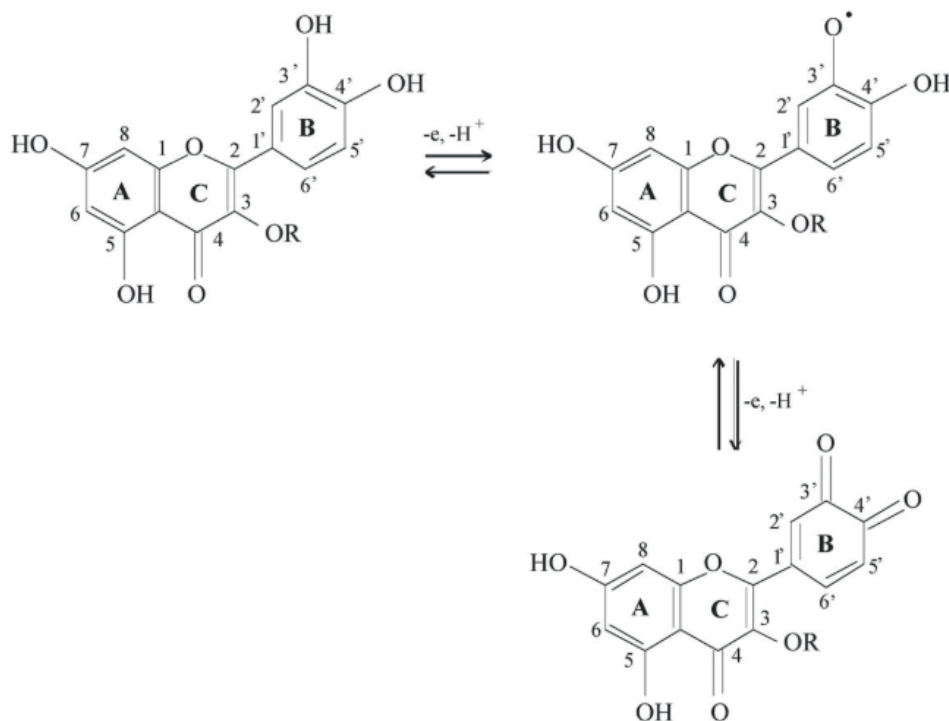
Dentre os 35 artigos que abordam o grafeno como sensores eletroquímicos para quantificação da rutina, 53% exploram o grafeno reduzido, 31% o grafeno oxidado, 8% o grafeno dopado e 8% do *quantum Dots*. Os tópicos do artigo seguiram essa classificação.

## 2. DETECÇÃO ELETROQUÍMICA DA RUTINA

A rutina é uma molécula eletroativa (GHICA; BRETT, 2005), o que permite a sua quantificação por métodos eletroquímicos. Os voltamogramas cíclicos da rutina apresentam 2 picos de oxidação e 1 de redução, indicando apenas um processo reversível, como mostrado na figura 2.

Segundo MEDVIDOVIĆ-KOSANOVIĆ et al. (2010), o mecanismo de oxirredução da rutina está relacionado a seus radicais hidroxilas. O primeiro pico corresponde à oxidação do substituinte 3',4'-di-hidroxi no anel B da rutina e inclui a transferência de dois elétrons e prótons. Na segunda oxidação de um elétron, a molécula é protonada e depois desidratada para produzir o produto 3',4'-diquinona<sub>5,7</sub>. O segundo pico está relacionado a oxidação dos radicais hidroxila do anel A da rutina, é um processo de oxidação irreversível.

Figura 2 – mecanismo de reação rutina pedir autorização



Fonte: MEDVIDOVIĆ-KOSANOVIĆ et al. (2010)

Todos os processos oxidativos da rutina podem ser controlados pelo pH do meio. GHICA e BRETT (2005) demonstraram experimentalmente a interação da rutina com a concentração de íons  $H^+$ . Utilizando o eletrodo de carbono vítreo, os testes em pH ácido mostraram que o pico de oxidação 2 é mais visível. Em pH básico é apresentado um efeito catalítico, onde os picos se aproximam mais de 0V e o segundo pico se torna menos visível. Além disso, a rutina apresentou forte adsorção no eletrodo de trabalho, esse processo pode ser observado por 2º ou 3º voltametria de pulso diferencial (VPD), onde foi observado queda nas correntes de pico.

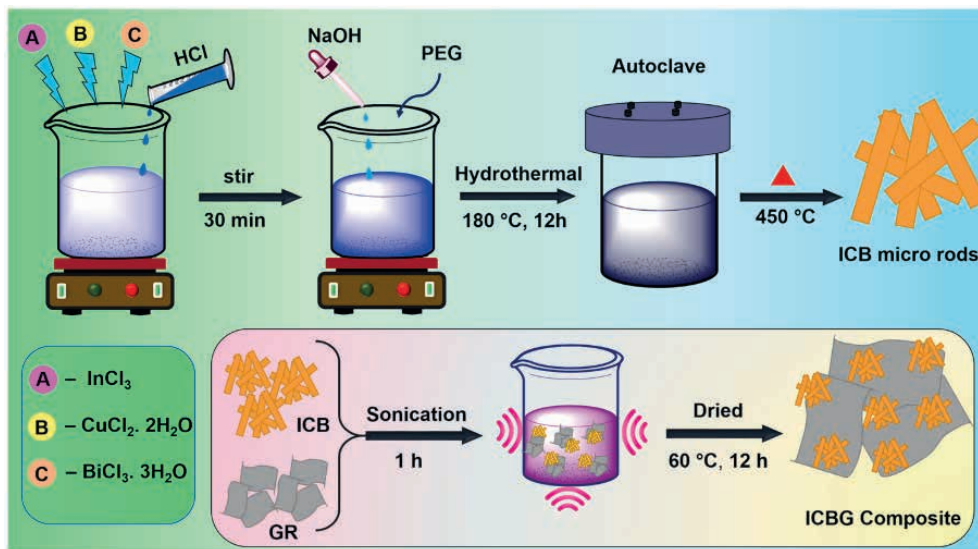
### 3. GRAFENO

O grafeno, formado por uma única camada atômica de carbono, destaca-se por suas excepcionais propriedades eletrônicas, tornando-o um material de interesse na eletroquímica. Seu comportamento eletroquímico é influenciado por fatores como a localização dos sítios ativos, a densidade de defeitos e o material do eletrodo subjacente. O grafeno é produzido por métodos variados, como esfoliação mecânica (método da fita adesiva), útil em estudos fundamentais, mas limitado em escalabilidade; esfoliação química, que emprega surfactantes e ultrassonização para produzir grafeno monocamada de forma econômica, mas com variação na qualidade; síntese em fase gasosa sem substrato, que produz folhas limpas de grafeno através da evaporação de etanol, ideal para produção em larga escala (BROWNSON; KAMPOURIS; BANKS, 2012).

O nanocompósito de grafeno encapsulado com bismutato de cobre dopado com índio foi sintetizado usando um método simples de síntese hidrotérmica, figura 3. O material ICBG sintetizado foi caracterizado usando técnicas de DRX, Raman, FESEM, HR-MET e XPS. Os eletrodos modificados, preparados por fundição direta do nanocompósito em eletrodos de carbono impressos em tela, mostraram maior atividade eletroquímica para a rutina. O limite de detecção e o limite de quantificação (LOQ) para usando o eletrodo modificado ICBG são calculados em  $0,011 \mu M$  e  $0,034 \mu M$ , com faixa de trabalho de  $0,08 - 52 \mu M$  respectivamente. O sensor eletroquímico fabricado usando o nanocompósito foi sensível para rutina em níveis de traços. A aplicação para a análise da concentração de rutina foi realizada em amostras de suco de laranja e uva usando o método de adição padrão (KALEESWARRAN et al., 2022).



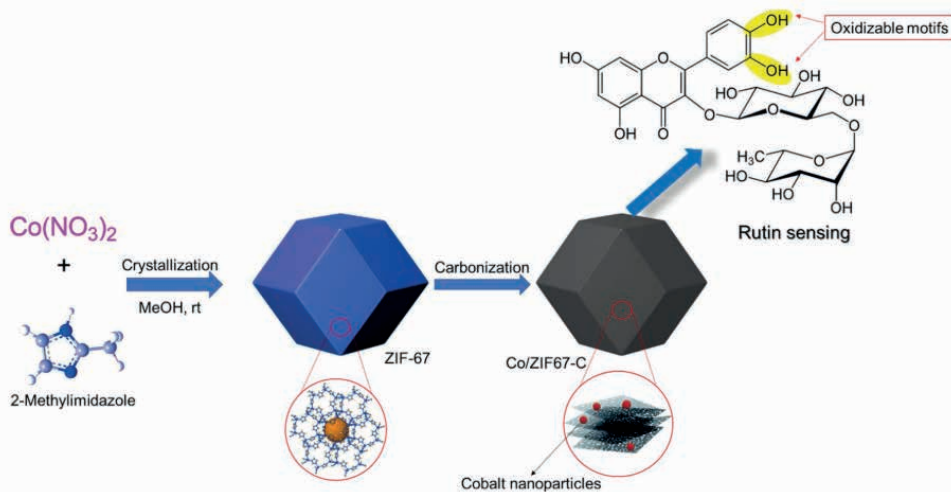
Figura 3 – Síntese hidrotérmica do bismutato de cobre com índio



Fonte: KALEESWARRAN et al. (2022).

A detecção ultrasensível de rutina foi realizada por ŞENOCAK et al. (2020) com o sensor Co/Zif-C/GCE, que exibiu sensibilidade de aproximadamente 2,5, 1,5, 22,6 e 125,0 vezes maior do que outras nanoestruturas de carbono, como Co/Zif-C, SWCNT/GCE, rGO/GCE e GCE puro, respectivamente. A síntese do CoZif-C (Figura 4) foi realizada em água e ultrassônicas por 15 min a  $25\text{ }^\circ\text{C}$ . 10 mL das suspensões de Cozif-C foram distribuídos na superfície do GCE e secos no forno a  $40\text{ }^\circ\text{C}$  por uma hora. A faixa linear do sensor de rutina com Co/Zif-C/GCE foi de 0,1-30  $\mu\text{M}$ , com LOQ e LOD de 0,073  $\mu\text{M}$ , e 0,022  $\mu\text{M}$ , respectivamente. A Seletividade do sensor foi alta para a rutina na presença de outros íons interferentes, biomoléculas e antioxidantes. A técnica eletroquímica foi validada pela comparação dos resultados com a análise por HPLC, que confirmou a confiabilidade, eficiência e precisão do sensor desenvolvido.

Figura 4 – Síntese do Co/Zif-C.



Fonte: ŞENOCAK et al. (2020).

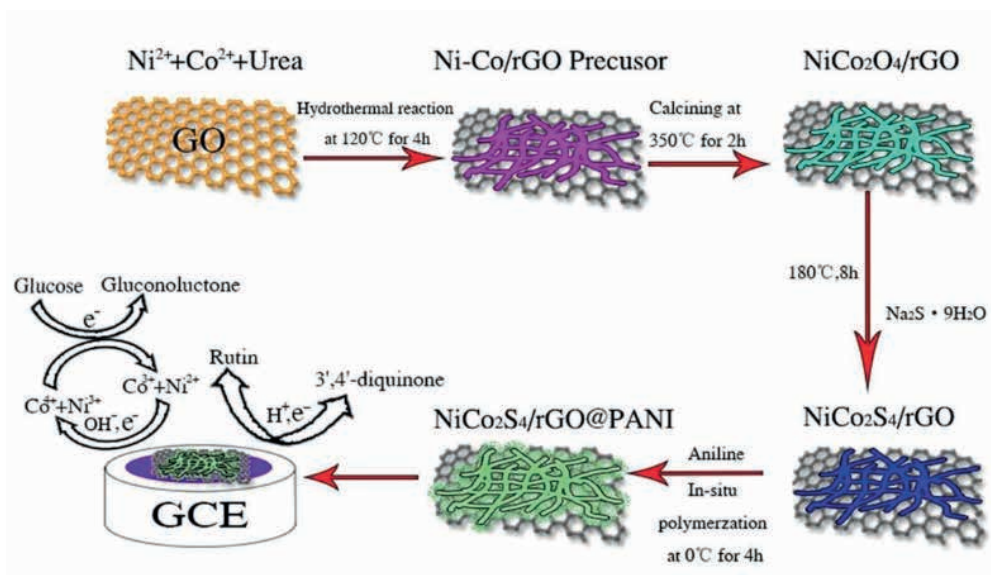
O sensor eletroquímico baseado no composto de nanopartículas de grafeno-ouro (GR-AuNPs) e polímeros impressos molecularmente (MIPs), segundo GUO et al. (2020) mostrou uma faixa de trabalho de 0,04 a 60,0  $\mu\text{M}$  para rutina com um LOD de 0,014  $\mu\text{M}$ . O sensor exibiu boa capacidade anti-interferência, estabilidade a longo prazo e reprodutibilidade aceitável. Utilizado com sucesso para analisar a rutina em comprimidos medicinais com boa precisão e recuperação, demonstrando sua aplicabilidade prática. O eletrodo modificado mostrou melhor desempenho eletroquímico devido aos efeitos sinérgicos de GR-AuNPs e MIPs. A caracterização do compósito revelou a formação de filmes impressos mais ásperos na superfície do eletrodo, o que melhorou a eficiência de religação e a seletividade de resposta. O tempo de redução eletroquímica de 600 s foi considerado ideal para a síntese de GR-AuNPs com tamanho de partícula e cobertura desejáveis na superfície do eletrodo.

#### 4. GRAFENO REDUZIDO

O óxido de grafeno pode ser transformado em óxido de grafeno reduzido (rGO) por meio de tratamentos de esfoliação redutora, o que resulta em um material com propriedades intermediárias entre o grafeno e o GO. O rGO pode ser facilmente preparado usando métodos químicos (OLIVEIRA, 2023), eletroquímicos (TOH et al., 2014), de microondas (JAKHAR; YAP; JOSHI, 2020) e de redução térmica (DEY et al., 2012). A qualidade e as propriedades do rGO podem variar dependendo do processo de redução usado. O rGO exibe boas propriedades de absorção em todo o espectro e pode ser disperso em vários solventes, embora tenda a se agregar durante o processo de redução (TARCAN et al., 2020).

O compósito  $\text{NiCO}_2\text{S}_4/\text{rGO}@\text{PANI}$  foi sintetizado por WANG et al. (2018a), usando um tratamento hidrotérmico em duas etapas e calcinação, juntamente com o processo de polimerização *in situ*, figura 5. O método desenvolvido para quantificação de rutina por VPD, apresentou alta seletividade, boa reprodutibilidade e estabilidade a longo prazo com LOD  $0,007 \mu\text{M}$  e faixa de trabalho de  $0,01\text{-}200 \mu\text{M}$ . Gradualmente o eletrodo se tornou mais irreversível com o aumento da taxa de varredura. O composto  $\text{NiCO}_2\text{S}_4/\text{rGO}@\text{PANI}$  demonstrou seletividade e reprodutibilidade significativas, tornando-o viável para aplicação em bebidas e fármacos.

Figura 5 – Esquema de síntese do  $\text{NiCO}_2\text{S}_4/\text{rGO}@\text{PANI}$



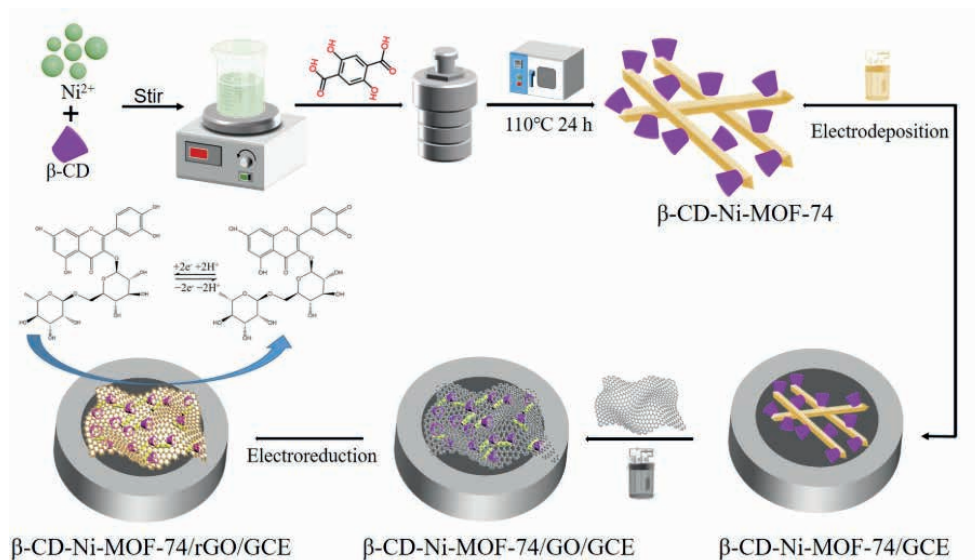
Fonte: WANG et al. (2018a).

A quantificação eletroquímica do antioxidante rutina utilizando nanocompósitos de magnetita @rGO dopados com Ce-Cr foi realizada por AUTOR (ANO). O mecanismo de interação entre os nanocompósitos de magnetita @rGO dopados com Ce-Cr e a rutina envolve a interação entre o grupo -OH da rutina e o ácido bórico na solução tampão, levando à geração de sinais eletroquímicos. A presença de íons metálicos  $\text{Ce}^{+4}$  e  $\text{Cr}^{+3}$  integrados com rGO nos nanocompósitos de magnetita @rGO dopados com Fe-Cr-Ce contribuiu para um impacto sinérgico e melhoria da atividade eletroquímica do sensor. O método foi desenvolvido utilizando a voltametria de decaagem de VPD e apresentou LOD  $0,052 \mu\text{M}$  e Faixa de trabalho de  $0,075\text{-}12 \mu\text{M}$ , além de, boa reprodutibilidade com um desvio padrão relativo de 5,23 em eletrólito BR de  $0,1 \text{ mM}$  (ŞENOCAK et al., 2022).

O método eletroquímico ultrasensível para detecção de rutina com  $\beta$ -Ciclodextrina-Ni-MOF-74/rGO, sintetizado por ZHANG et al. (2023) via hidrotérmico, seguindo a figura 6. Apresentou LOD de  $0,00068 \mu\text{M}$  e faixa linear de  $0,06\text{-}1 \mu\text{M}$ . Boa precisão,

estabilidade e valores satisfatórios e taxas de recuperação na quantificação de amostras reais. O comportamento eletroquímico da rutina na superfície do  $\beta$ -CD-Ni-MOF-74/rGO foi estudado usando VC e VPD. Os resultados mostraram uma estreita correlação entre o pH e o potencial de pico de oxidação, indicando um processo de “isoeletrón-isopróton”.

Figura 6 – Esquema de fabricação do eletrodo  $\beta$ -CD-Ni-MOF-74/rGO

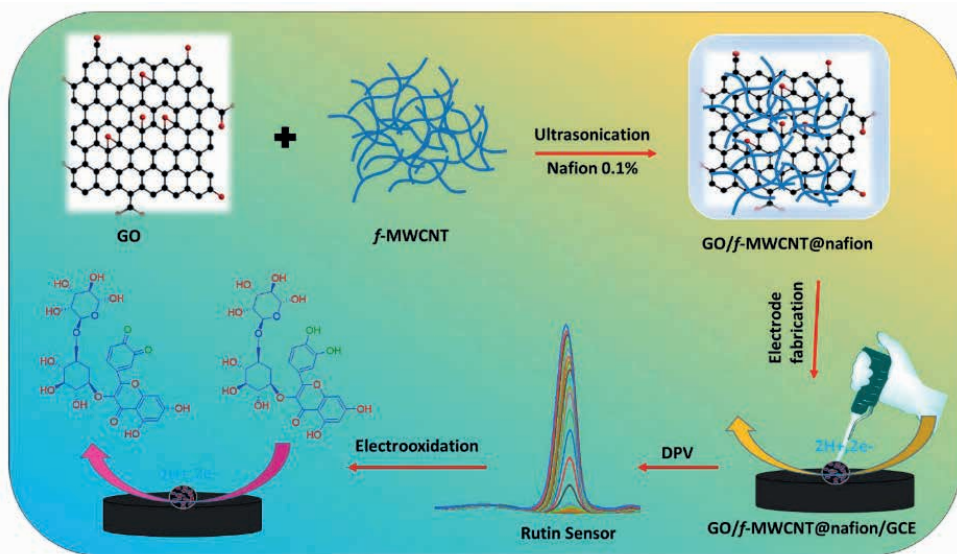


Fonte: ZHANG et al. (2023).

O material  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ -rGO foi sintetizado por ASKARI, SALARIZADEH e ASKARI (2021), pelo método hidrotérmico, e utilizado como modificador em eletrodos para desenvolvimento de métodos eletroanalíticos para quantificação de rutina, utilizando VPD. Foi possível detectar a rutina em uma ampla faixa de concentrações 0,1-100  $\mu\text{M}$ . A taxa de estabilidade do sensor proposto após 100 testes de VPD foi de cerca de 95%. Isso se deve ao efeito sinérgico entre óxido de grafeno reduzido (rGO) e nanopartículas de  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  contribui para a boa sensibilidade e desempenho do sensor na detecção de rutina. O sensor demonstrou um processo controlado por difusão para a rutina.

PRAVEEN KUMAR et al. (2019) desenvolveu um eletrodo de carbono vítreo modificado com nanocompósitos de óxido de grafeno com nanotubos de carbono de paredes múltiplas funcionalizadas (F-MWCNTs), figura 7. O GO/f-MWCNTs@nafion mostrou atividade electrocatalítica substancial, devido aumento linear na corrente com o aumento da concentração de rutina. A resposta voltamétrica foi verificada em uma faixa de concentração de 0,02 a 39,69  $\mu\text{M}$  e um limite de detecção de 0,000004  $\mu\text{M}$ . O eletrodo modificado exibiu excelente estabilidade, repetibilidade e sensibilidade. A electrooxidação da rutina no eletrodo modificado foi considerada uma técnica de superfície controlada.

Figura 7 – Esquema de fabricação do GO/f-MWCNTs@nafion



Fonte: PRAVEEN KUMAR et al. (2019).

GOMES DOS SANTOS NETO et al. (2023) desenvolveu um nanocompósito de óxido de tungstênio ( $WO_3$ ) e óxido de grafeno reduzido (rGO), utilizado na detecção de rutina por meio da VOQ. A técnica VOQ apresentou uma melhoria de 2,6 vezes no valor de corrente de pico em comparação com o VPD, indicando a amplificação do sinal resultante para reações redox reversíveis. As correntes de pico anódico e catódico aumentaram linearmente com o aumento da taxa de varredura, indicando um processo eletroquímico controlado por adsorção. O LOD  $0,009 \mu\text{M}$  e a faixa de trabalho  $183000 - 2,849 \mu\text{M}$ . A seletividade e repetibilidade na presença de  $1,75 \mu\text{M}$  de rutina.

## 5. GRAFENO QUANTUM DOTS

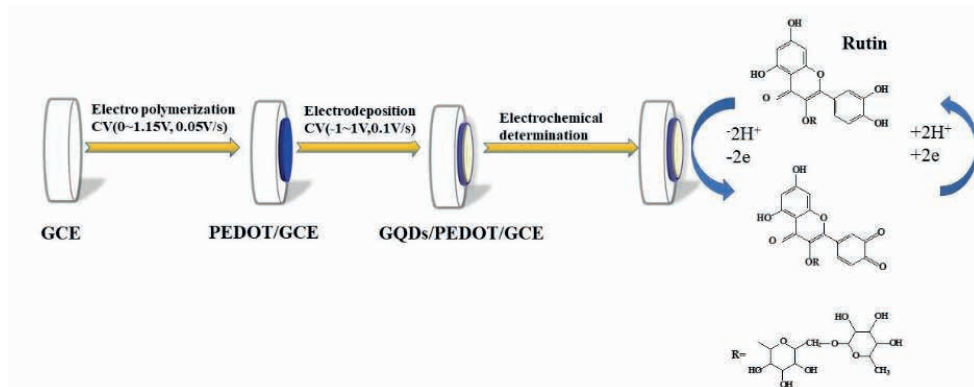
Grafeno Quantum dots (GQDs) foi estudado como nanomaterial à base de carbono para aplicações de biossensor eletroquímico. Eles oferecem várias vantagens, como baixa toxicidade, alta solubilidade, excelentes propriedades eletrônicas, inércia química, grande área de superfície específica e biocompatibilidade. GQDs pode ser usado como marcador de sinal ou modificador de superfície de eletrodo em estratégias de biossensor eletroquímico. Esse nanomaterial tem sido usado para a imobilização de biorreceptores e para a eletrocatalise de compostos relevantes. (CAMPUZANO; YÁÑEZ-SEDEÑO; PINGARRÓN, 2019).

LIU et al. (2023) desenvolveram um eletrodo de pasta de carbono modificado com líquido iônico de nano dots de grafeno (GQDSNano-CILE). Apresentou limite de detecção de  $0,002 \text{ M}$  e faixa de trabalho de  $0,005 - 10 \text{ M}$ , em testes realizados em triplicata para o

método eletroquímico VPD. As medidas de rotina exibiram desvio padrão relativo próximo de 3,23 para a concentração de 10 mM. Em amostras reais, de urina e comprimidos de rutina, foi obtido a taxa de recuperação de 95,2% e 1001,4%.

Um novo método para detecção de rutina foi desenvolvido por MENG et al. (2019), utilizando eletrodo de carbono vítreo modificado com filmes de bicamada de pontos quânticos de grafeno (GQDs) e poli (3,4-etilenodioxitiofeno) (PEDOT) por meio da eletrodeposição, figura 8. O material obtido foi avaliado por microscopia eletrônica de transmissão (TEM), microscopia eletrônica de varredura (SEM), espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) e VC. O sensor exibiu uma área de superfície maior devido à presença de GQDs, permitindo uma adsorção mais forte do analito e aumento da atividade eletroquímica. O sensor apresentou forte resposta elétrica ao redox da rutina devido à ação cooperativa da grande área superficial dos GQDs e da alta eletro condutividade do PEDOT. O método desenvolvido por VPD mostrou um LOD de 0,011  $\mu\text{M}$ , faixa linear de 0,05 – 10  $\mu\text{M}$  e foi preciso e confiável para a detecção de rutina em amostras reais, com recuperações maiores que 90% e valores de desvio padrão relativo menores que 4%.

Figura 8 – Eletrodeposição de GQDs/PEDOT.



Fonte: MENG et al. (2019).

## 6. GRAFENO DOPADO

Pesquisas pioneiras relataram que a dopagem do grafeno substituído por heteroátomos como N, P e B, afetam os átomos de carbono com hibridização  $sp^2$ . Quando o carbono é substituído por um heteroátomos com pares de elétrons livres, a densidade de portadores de carga aumenta, junto com a condutividade elétrica. O aumento da concentração de dopantes no grafeno fornece sítios ativos para funcionalização não covalente para melhorar a sensibilidade e biocompatibilidade em aplicações de biossensor. Nanomateriais do tipo metal/grafeno são promissores no campo do sensor eletroquímico. Características como tamanho de partícula, forma, composição, cristalinidade e estrutura determinam as propriedades intrínsecas dos grafenos dopados (YANG et al., 2018).



ZHEN et al. (2021) produziram o compósito N-MCSgrafeno por tratamento hidrotérmico para a fabricação de um sensor, por meio da modificação do eletrodo de carbono vítreo, com forte capacidade electrocatalítica para oxidação da rutina. O método foi desenvolvido utilizando VPD apresentou faixa linear de 0,5-189  $\mu\text{M}$ , limite de detecção de 0,05  $\mu\text{M}$  e seletividade favorável para quantificação da rutina junto a espécies interferentes. Além disso, apresentou resultados satisfatórios em amostras reais de soro humano.

## 7. ESTADO DA ARTE

A revisão de literatura apresentou o panorama dos últimos 5 anos, de pesquisa no desenvolvimento de métodos eletroquímicos para quantificação de rutina, a partir do grafeno. A rutina é um flavonoide que apresenta atividade antioxidante, fisiológicas, anti-inflamatória, anticancerígenos, antitumoral e antibacteriana. Diversos estudos pontam para os benefícios do uso da rutina em tratamentos no sistema nervoso, endócrino, cardiovascular e outros.

Os artigos no âmbito da análise eletroquímica da rutina foram divididos em 4 grupos: grafeno, grafeno reduzido, grafeno dopado e grafeno *Quantum dots*, como apresentado na tabela 1. A maioria das pesquisas concentram nos grupos grafeno e grafeno. De forma geral, os eletrodos mais utilizados foram o carbono vítreo (GCE), o eletrodo de pasta de carbono (EPC) e o eletrodo impressos em tela (EIT). E a técnica eletroquímica mais utilizada para o desenvolvimento do método analito foi a VPD.

Tabela 1 – Detecção eletroquímica da rutina com sensores a base de grafeno.

Material	Método eletroquímico	Eletrodo	LOD / $\mu\text{M}$	Faixa linear / $\mu\text{M}$	Amostra de rutina	Referência
N-MCS@graphene	VPD	GCE	0,05	0,5 - 189	Suor humano	(ZHEN et al., 2021)
NiCo <sub>2</sub> S <sub>4</sub> /rGO@PANI	VPD	GCE	0.007	0,01 - 200	Chá de trigo sarraceno Comprimidos de rutina Suco de laranja	(WANG et al., 2018a)
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /CrO <sub>2</sub> /CeO <sub>2</sub> /rGO	VPDS	GCE	0,052	0,075 –12	Comprimido de vitaminas Maça	(ŞENOCAK et al., 2022)
CdSe QDs/PDDA-rGO	VPD	GCE	0,00183	0,1 10	Comprimidos de rutina	(SUN; WANG; LUO, 2018)
CTAC-Gr-PdNPs	VOQ	GCE	0,005	0,02 – 1	Sangue humano Suor humano	(SHENG et al., 2020)
MoS <sub>2</sub> -WS <sub>2</sub> -CoS <sub>x</sub>	VPD	GCE	0,0012	0,006 – 0,22	Sangue humano Urina humanos	(MOHAMMADI; DADKHODAZADEH; ROHANI, 2021)
rGO/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /Ag	VPD	EIT	0,0042	0,01 - 10 10 - 300	Comprimidos de rutina	(YANG et al., 2018b)

ZnO-rGrO-PB	VPD	CPE	0,02	0,07-7 7 - 100	Laranja Limão doce	(D'SOUZA et al., 2019)
Au-Ag NTs/NG	VPD	GCE	0,015	0,1– 420	Comprimidos de rutina	(YANG et al., 2018a)
M@PANI/rGO MIP	VOQ	GCE	3.56x10 <sup>-10</sup>	1x10 <sup>-8</sup> – 1x10 <sup>-6</sup> 0,00001 – 10	Morango Maça	(BAGHERI; ARVAND; HABIBI, 2022)
ICBG	VPD	EIT	0,011	0,08 – 52	Suco de laranja Suco de uva	(KALEESWARRAN et al., 2022)
GQDsg@nano-CILE	VPD	EPC	0,002	0,005 – 10	Comprimidos de rutina Urina humana	(LIU et al., 2023)
SDS	CV	EPC	0,0117	2,0 - 10 10 - 60	Suco de fruta	(SREEHARSHA et al., 2022)
β-CD-Ni-MOF-74/rGO	VPD	GCE	0,00068	0,06 - 1	Comprimidos de rutina	(ZHANG et al., 2023)
EGDMA-MIP/IL-GR	VPD	GCE	0,12	0,3 - 1	Comprimidos de rutina	(LU et al., 2020)
NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -rGO	VPD	GCE	-	0,1-100	-	(ASKARI; SALARIZADEH; ASKARI, 2021)
GO/f-MWCNTs@ nafion	VPD	GCE	0,000004	0,02 - 39,69	-	(PRAVEEN KUMAR et al., 2019)
Poly(DL-PN)	VPD	EPG	0,0083	0,2 - 10	Suco de frutas citrícas	(KANTHAPPA et al., 2023)
rGO/ZIF-8/MIP	VPD	GCE	0,0001	0,05 – 100 0,0005 - 0,05	Suco de laranja Comprimidos de rutina	(EL JAOUHARI et al., 2020)
WO <sub>3</sub> -G/MWCNT	VOQ	GCE	0,009	183000 - 2,849	Soro humano sintético Plasma comercial	(GOMES DOS SANTOS NETO et al., 2023)
MIP/AuNPs-MoS <sub>2</sub> - GN	VPD	GCE	0,004	0,01 – 45	Comprimidos de rutina Chá de trigo sarraceno Ginkgo biloba	(WANG et al., 2021)
GNR	VPD	Grafite	0,00786	0,032 – 0,1	Comprimidos de rutina	(SWAMY et al., 2021)
Ni-GO	VOQ	GCE	0,0032	0,011 -1 2,2 - 15	Comprimidos de rutina	(KARABIBEROĞLU; DURUSUN, 2018)
NH <sub>2</sub> -Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> NPs-ErGO	SDLSV	GCE	0,004	0,006 - 0,1 0,1 – 8 8 - 80	Comprimidos de rutina Amostras de urina	(HE et al., 2019)
GQDs/PEDOT	VPD	GCE	0,011	0,05 - 10	comprimidos de rutina	(MENG et al., 2019)
VMSF/ErGO	VPD	ITO	0,0023	0,3 – 2 2 – 40	Serum humano artificial	(MA et al., 2020)
Pt@r-GO@MWCNTs	VPD	GCE	0,005	0,05 - 50	Suco de laranja	(TURSUNBOLAT et al., 2019)
Gr-Au/MIPs	VPD	EIT	0,014	0,04 – 60	Comprimidos de rutina	(GUO et al., 2020)



NS-rGO/AuNPs	VPD	EIT	0,000067	0,0002 - 0,02 0,02 - 0,2 0,4 - 1,4	Comprimidos de rotina	(KONG et al., 2021)
meso-Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> / RGO	VPD	GCE	0,03	0,1 - 300	-	(ZHANG et al., 2018)
MB <sup>1</sup> @ZIF-8/RGO	VPD	GCE	0,02	0,1 - 100	Comprimidos de rotina	(WANG et al., 2018b)
Co/ZIF-C	VPD	GCE	0,022	0,1 - 30	Comprimidos de rotina	(ŞENOCAK et al., 2020)
ErGO-AuNPs-MOFs	VPD	GCE	0,00344	0,007 - 0,14 0,14 - 0,4	Comprimidos de rotina	(HU et al., 2021)
CMB/GNPs-CB	VPD	CBEPC	0,0027	0,1 - 7	Comprimidos de rotina urina humana plasma humano suco de tomate suco de maçã chá verde	(HAREESHA et al., 2022)
ZnO-Au NPs/rGO	VPD	MEPC	0,001	0,06 - 6,0	Comprimidos de rotina	(YANG et al., 2022)
rGO-InTAPc	VPD	GCE	0,002	0,005-1 1 - 100	Chá tartário de trigo sarraceno	(SHI et al., 2022)

As estratégias para modificação dos sensores eletroquímicos com materiais a base de grafeno mostraram que múltiplos modificantes aumentam significativamente a resposta e a atividade catalítica, em comparação com os eletrodos com um modificante ou nú. Os modificantes incluem nanopartículas metálicas, MOFs, MIPs, óxidos e líquidos iônicos. A maioria das modificações utilizavam o grafeno como suporte para outros materiais, sem modificá-lo. Porém, outros modificavam sua estrutura para melhorar suas características. Esses materiais aumentam a área superficial do eletrodo, assim como trazem maior porosidade, condutividade e sensibilidade a rutina. E por consequência, os métodos desenvolvidos apresentam LOD baixos e faixa linear ampla. Outro destaque são os MIPs, que otimizaram as características analíticas, possibilitando quantificação da rutina em fM.

Entretanto, os sensores apresentam desvantagens quanto a composição de sua estrutura. A utilização de metais nobres encarece a utilização desses sensores. Outro exemplo é a utilização de óxidos, que podem apresentar alta resistência a transferência de carga, diminuindo a condutividade. Os MOFs, podem apresentar agregação na superfície do eletrodo que poderia causar redução na cinética de transferência de elétrons devido à sua baixa condutividade.

As estratégias para modificação dos sensores eletroquímicos com materiais a base de grafeno mostraram que múltiplos modificantes aumentam significativamente a resposta e a atividade catalítica, em comparação com os eletrodos com um modificante ou nú. Os modificantes incluem nanopartículas metálicas, MOFs, MIPs, óxidos e líquidos iônicos. A maioria das modificações utilizavam o grafeno como suporte para outros materiais, sem modificá-lo. Porém, outros modificavam sua estrutura para melhorar suas características.

Esses materiais aumentam a área superficial do eletrodo, assim como trazem maior porosidade, condutividade e sensibilidade a rutina. E por consequência, os métodos desenvolvidos apresentam LOD baixos e faixa linear ampla. Outro destaque são os MIPs, que otimizaram as características analíticas, possibilitando quantificação da rutina em fM.

Entretanto, os sensores apresentam desvantagens quanto a composição de sua estrutura. A utilização de metais nobres encarece a utilização desses sensores. Outro exemplo é a utilização de óxidos, que podem apresentar alta resistência a transferência de carga, diminuindo a condutividade. Os MOFs, podem apresentar agregação na superfície do eletrodo que poderia causar redução na cinética de transferência de elétrons devido à sua baixa condutividade.

As técnicas eletroanalíticas se tornam viáveis para identificação, quantificação e análise das propriedades redox e funções biológicas da rutina. O grafeno reduzido se destaca por possuírem grande área de superfície específica, excelente desempenho elétrico, alta mecânica força física, band gap ajustável e condutividade térmica. Os MIPs, muito associados ao grafeno, também são altamente indicados para o desenvolvimento sensível e seletivos de sensores para rutina e outros flavonoides. Porém, as dificuldades na detecção da rutina envolvem a limpeza da superfície dos eletrodos entre medições, devido a oxidação irreversível dos flavonoides na superfície do eletrodo. E Na detecção em matrizes complexas por apresentarem semelhança na estrutura molecular, mesmo na utilização de MIPs.

## REFERÊNCIAS

ASKARI, N.; SALARIZADEH, N.; ASKARI, M. B. **Electrochemical determination of rutin by using NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles-loaded reduced graphene oxide.** *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*Springer, , 1 abr. 2021.

BROWNSON, D. A. C.; KAMPOURIS, D. K.; BANKS, C. E. **Graphene electrochemistry: Fundamental concepts through to prominent applications.** *Chemical Society Reviews*, 8 out. 2012.

CAMPUZANO, S.; YÁÑEZ-SEDEÑO, P.; PINGARRÓN, J. M. **Carbon dots and graphene quantum dots in electrochemical biosensing.** *Nanomaterials*MDPI AG, , 1 abr. 2019.

DEY, R. S. et al. **A rapid room temperature chemical route for the synthesis of graphene: Metal-mediated reduction of graphene oxide.** *Chemical Communications*, 12 jan. 2012.

FOUDAH, A. I. et al. **Rutin Improves Anxiety and Reserpine-Induced Depression in Rats.** *Molecules*MDPI, , 1 nov. 2022.

GANESHPURKAR, A.; SALUJA, A. K. **The Pharmacological Potential of Rutin.** *Saudi Pharmaceutical Journal*Elsevier B.V., , 1 fev. 2017.

GHICA, M. E.; BRETT, A. M. O. **Electrochemical oxidation of rutin.** *Electroanalysis*Wiley-VCH Verlag, , 2005.

- GOMES DOS SANTOS NETO, A. et al. **Exploiting synergistic effects: Cheap ultra-sensitive electrochemical rutin detection using WO<sub>3</sub>/rGO nanocomposite in combination with multiwalled carbon nanotubes.** *Microchemical Journal* Elsevier Inc., , 1 out. 2023.
- GUO, Q. et al. **In-situ and controllable synthesis of graphene-gold nanoparticles/molecularly imprinted polymers composite modified electrode for sensitive and selective rutin detection.** *Microchemical Journal* Elsevier Inc., , 1 nov. 2020.
- HEMWECH, P. et al. **Capillary surface modification using millimolar levels of aminosilane reagent for highly efficient separation of phenolic acids and flavonols by capillary electrophoresis with UV detection.** *Phytochemical Analysis* John Wiley and Sons Ltd, , 1 ago. 2023.
- IMANI, A. et al. **Molecular mechanisms of anticancer effect of rutin.** *Phytotherapy Research* John Wiley and Sons Ltd, , 1 maio 2021.
- JACOBS, E. et al. **Synergic versus Antagonist Effects of Rutin on Gallic Acid or Coumarin Incorporated into Chitosan Active Films: Impacts on Their Release Kinetics and Antioxidant Activity.** *Antioxidants* Multidisciplinary Digital Publishing Institute (MDPI), , 1 nov. 2023.
- JAKHAR, R.; YAP, J. E.; JOSHI, R. **Microwave reduction of graphene oxide.** *Carbon* Elsevier Ltd, , 1 dez. 2020.
- KALEESWARRAN, P. et al. **Coherent design of indium doped copper bismuthate-encapsulated graphene nanocomposite for sensitive electrochemical detection of Rutin.** *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* Elsevier B.V., , 20 jun. 2022.
- LIBERATI, A. et al. **The PRISMA statement for reporting systematic reviews and meta-analyses of studies that evaluate health care interventions: Explanation and elaboration.** *PLoS Medicine*, jul. 2009.
- LIU, K.; WEI, J.; WANG, C. **Sensitive detection of rutin based on  $\beta$ -cyclodextrin@chemically reduced graphene/Nafion composite film.** *Electrochimica Acta*, 30 maio 2011.
- LIU, X. et al. **Development of rutin sensor based on graphene quantum dots@nano-carbon ionic liquid electrode.** *Ionics* Springer Science and Business Media Deutschland GmbH, , 1 ago. 2023.
- MEDVIDOVIĆ-KOSANOVIĆ, M. et al. **Electrochemical and antioxidant properties of rutin.** *Collection of Czechoslovak Chemical Communications*, maio 2010.
- MENG, R. et al. **GQDs/PEDOT bilayer films modified electrode as a novel electrochemical sensing platform for rutin detection.** *International Journal of Electrochemical Science* Electrochemical Science Group, , 2019.
- NEGAHDARI, R. et al. **Therapeutic benefits of rutin and its nanoformulations.** *Phytotherapy Research* John Wiley and Sons Ltd, , 1 abr. 2021.
- OLIVEIRA, H. C. N. DE. **ELETROCATALISADORES NANOCOMPÓSITOS DE ÓXIDO DE GRAFENO REDUZIDO E NANOTUBOS DE CARBONO PARA EVOLUÇÃO DE OXIGÊNIO.** UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA Uberlândia, 2023.
- PAMUNUWA, G. K.; ATAPATTU, S. N. **Chemiluminescence methods for antioxidant analysis in food matrices.** *Journal of Chromatography Open* Elsevier B.V., , 27 nov. 2023.
- PRAVEEN KUMAR, G. et al. **Electrochemical rutin sensor based on graphene oxide and functionalized multiwall carbon nanotubes@nafion0.1% hybrid nanocomposite modified glassy carbon electrode.** *International Journal of Electrochemical Science* Electrochemical Science Group, , 2019.

- RANA, A. K. et al. **Lithium co-administration with rutin improves post-stroke neurological outcomes via suppressing Gsk-3 $\beta$  activity in a rat model.** *Free Radical Biology and Medicine* Pergamon, , 1 out. 2023. . Acesso em: 21 nov. 2023
- RASO, J. et al. **Rutin-estruure, metabolism and pharmacological potency.** *Revista Interdisciplinar de Estudos Experimentais*, 2009.
- ŞENOCAK, A. et al. **Ultrasensitive detection of rutin antioxidant through a magnetic micro-mesoporous graphitized carbon wrapped Co nanoarchitecture.** *Sensors and Actuators, B: Chemical* Elsevier B.V., , 1 jun. 2020.
- ŞENOCAK, A. et al. **A facile and synergetic strategy for electrochemical sensing of rutin antioxidant by Ce–Cr doped magnetite@rGO.** *Materials Chemistry and Physics* Elsevier Ltd, , 1 jan. 2022.
- SHAMIM, A. et al. **QbD-Engineered Development and Validation of a RP-HPLC Method for Simultaneous Estimation of Rutin and Ciprofloxacin HCl in Bilosomal Nanoformulation.** *ACS Omega* American Chemical Society, , 20 jun. 2023.
- SUN, X. YING et al. **Rutin prevents tau pathology and neuroinflammation in a mouse model of Alzheimer's disease.** *Journal of Neuroinflammation* BioMed Central Ltd, , 1 dez. 2021.
- TARCAN, R. et al. **Reduced graphene oxide today.** *Journal of Materials Chemistry C* Royal Society of Chemistry, , 2020.
- TOH, S. Y. et al. **Graphene production via electrochemical reduction of graphene oxide: Synthesis and characterisation.** *Chemical Engineering Journal* Elsevier, , 1 set. 2014.
- VALDES, M. et al. **Antihyperglycemic Effects of Annona cherimola Miller and the Flavonoid Rutin in Combination with Oral Antidiabetic Drugs on Streptozocin-Induced Diabetic Mice.** *Pharmaceuticals* MDPI, , 1 jan. 2023.
- WANG, Y. et al. **A bifunctional NiCo2S4/reduced graphene oxide@polyaniline nanocomposite as a highly-efficient electrode for glucose and rutin detection.** *New Journal of Chemistry* Royal Society of Chemistry, , 2018.
- YAN, L. et al. **Electrochemical Sensor for Rutin Detection with Graphene Oxide and Multi-Walled Carbon Nanotube Nanocomposite Modified Electrode** *Int. J. Electrochem. Sci.* [s.l: s.n.]. Disponível em: <www.electrochemsci.org>.
- YAN, L. et al. **Electrochemical Sensor for Rutin Detection with Graphene Oxide and Multi-Walled Carbon Nanotube Nanocomposite Modified Electrode** *Int. J. Electrochem. Sci.* [s.l: s.n.]. Disponível em: <www.electrochemsci.org>.
- YANG, B. et al. **A seed-mediated method to design N-doped graphene supported gold-silver nanothorns sensor for rutin detection.** *Journal of Colloid and Interface Science* Academic Press Inc., , 15 fev. 2018.
- YANG, J.; GUO, J.; YUAN, J. **In vitro antioxidant properties of rutin.** *LWT* Academic Press, , 2008.
- ZHANG, L. et al. **Electrochemical Behavior of  $\beta$ -Cyclodextrin-Ni-MOF-74/Reduced Graphene Oxide Sensors for the Ultrasensitive Detection of Rutin.** *Molecules* MDPI, , 1 jun. 2023.
- ZHEN, Q. et al. **Electrochemical sensor for rutin detection based on N-doped mesoporous carbon nanospheres and graphene.** *New Journal of Chemistry* Royal Society of Chemistry, , 21 mar. 2021.

# SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE FILTROS CERÂMICOS A BASE DE ZIRCÔNIA E PRATA SUPORTADAS EM ARGILA MONTMORILONITA K10

*Data de submissão: 26/04/2023*

*Data de aceite: 02/06/2024*

### **Eduardo Rodrigues Ericeira**

Programa de Pós-graduação em Química  
Instituto Federal do Maranhão  
Campus Monte Castelo  
São Luís – MA  
<http://lattes.cnpq.br/4011002832869859>

### **Luciana Tenório de Moraes**

Programa de Pós-graduação em  
Engenharia de Materiais  
Instituto Federal do Maranhão  
Campus Monte Castelo  
São Luís – MA  
<http://lattes.cnpq.br/8958606409514199>

### **Antônio Ernandes Macedo Paiva**

Programa de Pós-graduação em  
Engenharia de Materiais  
Departamento de Mecânica e Materiais  
Instituto Federal do Maranhão  
Campus Monte Castelo  
São Luís – MA.  
<http://lattes.cnpq.br/7791391599480330>

### **Marcelo Mozinho Oliveira**

Programa de Pós-graduação em Química  
Departamento Acadêmico de Química  
Instituto Federal do Maranhão  
Campus Monte Castelo  
São Luís – MA.  
<http://lattes.cnpq.br/2390627324215152>

**RESUMO:** A utilização de água contaminada e a falta de saneamento básico, provocam muitas doenças podendo levar a morte aqueles que a consomem, além de que estas condições precárias agravam ainda mais o empobrecimento de muitos países. Uma das soluções para amenizar a contaminação da água para consumo humano é a utilização de filtros cerâmicos. Este trabalho teve como objetivo produzir filtros cerâmicos a base de argila montmorilonita K10 impregnada com óxido de zircônio dopados com prata nas concentrações de 0,25 % e 0,5 %mol. Os filtros cerâmicos foram produzidos pelo método da réplica utilizando uma esponja polimérica e uma barbotina de Argila Montmorilonita K 10. Após a impregnação, o material foi submetido ao tratamento térmico a fim de eliminar o polímero e obter uma estrutura cerâmica porosa e rígida. A caracterização da morfologia do filtro cerâmico ocorreu por meio da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), da esponja polimérica por meio da Análise Termogravimétrica (TGA) e das resinas por Difração de Raios X (DRX) e Espectroscopia por Dispersão de Energia (EDS). Para verificar a eficiência do material sintetizado, contaminou-se a água com bactérias *Staphylococcus Aureus* e

*Escherichia Coli* e montou-se um sistema de filtragem para coletar a água após a passagem no filtro produzido. As análises por MEV para o filtro sintetizado mostraram uma morfologia porosa, resultante da estrutura da esponja polimérica e após a impregnação com as resinas, um material menos poroso. Os difratogramas mostraram a formação de fases monoclinica e tetragonal para o  $ZrO_2$  e para prata, cúbica. A análise térmica da esponja mostrou perdas de massa acima de 200 °C, referente a decomposição de material orgânico. Dos 3 tipos de filtros cerâmicos sintetizados os melhores resultados, foi do filtro cerâmico impregnado com a resina de zircônio dopada com prata na concentração de 0,5 %mol (Zr\*-Ag 0,5 %) e tratado nas temperaturas de 500 a 800 °C.

**PALAVRAS-CHAVE:** Filtro cerâmico, zircônio, prata, bactericida, água.

## SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF CERAMIC FILTERS BASED ON ZIRCONIA AND SILVER SUPPORTED ON MONTMORILLONITE CLAY K10

**ABSTRACT:** The use of contaminated water and the lack of basic sanitation, cause many diseases that can lead to the death of those who consume it, in addition to these precarious conditions further exacerbating the impoverishment of many countries. One of the solutions to minimize the contamination of water for human consumption is the use of ceramic filters. This work aimed to produce ceramic filters based on montmorillonite clay K10 impregnated with zirconium oxide doped with silver in concentrations of 0.25% and 0.5% mol. The ceramic filters were produced by the replica method using a polymeric sponge and a slip of Montmorillonite Clay K 10. After impregnation, the material was subjected to heat treatment in order to eliminate the polymer and obtain a porous and rigid ceramic structure. The characterization of the morphology of the ceramic filter was performed using Scanning Electron Microscopy (SEM), the polymeric sponge using Thermogravimetric Analysis (TGA) and the resins by X-Ray Diffraction (XRD) and Energy Dispersion Spectroscopy (EDS). To verify the efficiency of the synthesized material, the water was contaminated with *Staphylococcus Aureus* and *Escherichia Coli* bacteria and a filtering system was set up to collect the water after passing through the produced filter. SEM analyzes for the synthesized filter showed a porous morphology, resulting from the structure of the polymeric sponge and, after impregnation with resins, a less porous material. The diffractograms showed the formation of monoclinic and tetragonal phases for  $ZrO_2$  and for silver, cubic. The thermal analysis of the sponge showed mass loss above 200 °C, referring to the decomposition of organic material. Of the 3 types of ceramic filters synthesized, the best results were obtained from the ceramic filter impregnated with zirconium resin doped with silver at a concentration of 0.5 mol % (Zr\*-Ag 0.5 %) and treated at temperatures from 500 to 800 °C.

**KEYWORDS:** Ceramic filter, zirconium, silver, bactericidal, water.

## 1. INTRODUÇÃO

Os filtros cerâmicos porosos produzidos com óxidos cerâmicos sintéticos e refratários, tais como alumina, zircônia, titânio e sílica possuem custos elevados se forem utilizados em processos em que não requeiram altas temperaturas, pois os custos das matérias-primas refratárias são elevadas e inviabilizam sua utilização em filtros cerâmicos

para a filtração em processos de baixas temperaturas. Dessa forma, as matérias-primas naturais tais como a apatita, argila caulinita e dolomita possuem grandes atrativos para serem utilizados como substrato cerâmico de filtros porosos para aplicações que não requeira elevadas temperaturas. Por possuírem baixo custo, nos últimos anos a utilização desses materiais tem atraído cada vez mais a atenção de pesquisadores (HRISTOV *et al.*, 2012).

Na avaliação do desempenho de um filtro cerâmico, o controle da porosidade é essencial. O aumento da porosidade desse material comumente diminui a resistência mecânica, ao mesmo tempo que a permeabilidade aumenta. Dessa forma, a implementação de uma técnica capaz de modificar a estrutura celular dos filtros cerâmicos, através da variação da porosidade e do tamanho de poro, é necessário para adequar às suas propriedades com sua finalidade de aplicação (SALVINI; INNOCENTINI; PANDOLFELLI, 2002).

Uma das técnicas utilizadas na produção de cerâmicas porosas é o método da réplica pela esponja polimérica e até hoje, é largamente utilizado na indústria cerâmica para fabricação de filtros cerâmicos empregados na filtração de metais fundidos e gases a altas temperaturas. Tal fato é devido ao baixo custo requerido por este método, simplicidade e flexibilidade do processamento (HUANCA; NUNES, 2016).

O método da réplica tem como desvantagem o aparecimento de trincas e pequenas fissuras nos filamentos da estrutura reticulada, provenientes do processo de decomposição do material orgânico. Estes defeitos ocasionam a redução das propriedades mecânicas. Alguns procedimentos são adotados para evitar os defeitos na estrutura cerâmica, tais como: a utilização de aditivos para melhorar a impregnação da suspensão na esponja, a manipulação de uma segunda etapa para preencher as fissuras e inserção de fibras ou compostos reativos para reforçar a estrutura do material (NANGREJO *et al.*, 2000; PU *et al.*, 2004).

Na produção de filtros cerâmicos, geralmente utiliza-se a argila vermelha. Entretanto, a argila montmorilonita vem também despertando grande interesse na produção desses filtros para as mais diversas aplicações de filtração, considerando que já é utilizada em aplicações como adsorvente, clarificantes, entre outros. Essa argila bentonítica quando modificada com um tratamento ácido, produz a argila montmorilonita K10, que possui grande área superficial (BRAIBANTE; BRAIBANTE, 2014).

O desenvolvimento de filtros cerâmicos impregnados com prata, como agente bactericida tem sido estudado a fim de eliminar as bactérias causadoras de doenças relacionadas à água. Rosário *et al.* (2019) estudaram a modificação superficial de filtros cerâmicos utilizando o 3- aminopropiltriétoxissilano (APTES) e o ácido etilenodiamino tetra-acético (EDTA) como agentes ancoradores para melhorar a impregnação da prata, a eficiência e durabilidade dos filtros. Observaram que, a atividade bactericida dos substratos, com respeito a análise de filtração de amostras de água contaminadas com *Escherichia*

*coli*, apresentaram a ausência deste coliforme na análise da água contaminada com esse patógeno.

A zircônia é também considerada um material adequado como agente bactericida para a obtenção de membranas cerâmicas, sendo que os dois parâmetros principais a serem considerados são a sua forma e o menor tamanho das suas partículas (BURGGRAFF, 1996).

Na saúde pública, compostos de zircônio e fósforo têm sido estudados ou utilizados no controle da poluição na recuperação de veneno e bactérias de água contaminada. Os materiais cerâmicos à base de zircônia (ZrO<sub>2</sub>) quando estabilizada, possuem propriedades importantes como estabilidade química, biocompatibilidade e baixa toxicidade (LEE et al. 2010).

Neste sentido, o objetivo deste trabalho foi desenvolver filtros cerâmicos a base de zircônia e prata suportados por argila Montmorilonita K10 para desinfecção de água.

## 2. METODOLOGIA

Uma suspensão aquosa da argila Montmorilonita K 10 (Aldrich, área superficial: 250 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>) foi preparada a uma concentração de 50% em massa. Para o ajuste da viscosidade, a suspensão aquosa foi defloculada até o ponto de mínima viscosidade utilizando um defloculante a base de Poliacrilato de Sódio (DARVAN 7). O acompanhamento da viscosidade em função do teor de defloculante adicionado foi realizado em um viscosímetro Brookfield, modelo Ultra DV3, a temperatura ambiente e utilizou-se uma rotação de 60 rpm no spindle de medida.

Como substrato polimérico para formar a estrutura do filtro cerâmico, uma esponja de poliuretano comercial foi dividida em corpos de prova de 2 cm x 2 cm. Estes corpos de prova foram impregnados com a barbotina da argila, seguida da passagem destas por uma calandra manual (abertura entre cilindros de aproximadamente de 20% da espessura das amostras). Após a impregnação, o compósito foi seco por 24 horas a temperatura ambiente. Em seguida, o material foi levado a um forno mufla e submetido ao seguinte processo de tratamento térmico: (I) a um patamar de 280 °C por 2 horas e a uma razão de aquecimento de 1 °C min<sup>-1</sup>, de forma a eliminar a esponja polimérica e (II) sinterização em 1050 °C por 1 hora, a uma razão de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup>, para a obtenção do filtro cerâmico.

O citrato de zircônio foi preparado a partir de 0,3 mol do butóxido de zircônio (IV) (Aldrich, 80%) e 1,02 mol de ácido cítrico (Synth, 99,5%) na proporção 1:3 para a formação do quelato. Em seguida aqueceu-se a solução a 80 °C com agitação constante até a obtenção da resina de citrato de zircônio. O citrato de prata foi preparado a partir de 0,043 mol do nitrato de prata (METALMS, 63.5%) e 0,13 mol de ácido cítrico na mesma proporção do butóxido de zircônio IV, seguindo o mesmo procedimento.



A resina de zircônio e prata foi preparada a partir da mistura do citrato de zircônio com o citrato de prata, na proporção 60/40 em %mol do citrato de zircônio e prata com etilenoglicol (Synth, 99%). O material foi submetido a uma pré-calcinação a 250 °C, visando à eliminação do precursor polimérico. Após esse tratamento, o material foi desaglomerado em um almofariz de ágata e em seguida tratado termicamente a 450, 500, 600, 700 e 800 °C, com o objetivo de verificar a evolução das fases.

Para impregnação dos filtros cerâmicos, os mesmos foram imersos nas resinas obtidas por 20 minutos, e em seguida o material foi colocado em uma estufa a 80 °C por 30 minutos. O material então foi submetido ao tratamento térmico nas temperaturas de 500, 600, 700 e 800 °C.

As análises por raios X foram realizadas em um difratômetro SHIMADZU modelo XRD-6100, com geometria Theta/Theta e detector de radiação monocromática  $K\alpha$  ( $\lambda = 1,540598 \text{ \AA}$ ) do tubo de cobre. Os registros foram coletados nas seguintes condições: voltagem (45 kV) e corrente (40 mA); intervalo angular 10° a 70° ( $2\theta$ ) com um passo de 0,02° ( $2\theta$ ) com um tempo de contagem de 0,8 segundos. Para identificação das fases cristalinas utilizou-se o software High Score Plus versão 3.0 e a base de dados com fichas cristalográficas JCPDS.

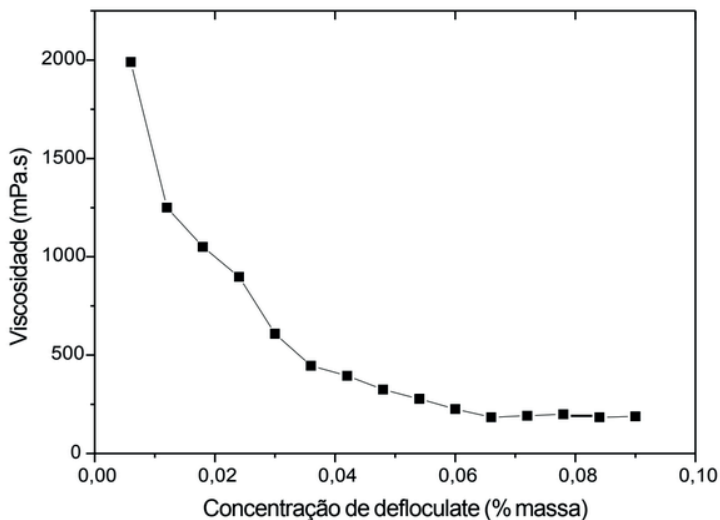
As micrografias foram obtidas em um microscópio eletrônico de varredura (MEV) com canhão de emissão por campo (FEG), marca FEI, modelo Quanta FEG 250, com tensão de aceleração de 1 a 30 kV, equipado com EDS de SDD (Silicon drift detectors), marca Ametek, modelo HX-1001, detector Apollo X-SDD.

Para a análise bacteriológica, realizou-se a técnica de plaqueamento em profundidade (Pour Plate) em meio Ágar Padrão para Contagem (PCA) (Synth, model L A0066.08.AG). Para esse procedimento pipetou-se 1 mL de cada filtração numa placa de Petri esterilizada, adicionou-se a cada placa 20 mL de Ágar Padrão para Contagem (PCA) e incubaram-se as placas a 35 °C por 48 horas.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1 mostra o comportamento da viscosidade em relação ao defloculante. Por meio do gráfico, obteve-se um valor mínimo de viscosidade de 184 mPa s, a uma concentração de 0,066 % em massa de poliácrlato de sódio. Essa concentração foi utilizada para a preparação da suspensão cerâmica, pois a partir desse ponto, a viscosidade se mantém constante, o que permite uma distribuição uniforme de sólidos na esponja polimérica.

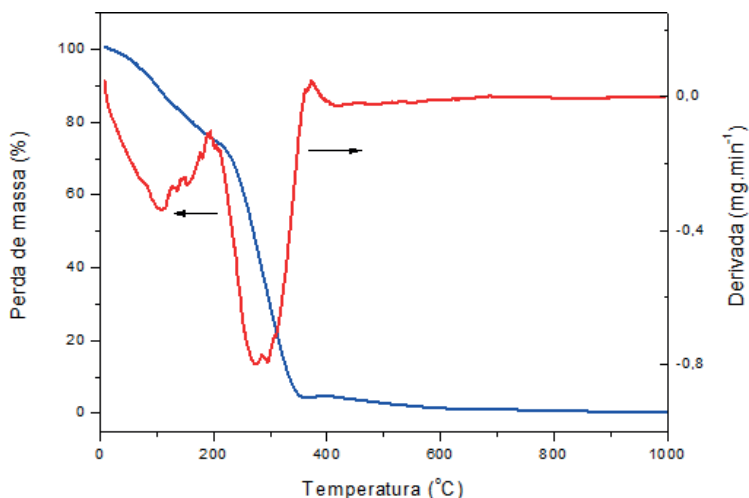
**Figura 1** – Curva da viscosidade em função da concentração de defloculante na suspensão de 50% em argila Montmorilonita K10.



Fonte: Próprio autor

A fim de verificar a temperatura de degradação do polímero, utilizou-se a técnica de termogravimetria (TG). Essa caracterização foi importante para o ciclo térmico de tratamento do polímero impregnado pela suspensão cerâmica, para evitar o colapso da estrutura cerâmica. A Figura 2 mostra a curva referente à análise termogravimétrica da esponja polimérica de poliuretano.

**Figura 2** – Curva da Análise Termogravimétrica (TG) e da Derivada da Análise Termogravimétrica (DTG) da esponja polimérica.

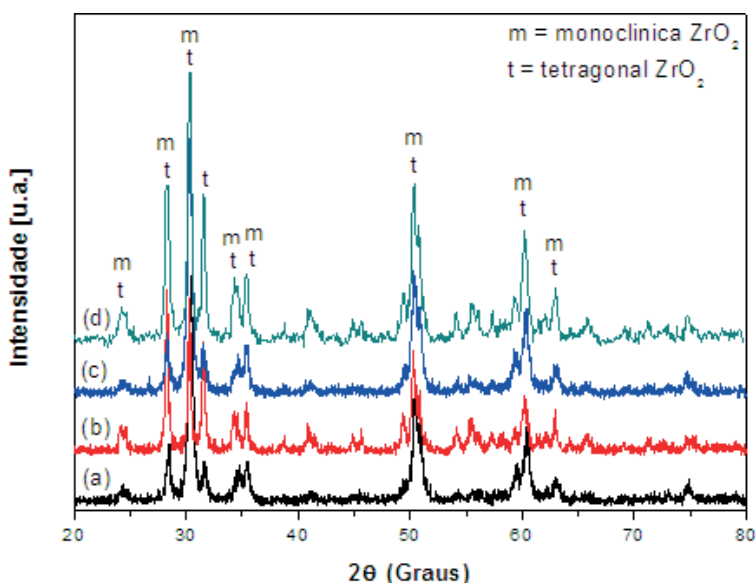


Fonte: Próprio autor

Por meio da Figura 2 é possível observar duas perdas de massa, a primeira entre 25 a 230 °C associada à perda de umidade e massa da estrutura do material polimérico e a segunda entre 230 a 370 °C, referente a degradação do polímero, devido à perda de carbonos e de diversos compostos orgânicos presentes na estrutura polimérica, o que está de acordo com Silveira, Escobar e Quintero (2007).

O xerogel obtido a partir da calcinação da resina polimérica, foi submetido ao tratamento térmico em temperaturas de 500 a 880 °C, a fim de verificar a evolução das fases. Os difratogramas de raios X do  $ZrO_2$  sintetizado, podem ser observados na Figura 3.

**Figura 3** – Difratogramas de raios X do  $ZrO_2$  calcinado a: (a) 500 °C, (b) 600 °C, (c) 700 °C e (d) 800 °C.

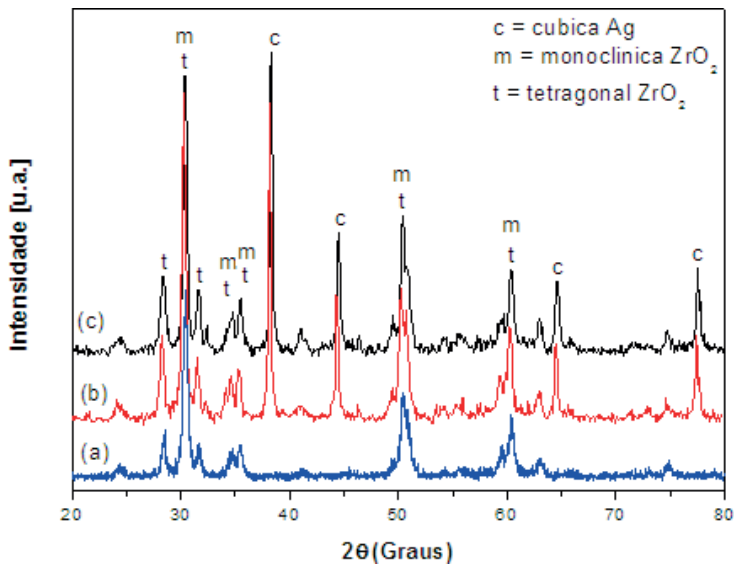


Fonte: Próprio autor

Pode-se observar por meio dos difratogramas da Figura 3, a presença das fases  $ZrO_2$  tetragonal e monoclinica, independente da temperatura de tratamento, e que está de acordo com a literatura (NAMAVAR et al., 2007; KUMAR; GHOSHAL; PUGAZHENTHI, 2015 e LI; ZHAO, 2016). Os picos principais da fase monoclinica ( $m$ - $ZrO_2$ ) (JCPDS 37-1484) em  $2\theta$  e seus respectivos planos, encontram-se em 28,17° (1 1); 31,46° (1 1 1); 34,16° (2 0 0); 50,16° (0 2 2), respectivamente. Para a fase tetragonal ( $t$ - $ZrO_2$ ) (JCPDS 50-1089): 30,27° (0 1 1); 35,25° (1 1 0); 50,37° (1 1 2); 60,20° (1 2 1), respectivamente.

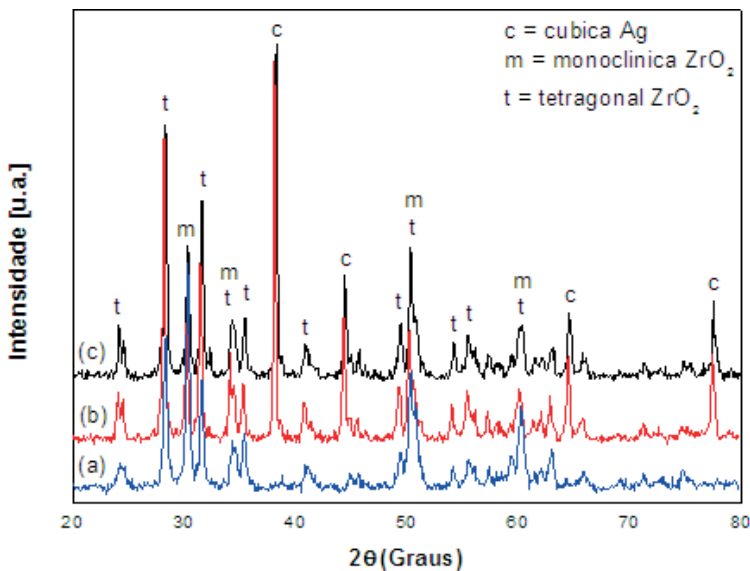
Na incorporação da prata à zircônia, não foi observado nova fase no material tratado termicamente, como se pode observar nos difratogramas da Figuras 4 e 5.

**Figura 4** – Difratomogramas de raios X: (a)  $ZrO_2$  puro, (b)  $ZrO_2$  dopado com Ag 0,25 %mol e (c)  $ZrO_2$  dopado com Ag 0,5 %mol, calcinados a 500 °C.



Fonte: Próprio autor

**Figura 5** – Difratomogramas de Raios X: (a)  $ZrO_2$  puro, (b)  $ZrO_2$  dopado com Ag 0,25 %mol e (c)  $ZrO_2$  dopado com Ag 0,5 %mol, calcinados a 800 °C.

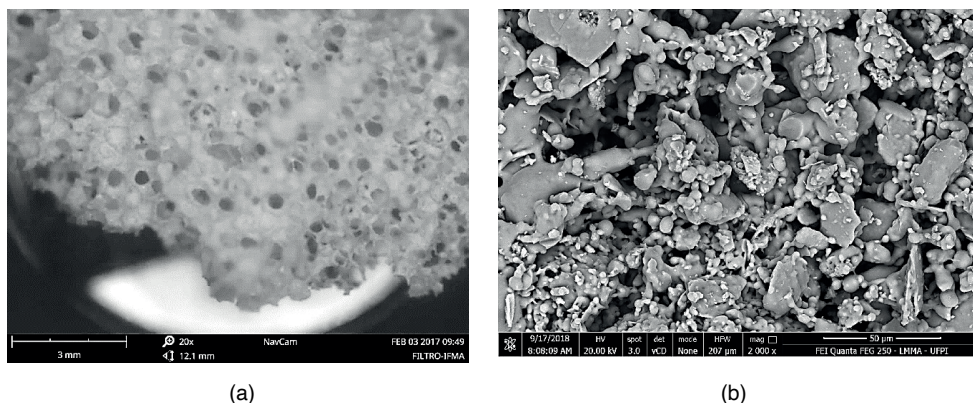


Fonte: Próprio autor

Para o material tratado a 600 e 700 °C, os padrões de difração foram semelhantes aos das Figuras 4 e 5. O pico máximo para a fase cúbica da prata está situado a 38° correspondente ao plano (1 1 1), segundo a ficha JCPDS 87- 0597.

A fim de verificar a morfologia dos filtros antes e após a impregnação das resinas, foi utilizada as análises por microscopia eletrônica de varredura (MEV). A Figura 6 (a) mostra a macrografia, no modo ótico, do filtro cerâmico após a sinterização e a Figura 6 (b) mostra a ampliação de uma região do filtro cerâmico e que se pode observar a porosidade da microestrutura do material obtido.

**Figura 6** – (a) macrografia material sinterizado e (b) ampliação do filtro cerâmico.

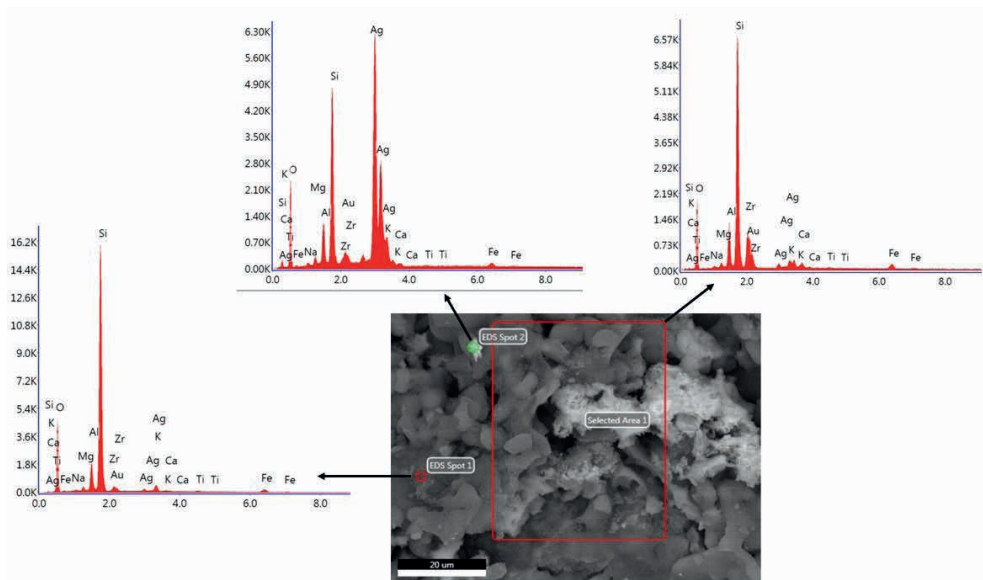


Fonte: Próprio autor

Observa-se, por meio da Figura 6, uma estrutura bastante porosa, propícia para aplicação como filtro cerâmico.

Quando impregnado com as resinas de zircônia e prata, a morfologia dos filtros sofre uma alteração, com a diminuição dos poros e deposição da prata em certas regiões do filtro, conforme pode ser observado na Figura 7 e por meio da análise de EDS.

**Figura 7** – Análise por EDS do filtro cerâmico tratado termicamente a 800 °C do ZrO<sub>2</sub> dopado com Ag 0,5 %mol.

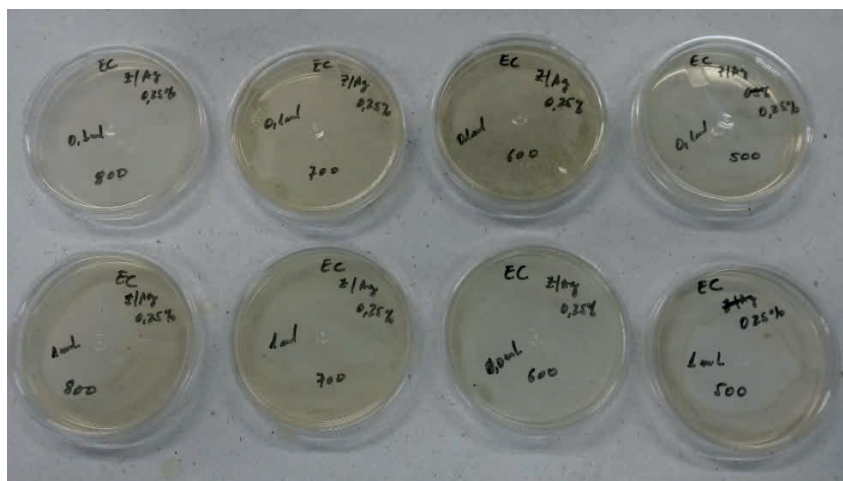


Fonte: Próprio autor

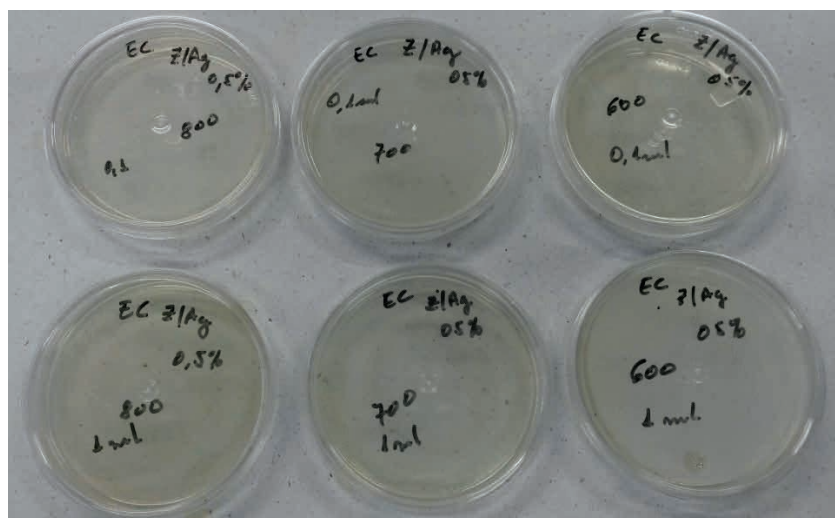
Para verificar a eficiência do filtro sintetizado, contaminaram-se amostras de água com as bactérias *Staphylococcus Aureus* e *Escherichia Coli*, e após a contaminação, realizou-se sua filtragem utilizando os filtros produzidos. Para esta análise foram utilizados três sistemas de filtragem: filtro cerâmico impregnado com a resina de zircônio (Zr\* 100%); resina de zircônio dopada com prata na concentração de 0,25 %mol (Zr\*-Ag 0,25%) e resina de zircônio dopada com prata na concentração de 0,5 % mol (Zr\*-Ag 0,5%).

A Figura 8 mostra as análises microbiológicas da água após passar pelo filtro de composições 0,25 e 0,50 %mol de prata.

**Figura 8** – (a) Placas para análise microbiológica da água do filtro zircônio dopada com prata na concentração de 0,5 % (Zr<sup>+</sup>-Ag 0,5%) e (b) na concentração de 0,25 % (Zr<sup>+</sup>-Ag 0,25%), para *Escherichia Coli*.



(a)



(b)

Fonte: Próprio autor

As Tabelas 1 e 2 mostram os resultados da análise bacteriológica obtidas após a passagem da água pelos filtros cerâmicos. Tais análises foram realizadas qualitativamente e a representação (-) significa que não houve eliminação de 100% das bactérias analisadas, enquanto o sinal (+) ocorreu total eliminação.

**Tabela 1** – Resultados da análise bacteriológica da água contaminada com *Staphylococcus Aureus* após a utilização dos filtros cerâmicos.

Composição das resinas dos filtros cerâmicos(%mol)	Temperatura de tratamento térmico dos Filtros Cerâmicos (°C)			
	500	600	700	800
Zr* 100	-	-	-	-
Zr*-Ag 0,25	-	-	-	-
Zr*-Ag 0,5	+	+	+	+

Fonte: Próprio Autor.

**Tabela 2** – Resultados da análise bacteriológica da água contaminada com *Escherichia Coli* após a utilização dos filtros cerâmicos.

Composição das resinas dos filtros cerâmicos (%mol)	Temperatura de tratamento térmico dos Filtros Cerâmicos (°C)			
	500	600	700	800
Zr* 100	-	-	-	-
Zr*-Ag 0,25	-	-	-	-
Zr*-Ag 0,5	+	+	+	+

Fonte: Próprio Autor.

De acordo com os resultados observados nas Tabelas 1 e 2, as bactérias de *Staphylococcus Aureus* e *Escherichia Coli* não foram eliminadas totalmente nos filtros cerâmicos impregnados com a resina de zircônio (Zr\* 100 %), o que mostra a ineficiência no tratamento da água contaminada com essas bactérias, independente da temperatura de tratamento. O mesmo foi observado com o filtro contendo a resina de zircônio dopada com prata na concentração de 0,25 %mol (Zr\*-Ag 0,25 %). Para concentração de 0,5 %mol de prata, observou-se a completa eliminação das bactérias independentemente da temperatura de tratamento.

O fato da maior concentração ser mais eficiente, está ligado ao tamanho da partícula e sua distribuição no filtro cerâmico. Esse metal em pequenas concentrações é altamente letal para as bactérias, e dependendo da concentração poderá inibir ou destruir esses organismos (RODRIGUES, 2012). O efeito bactericida da prata está relacionado a interação das nanopartículas contendo os íons de Ag<sup>+</sup> a parede bacteriana e / ou a inserção dos íons no interior das células (LALUEZA, 2011). A eliminação das bactérias *Staphylococcus Aureus* e *Escherichia Coli* ocorre devido a ação catalítica do íon prata, onde este destrói a membrana plasmática causando danos à respiração celular das bactérias e permeabilidade. Além disso, ao se ligarem ao enxofre e fósforo presentes no DNA das bactérias, impedem sua divisão celular (MORONES et al., 2005).



## 4. CONCLUSÃO

Por meio método da réplica foi possível obter filtros cerâmicos a base de argila Montmorilonita K10. A análise de TG mostrou uma grande perda de massa do material polimérico no intervalo de temperatura que varia entre 230 a 350 °C, a qual está relacionada a eliminação de carbonos e outros compostos orgânicos do material. Por meio das análises por DRX observaram-se picos característicos das fases t-ZrO<sub>2</sub> (zircônia tetragonal) e m-ZrO<sub>2</sub> (zircônia monoclínica) independente da temperatura de tratamento térmico, e da fase cúbica da prata, para as amostras dopadas com esse metal. Por meio da análise por MEV dos filtros cerâmicos, foi possível observar uma morfologia porosas e as análises por EDS corroboraram a presença da prata no filtro cerâmico. O filtro de maior eficácia quanto a eliminação das bactérias *Staphylococcus Aureus E. Coli* foi o dopado com 0,5 mol% de prata, devido a maior distribuição desse metal na estrutura cerâmica.

## REFERÊNCIAS

BRAIBANTE, H. T. S.; BRAIBANTE, M. E. F. A versatilidade do K-10, como suporte sólido, em reações orgânicas. **Revista do Centro de Ciências Naturais e Exatas**, v. 36, Edição especial, p. 724-731, 2014.

BURGGRAFF, A. J.; COT, L. **Fundamentals of Inorganic Science and Technology**, Elsevier Science B.V., Amsterdam, 1996.

CABALA, G. V. E.; ACCHAR, W. Silver Nanoparticle Surface Functionalized Alumina Filters for Disinfection of Potable Water. **Materials Today: Proceedings**, v. 2, p. 321-330, 2015.

HRISTOV, P.; YOLEVA, A.; DJAMBAZOV, St.; CHUKOVSKA, I.; DIMITROV, D. Preparation and characterization of porous ceramic membranes for micro- filtration from natural zeolite. **Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy**, v. 47, n. 4, p.476-480, 2012.

HUANCA, K. Z.; NUNES, A. B. A. Obtenção de espumas cerâmicas a partir de resíduo da terra diatomácea e ignimbrita pelo método de réplica. **Cerâmica**, v. 62, n. 362, p.110-114, 2016.

KUMAR, R. V.; GHOSHAL, A. K.; PUGAZHENTHI, G. Fabrication of zirconia composite membrane by in-situ hydrothermal technique and its application in separation of methyl Orange. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 121, p. 73-79, 2015.

LALUEZA, P.; MONZO, M.; ARRUEBO, M.; SANTAMARIA, J. Antibacterial action of Ag-containing MFI zeolite at low Ag loadings. **Chemical Communication**, n. 47, p 680–682, 2011.

LEE, J. D. **Química Inorgânica Não Tão Concisa**. São Paulo – SP: Edgard Blücher, 2001.

LI, W.; ZHAO, Z. Hierarchically structured tetragonal zirconia as a promising support for robust Ni based catalysts for dry reforming of methane. **RSC Advances**, n. 6, v. 77, p. 72942-72951, 2016.

MORONES, J.R.; ELECHIGUERRA, J.L.; CAMACHO, A.; RAMIREZ, J.T. The bacterial effect of silver nanoparticles. **Nanotechnology**, v. 16, p. 2346-2353, 2005.

NAMAVAR, F.; WANG, G.; CHEUNG, C. L.; SABIRANOV, R. F.; ZENG, X. C.; MEI, W.; BAI, J.; BREWER, J. R.; HAIDER, H.; GARVIN, K. L. Thermal stability of nanostructurally stabilized zirconium oxide. **Nanotechnology**, v. 10, n. 41, 415702, 2007.

NANGREJO, M. R.; BAO X. J.; EDIRISINGHE, M. J. Preparation of Silicon carbide–Silicon Nitride Composite Foams from Pre-Ceramic Polymers. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 20, n. 11, p.1777–1785, 2000.

PU, X.; LIU, X.; QIU, F.; HUANG, L. Novel Method to Optimize the Structure of Reticulated Porous Ceramics. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 87, n. 7, p. 1392–1394, 2004.

RODRIGUES, E. N. L.; MIRANDA, E. J. P.; OLIVEIRA, M. M. Silver-Doped Zirconia Nanoparticles as Possible Bactericide in Water Filters. **Materials Science Forum** (Online), v. 798-799, p. 69-74, 2014.

ROSÁRIO, J. A. do; MACHADO, G. R.; SILVA, J. M. M.; SOUZA, H. J. de; HOTZA, D.; BOSCHI, A. O. Ancoragem da prata em substratos cerâmicos para tratamento de água de consumo. **Cerâmica**, v. 65, n. 376, p. 541-546, 2019.

SALVINI, V. R.; INNOCENTINI, M. D. M.; PANDOLFELLI, V. C. Influência das condições de processamento cerâmico na resistência mecânica e na permeabilidade dos filtros de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiC. **Cerâmica**, v. 48, n. 307, p.121-125, 2002.

SILVEIRA, C. B., ESCOBAR, J. A.; QUINTERO, M. W. Decomposição térmica de espumas de poliuretano para fabricação de vitrocerâmica celular de Li<sub>2</sub>O- ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (LZSA). **Química Nova**, v. 30, n. 5, p.1104-1107, 2007.

# SINTESE VERDE DO $ZrO_2$ POR DIFERENTES EXTRATOS: UM ESTUDO COMPARATIVO DAS FASES OBTIDAS POR ANÁLISE DE DRX

Data de aceite: 02/06/2024

### **Diego Rogério Pinto do Nascimento**

Instituto Federal de Educação Ciência e  
Tecnologia do Maranhão (IFMA)  
Departamento Acadêmico de Química  
(DAQ)  
São Luís – Maranhão  
<https://orcid.org/0000-0002-5009-4370>

### **Adriana das Mercês Pereira Ferreira**

Instituto Federal de Educação Ciência e  
Tecnologia do Maranhão (IFMA)  
Departamento Acadêmico de Química  
(DAQ)  
São Luís – Maranhão  
<https://orcid.org/0000-0001-7237-5694>

### **Naldirene do Nascimento Fonseca**

Instituto Federal de Educação Ciência e  
Tecnologia do Maranhão (IFMA)  
Departamento Acadêmico de Química  
(DAQ)  
São Luís – Maranhão  
<https://orcid.org/0000-0002-5463-7459>

### **José Hilton Gomes Rangel**

Instituto Federal de Educação Ciência e  
Tecnologia do Maranhão (IFMA)  
Departamento Acadêmico de Química  
(DAQ)  
São Luís – Maranhão  
<https://orcid.org/0000-0001-7372-6281>

## 1. INTRODUÇÃO

Com o intuito de diminuir os impactos ambientais provenientes de diferentes contaminantes químicos lançados direta ou indiretamente ao meio ambiente, métodos empregados na síntese de óxidos e nanopartículas têm sido adaptados e até modificados de modo a mitigar possíveis contaminações. Neste aspecto, a utilização de extratos vegetais no processo de obtenção de tais compostos é uma alternativa muito viável, uma vez que pode substituir solventes orgânicos com alto nível de toxicidade (DUAN, H., WANG, D. e LI, Y, 2015).

Os extratos vegetais usados em processos de biossíntese podem ser provenientes das folhas, bulbos, pétalas ou dos frutos e, como já relato por alguns autores, têm sido usados para preparar nanopartículas de óxidos metálicos dentre outros biomateriais (KOTEESWARI, Prabhu *et. al.*, 2022). Diversos autores têm adotado uma rota mais verde de modo a prevenir a poluição. Alguns trabalhos

utilizando extratos de plantas já foram relatados na literatura. Aritonang *et.al.* (2019) utilizaram o extrato aquoso das folhas de *Impatiens Balsamina* na síntese de nanopartículas de prata, pelo método hidrotérmico com objetivo de verificar sua atividade antimicrobiana. A partir da mesma espécie vegetal de interesse Angasa *et. al.* (2020) sintetizaram  $Zn_2SnO_4$  para verificar seu efeito nas propriedades fotocatalíticas, estruturais, ópticas e morfológicas do material obtido, respectivamente. Roy *et. al* (2017) usaram extrato da mesma planta na síntese de nanopartículas de cobre.

Trabalhos derivados de extratos de outros tipos de plantas também são mencionados. Sharma *et.al* (2015) prescreve uma rota sintética de nanopartículas de cobre empregando extrato de *Calotropis Gigantea* e suas aplicações em células solares sensibilizadas por corante. Haritha *et.al* sintetizaram (2016) nanopartículas de  $SnO_2$  a partir das cascas da raiz da *Catunaregam spinosa* e examinaram sua capacidade fotocatalítica na degradação de um diazo corante, além de estudar sua cinética reacional. Já Vaishnav *et. al* (2017) testaram a capacidade antimicrobiana e caracterizaram as nanopartículas de óxido de zinco usando extrato alcoólico de *Celosia Argentea*.

Nanopartículas de ZnO também foram sintetizadas por meio de síntese biogênica envolvendo extratos de *Syzygium Cumini* para degradar o azul de metileno para a determinação da sua atividade fotocatalítica. Estudos feitos relatam pela primeira vez a biossíntese de nanopartículas de  $ZrO_2$  utilizando extrato de folhas de *Aloe Vera* como agente hidrolisante em vez de produtos químicos sintéticos (GOWRI, S.; R. GANDHI; M. SUNDRARAJAN.,2014). Outros autores relatam o método verde de síntese de nanopartículas de zircônia usando extrato aquoso de folhas de *Lagerstroemia speciosa*. As nanopartículas sintetizadas foram estudadas quanto à degradação do corante azo sob irradiação solar e atividade citotóxica contra linhagens celulares MCF-7 (SARASWATHI, Sai *et. al.*, 2017).

O óxido de zircônio é um material de caráter inorgânico versátil. É altamente resistente à abrasão, fratura e corrosão. É caracterizado por alta constante dielétrica, condutividade iônica, amplo gap óptico, alta estabilidade química e térmica, baixa perda óptica e alta transparência, o que permite que seja utilizado como material multiuso em aplicações científicas e tecnológicas, como isoladores de calor, dispositivos ópticos e luminescentes, sensores de gás, células a combustível, suportes de catalisadores e atividade antimicrobiana. Em baixa pressão pode ser encontrado nas fases monoclinica, tetragonal e cúbica (BOOBALON, K., VIJAYARAGHAVAN R., CHIDAMBARAM, K., 2010).

O objetivo do presente artigo consiste na utilização extratos alcoólicos derivados de *Impatiens Balsamina*, *Celosia Argentea* e *Syzygium Cumini*, na de síntese do  $ZrO_2$ , de modo a analisar a influência que exercem na formação das fases do óxido obtido no processo biossintético.

## 2. PARTE EXPERIMENTAL

### 2.1 Materiais e reagentes

O butóxido de zircônio (IV) foi obtido a partir de produtos químicos Sigma-Aldrich. Álcool etílico PA (99,8%) usado no preparo dos extratos foi adquirido da NEON Reagentes Analíticos. As folhas frescas das plantas utilizadas foram coletadas no turno matutino na cidade de São Luís do Maranhão (Brasil) conforme indicado na tabela 1.

Tabela 1. Dias, horários e local de coleta das folhas

Planta	Nome popular	Local da coleta	Data	Horário
<b>Syzygium Cumini</b>	Jamelão	Universidade Estadual do Maranhão	07/11/2021	7:50H
<b>Celosea Argentea</b>	Crista de galo	Casa em rua pública (Bairro: Liberdade).	27/03/2022	10:30H
<b>Impatiens Balsamina</b>	Beijo de frade	Casa em rua pública (Bairro: Araçagi).	03/04/2022	8:00H

### 2.2 plantas e a síntese

#### 2.2.1 *Impatiens Balsamina* (Beijo de frade)

É uma planta nativa da Índia utilizada na medicina tradicional para finalidades como, antimicrobianos, anti-reumáticos, bem como para o tratamento de trabalho de parto difícil e dor puerperal. Muitos compostos foram isolados, incluindo fenólicos, flavonóis, pigmentos de antocianina, quinonas e saponinas (QIAN, Huiqin et. al.; 2023)

#### 2.2.2 *Syzygium Cumini* (jamelão)

Para a obtenção das nanopartículas de óxido de zinco utilizou-se extrato das folhas das plantas de *Syzygium cumini* (L.) Skeels (família Myrtaceae), comumente conhecida como “Jamelão”. É uma planta que apresenta vários constituintes químicos e compostos fitoquímicos como taninos, alcalóides, esteróides, flavonóides, terpenóides, ácidos graxos e vitaminas. Os fitoquímicos envolvidos são terpenóides, flavonóides, cetonas, aldeídos, amidas e ácidos carboxílicos. Flavonas, ácidos orgânicos e quinonas são solúveis e responsáveis pela redução imediata de íons metálicos formando as nanopartículas, que possuem uma ampla gama de propriedades magnéticas, eletrônicas e ópticas (CHAKRAVARTY, Archana et. al., 2022)

#### 2.2.3 *Celosia Argentea* (Crista de galo)

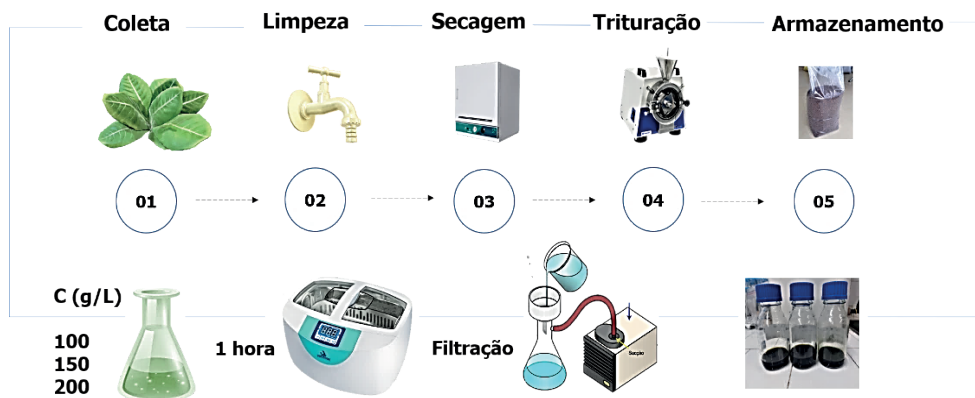
É conhecida como crista de galo emplumada. É uma planta herbácea de origem tropical, isto é, conhecida por suas cores muito brilhantes. Na Índia e na China é conhecida como uma erva daninha problemática. É uma planta usada como planta ornamental. As

folhas são ovais, alternadas, pode apresentar cores como verde, vermelho ou roxo. As folhas são comidas como vegetais; uma boa fonte de proteínas e carboidratos. Suas sementes são usadas para febre e feridas na boca. Na China, flores e sementes usadas no tratamento de gastroenterite e leucorréia. Apresenta várias substâncias químicas complexas de diferentes composições que ocorrem como metabólitos secundários. Eles são agrupados como alcaloides, glicosídeos, flavonoides, saponinas, taninos, carboidratos e óleos essenciais (BRAGA, 2021; LIU, J. et al., 2014).

### 2.3 Preparação dos extratos das plantas

Para o preparo dos extratos as folhas frescas coletadas foram primeiramente lavadas em água corrente para que houvesse a remoção de poeira e partículas sólidas e, depois, com água destilada. As folhas foram secas em estufa por 48 horas a 60 °C, trituradas em moinho de facas e guardadas em sacos plásticos para uso posterior. Foram tomados 10 g do pó de cada uma das folhas em béqueres separados, misturados com 100mL de álcool etílico, submetidas a banho ultrassônico por 1h e filtradas a vácuo. Os extratos alcoólicos foram guardados em frascos âmbar e armazenados em temperatura ambiente. A metodologia adotada pode ser observada na figura 1.

Figura 1. Metodologia adotada no preparo dos extratos



### 2.4 Síntese dos óxidos de zircônio

O método empregado na síntese do  $ZrO_2$  foi o sol-gel. Foram utilizados 8,90 mL de butóxido de zircônio (IV) e misturados com 20 mL do extrato alcoólico e 21,10 mL de etanol. O béquer contendo a solução foi aquecido em temperatura controlada de 60° C e em constante agitação até que o gel fosse obtido. Este procedimento levou em média 3h.

Em seguida o gel foi seco em estufa à temperatura de 100°C durante 24h. O material fora recolhido e calcinado em forno mufla nas temperaturas de 500, 600 e 700°C por 2h e, após esfriamento, guardado para ser caracterizado. A metodologia aqui adotada foi empregada para os três óxidos de zircônio sintetizados e pode ser observada conforme a figura 2.

Figura 2. Metodologia adotada na síntese do  $ZrO_2$



## 2.5 Caracterização

Para identificar a formação de nanopartículas de  $ZrO_2$ , a análise de DRX foi realizada. A técnica de difração de raios X é utilizada para determinação de fases cristalinas em materiais cerâmicos. Isto é possível porque na maior parte desses materiais, os átomos se ordenam em planos cristalinos separados entre si por distâncias da mesma ordem de grandeza dos comprimentos de onda dos raios X. Quando um feixe de raios X incide em um cristal, há interação com os átomos presentes, originando o fenômeno de difração. A difração de raios X ocorre segundo a Lei de Bragg (Equação 1), que estabelece a relação entre o ângulo de difração e a distância entre os planos que a originam, característicos para cada fase cristalina (ALBERS, A. P. F et.al.; 2002).

$$n \lambda = 2 d \operatorname{sen} \theta \quad \text{Equação 1}$$

**n:** número inteiro

**$\lambda$ :** comprimento de onda dos raios X incidentes

**d:** distância interplanar

**$\theta$ :** ângulo de difração

O tamanho do cristalito de  $ZrO_2$  foi calculado usando a fórmula Debye-Scherrer, conforme Equação 2 (FERNANDES, M. T. C.; KAWACHI, E. Y.;2010). Onde **D** é tamanho médio do cristalito, **k** a constante de Scherrer (fator de forma) e  **$\lambda$**  o comprimento de onda

do feixe de raios-X. Enquanto isso, os termos  $\beta$  e  $\theta$  definem a metade máxima da largura total (FWHM) do pico e o ângulo de difração de Bragg, respectivamente.

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta}$$

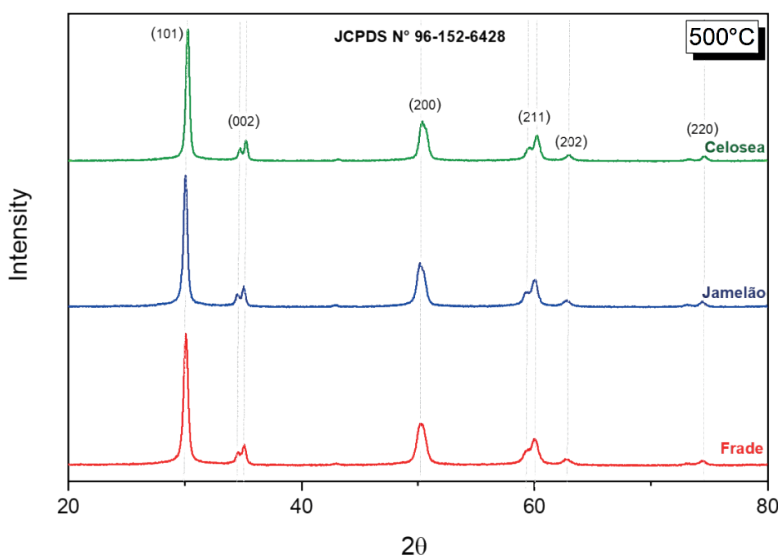
Equação 2

Para caracterização dos óxidos metálicos utilizou-se um espectrômetro modelo SHIMADZU: XRD-7000 com radiação Cu K  $\alpha$  ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ), faixa angular de 10 a 80°, uma largura de passo de 0,02° e um tempo de aquisição de 2s. As fases foram identificadas usando o banco de dados Powder Diffraction File (PDF) (JCPDS, International Center for Diffraction Date).

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

A figura 3 apresenta o Difratograma para o  $\text{ZrO}_2$  sintetizado à temperatura de 500° C. A análise das amostras mostrou a presença da fase tetragonal confirmada por seis picos de difração. Os ângulos e planos cristalográficos característicos da fase tetragonal foram 30,27° (101), 35,13° (002), 50,22° (200), 60,14° (211), 62,89° (202) e 74,53° (220) de acordo cartão de dados JCPDS N° 96 - 152- 6428 de zircônia. Os dados informados sugerem a ausência de fase secundária e estão de acordo com os resultados publicados por Narasaiah *et. al.* (2022) e são correspondentes aos valores de índices de miller hkl.

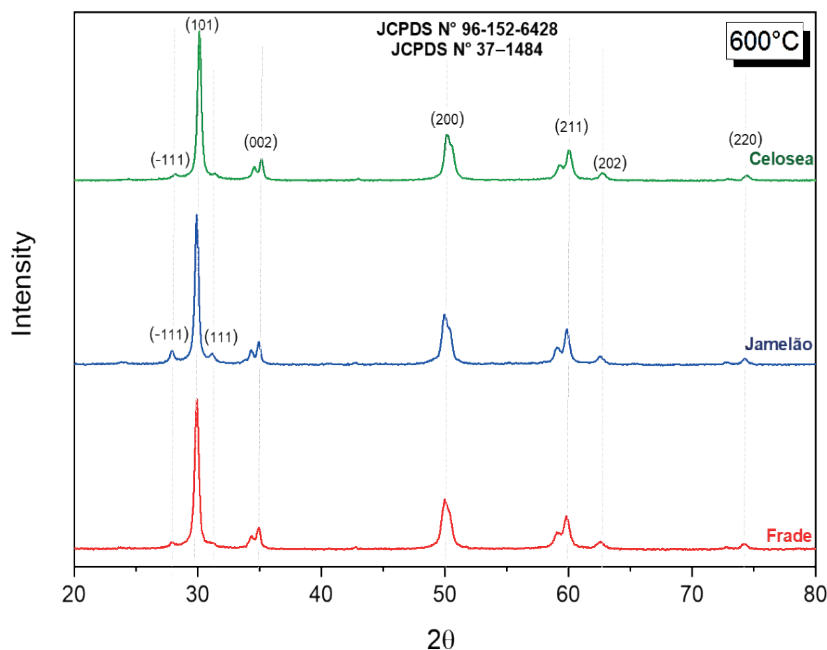
Figura 3. Difratograma do  $\text{ZrO}_2$  a 500°C





Conforme figura 4, os dados obtidos para  $ZrO_2$  sintetizado a  $600^\circ C$  apresentam pequeno pico de difração em  $28,12^\circ$  característico do plano cristalográfico (-111) para o óxido obtido a partir da Celosea. O pico referente a  $28,12^\circ$  aparece também no difratograma do  $ZrO_2$  sintetizado pelo extrato de Jamelão, exibindo em  $31,15^\circ$  outro sinal correspondente ao plano (111), ambos característicos da fase monoclinica da zircônia, sugerindo a presença de fase secundária para o óxido de zircônio tratado a  $600^\circ C$ .

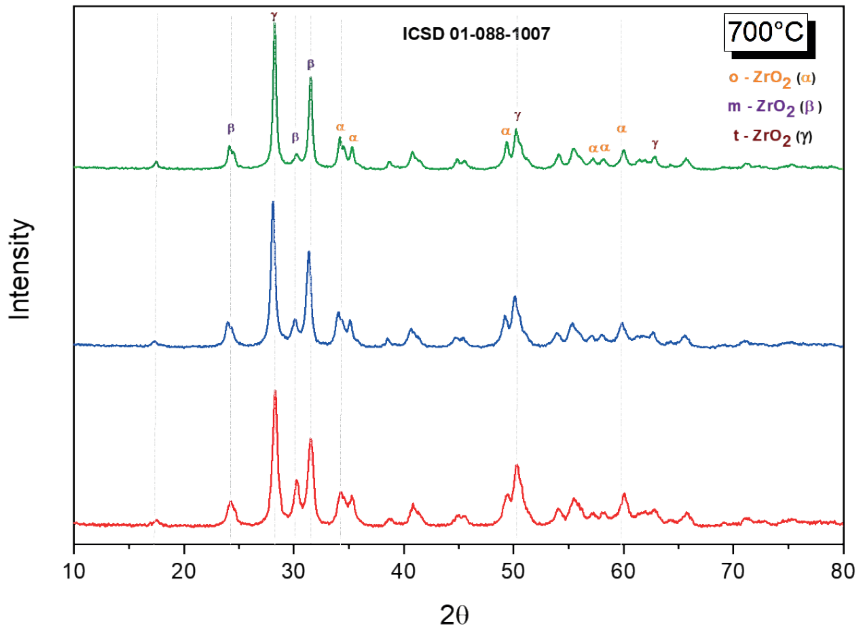
Figura 4. Difratograma do  $ZrO_2$  a  $600^\circ C$



A partir disso é possível estimar que o aumento da temperatura nos processos de calcinação pode resultar em nanomateriais com mais de uma fase. Os dados são correspondentes ao cartão JCPDS N° 37-1484 do  $ZrO_2$  monoclinico (YUAN, Yan *et. al.*, 2022; GOYAL, Pragya *et. al.*, 2021).

No óxido calcinado a  $700^\circ C$ , nota-se que houve um deslocamento e surgimento de fases secundárias que podem ser atribuídas às impurezas presentes no material. O difratograma mostra a presença das fases monoclinica e tetragonal já identificadas nos óxidos calcinados a  $500^\circ C$  e  $600^\circ C$ , mas agora tem-se a evidencia da fase ortorrômbica da zircônia caracterizado por ângulos de  $34,20^\circ$ ;  $35,22^\circ$ ;  $49,28^\circ$ ;  $57,38^\circ$ ;  $58,14^\circ$ ;  $59,94^\circ$ . Os dados obtidos estão em conformidade com os resultados publicado por Lopes (2016) quando sintetizou zircônia dopada com nióbio e encontrou as mesmas fases.

Figura 5. Difratograma do  $ZrO_2$  a  $700^\circ C$



Em todos os resultados obtidos para as análises de DRX, fora observado que a síntese do óxido de zircônio a partir de três extratos diferentes, não alterou as fases obtidas. Acredita-se que a *Celosea*, *Impatiens* e *Syzygium* contemham uma grande quantidade de metabolitos semelhantes e que, em algum aspecto, sigam o mesmo mecanismo de estabilização do material sintetizado. Entretanto, outros estudos devem ser feitos para identificar quais possíveis fitoquímicos estão presentes na composição destas plantas.

O DRX permite determinar o espaçamento entre as camadas atômicas (espaçamento  $d$ ) e também encontrar o tamanho médio do cristalito. O tamanho calculado do cristalito encontra-se na tabela 2 a seguir.

Tabela 2. Tamanho do cristalito em nm para  $ZrO_2$  a diferentes temperaturas

	500°C	600°C	700°C
<b><i>Celosea A.</i></b>	21,41	23,85	22,47
<b><i>Impatiens B.</i></b>	17,39	19,40	16,30
<b><i>Syzygium C.</i></b>	23,85	24,54	18,47

O cristalito é um termo dado a um conjunto de células sistematicamente agrupadas para formar um domínio coerente de difração (JENKINS e SNYDER, 1996). O tamanho do cristalito é um dado importante porque sinaliza se o material obtido na síntese tem

característica nanométrica. Devido ao seu tamanho pequeno, os nanomateriais fornecem uma área de superfície maior quando comparados aos materiais a granel. Tal aspecto explica o fato de possuírem maior reatividade e natureza justificável de algumas propriedades (JAYAPRABAKAR, J. *et.al.*, 2023). A tabela mostra que dentre os três extratos das plantas usadas na síntese da zircônia, a *Impatiens Balsamina* apresentou menor tamanho do cristalito (D). O tamanho do cristalito foi obtido levando-se consideração o pico de maior intensidade nos respectivos difratogramas mostrados. Para todas as temperaturas os valores para a *Impatiens Balsamina* sinalizam maior cristalinidade do material e tal aspecto se refere ao grau de ordem estrutural do sólido.

#### 4. CONCLUSÃO

Foi possível sintetizar o óxido de zircônio a partir dos extratos das folhas das três plantas coletadas. Os dados obtidos a partir da difração de raios-x confirmou a presença das fases tetragonal para  $ZrO_2$  calcinada a 500 °C e das fases tetragonal e monoclinica para zircônia tratada termicamente a 600°C, sendo a fase monoclinica caracterizada como secundária por apresentar pequeno pico de difração. Os resultados obtidos para  $ZrO_2$  a 700° reafirmou a presença das fases monoclinica, tetragonal e, também, da fase ortorrômbica. Um comparativo entre os resultados de DRX para os óxidos sintetizados por diferentes extratos sugere que a partir de 600°C ocorre surgimento de fase secundária para zircônia, fato evidenciado para amostras calcinadas a 700°. O tamanho do cristalito para os materiais sintetizados fora calculado e os resultados obtidos para aqueles obtidos pelo extrato de *Impatiens Balsamina* apresentou menor tamanho. As fases obtidas para os óxidos sintetizados a verde por diferentes extratos resultaram em nanopartículas com mesmas fases para diferentes temperaturas.

#### REFERÊNCIAS

- ALBERS, A. P. F *et.al.* **Um método simples de caracterização de argilominerais por difração de raios X.** Cerâmica, v. 48, n. 305, p. 34-37, jan. 2002.
- ANASTAS, Paul T. and WARNER, John C. **Green Chemistry: Theory and Practice.** By Oxford, UK: Oxford University Press, 1998, 135+xi pages.
- ANGASA, E. **Effect of *Impatiens balsamina* L. extract on structural, morphological, optical, and photocatalytic properties of  $Zn_2SnO_4$ .** JMR&T, 2020.
- ARITONANG, H.F., H, Koleangan; A., Wuntu D. **Synthesis of silver nanoparticles using aqueous extract of medicinal plants' (*Impatiens balsamina* and *Lantana camara*) fresh leaves and analysis of antimicrobial activity.** Int J Microbiol, 2019.
- BALAJI, S. *et al.* **Nano-zirconia – Evaluation of its antioxidant and anticancer activity.** Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology, v. 170, p. 125–133, 2017.

BOOBALON, K., R.Vijayaraghavan, K.Chidambaram. Preparation and characterization of nanocrystalline zircônia powders by the glowing combustion method. *J. Am. Ceram. Soc.*93 (11) (2010) 3651–3656.

BRAGA, C. Celósia plumosa – *Celosia argentea*. Disponível em: <https://www.floresfolhagens.com.br/celosia-plumosa-celosia-argentea/>. Acesso em 20 de outubro de 2021.

CHAKRAVARTY, Archana et. al. **Green synthesis of silver nanoparticles using fruits extracts of *Syzygium cumini* and their bioactivity.** *Chemical Physics Letters*, Volume 795, 2022.

DAVAR, F.; MAJEDI, A.; MIRZAEI, A. **Polyvinyl alcohol thin film reinforced by green synthesized zirconia nanoparticles.** *Ceramics International*, v. 44, n. 16, p. 19377–19382, 2018.

DUAN, H., WANG, D. e LI, Y., “**Green química para síntese de nanopartículas,**” *Chemical Society Reviews*. vol. 44, nº. 16, pp. 5778–5792, 2015.

FERNANDES, M. T. C.; KAWACHI, E. Y. **Influência da quantidade de amônio na síntese de nanopartículas de óxido de ferro por microemulsão.** *Química Nova*, v. 33, n. 6, p. 1242–1246, 2010.

GOWRI, S.; R. GANDHI; M. SUNDRARAJAN. Structural, Optical, Antibacterial and Antifungal Properties of Zirconia Nanoparticles by Biobased Protocol. *Journal of Materials Science & Technology*, V.30, 8, p. 782-790, 2014.

GOYAL, Pragya et.al..Arpan Bhardwaj, Bhupendra Kumar Mehta, Darshana Mehta. **Research article green synthesis of zirconium oxide nanoparticles (ZrO<sub>2</sub>NPs) using *Helianthus annuus* seed and their antimicrobial effects,** *Journal of the Indian Chemical Society*, Volume 98, Issue 8, 2021.

HAMAD, Sadiq et. al. **Green synthesis of ZnO nanoparticles from *Syzygium Cumini* leaves extract with robust photocatalysis applications.** *Journal of Molecular Liquids*, Volume 335, 2021.

HARITHA, E. Green chemical approach towards the synthesis of SnO<sub>2</sub> NPs in argument with photocatalytic degradation of diazo dye and its kinetic studies. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*.

JAYAPRABAKAR, J et. al. Nano materials for green hydrogen production: Technical insights on nano material selection, properties, production routes and commercial applications, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2023.

LIU, J. et al. Mn accumulation and tolerance in *Celosia argentea* Linn: a new Mn-hyperaccumulating plant species. *Journal of Hazardous Materials*, n. 267, p. 136-141, 2014.

LOPES.E.M.et. al. Chemical synthesis and characterization of Nb-ZrO<sub>2</sub> *Ceram. Int.*, 42 (2016), pp. 861-873.

MOHAMED, M.A. et. al. Chapter 1 - **Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy**, Editor(s): Nidal Hilal, Ahmad Fauzi Ismail, Takeshi Matsuura, Darren Oatley-Radcliffe, *Membrane Characterization*, Elsevier, 2017, Pages 3-29.

MUHAMMAD, Nawaz Tahir et. al. **Facile synthesis and characterization of monocrystalline cubic ZrO<sub>2</sub> nanoparticles.** *Solid State Sciences*, Volume 9, Issue 12, 2007, Pages 1105-1109.

NARASIAIH, Boya Palajonnala, **Photocatalytic and Antioxidant Studies of Bioinspired ZrO<sub>2</sub> Nanoparticles Using Agriculture Waste Durva Grass Aqueous Extracts.** *Journal of Hazardous Materials Advances* V. 7, 2022.

P. Koteeswari, Suresh Sagadevan, Is Fatimah, Assefu Kassegn Sibhatu Saiful Izwan Abd Razak, Estelle Leonard, Tetsuo Soga. Green synthesis and characterization of copper oxide nanoparticles and their photocatalytic activity. *Inorganic Chemistry Communications*, 2022.

QIAN, Huiqin et. al. **Impatiens balsamina: An updated review on the ethnobotanical uses, phytochemistry, and pharmacological activity.** *Journal of Ethnopharmacology*, Volume 303,2023.

ROY, K. et. al. Degradation of toxic textile dyes and detection of hazardous  $Hg^{2+}$  by low-cost bioengineered copper nanoparticles synthesized using *Impatiens balsamina* leaf extract. *Mater Res Bull*, 2017.

SARASWATHI, V. Sai.; SANTHAKUMAR, K.. Photocatalytic activity against azo dye and cytotoxicity on MCF-7 cell lines of zirconium oxide nanoparticle mediated using leaves of *Lagerstroemia speciosa*. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, v. 169, p. 47–55, 2017.

SHARMA, J. K. Green synthesis of CuO nanoparticles with leaf extract of *Calotropis gigantea* and its dye-sensitized solar cells applications. *Journal of Alloys and Compounds*, 2015.

SOKOVNIN, S. Yu.et. al. **Properties of ZrO<sub>2</sub> and Ag–ZrO<sub>2</sub> nanopowders prepared by pulsed electron beam evaporation.** *Ceramics International*, Volume 48, Issue 12, 2022, Pages 17703-17713.

VAISHNAV, J.; SUBHA, V.; KIRUBANANDAN, S.; ARULMOZHI, M.; RENGANATHAN, S. **Green synthesis of zinc oxide nanoparticles by celosia argentea and its characterization.** *Journal of Optoelectronics and Biomedical Materials*, 9, 1, p. 59 – 71, 2017.

YUAN, YAN et.al. **Biosynthesis of zirconium nanoparticles (ZrO<sub>2</sub> NPs) by Phyllanthus niruri extract: Characterization and its photocatalytic dye degradation activity.** *Food and Chemical Toxicology*, Volume 168, 2022, 113340.

ZHANG, R.; LIU, H.; HE, D. **Pure monoclinic ZrO<sub>2</sub> prepared by hydrothermal method for isosynthesis.** *Catal. Commun.*, 26 (2012), pp. 244-247

# ASPECTOS ESTRUTURAIS E ELETRÔNICOS DO $\text{TiO}_2$ SOB A PERSPECTIVA DA MODELAGEM COMPUTACIONAL

Data de submissão: 31/05/2023

Data de aceite: 02/06/2024

### **Paulo Roberto Garcês Gonçalves Júnior**

Instituto Federal de Educação  
Ciência e Tecnologia do Maranhão  
Campus São Luís-Maracanã  
São Luís-MA, Brasil.  
<https://orcid.org/0000-0001-6015-4149>

### **Adegilson Costa Linhares**

Instituto Federal de Educação, Ciência e  
Tecnologia do Maranhão  
Programa de Pós-Graduação em Química  
Campus São Luís-Monte Castelo  
São Luís-MA, Brasil  
<http://lattes.cnpq.br/3574744634864652>

### **André Luiz Duarte Abreu**

Instituto Federal de Educação, Ciência e  
Tecnologia do Maranhão  
Programa de Pós-Graduação em Química  
Campus São Luís-Monte Castelo  
São Luís-MA, Brasil  
<http://lattes.cnpq.br/5098877479969103>

### **José Hilton Gomes Rangel**

Instituto Federal de Educação, Ciência e  
Tecnologia do Maranhão  
Departamento Acadêmico de Química  
Campus São Luís-Monte Castelo  
São Luís-MA, Brasil  
<https://orcid.org/0000-0001-7372-6281>

**RESUMO:** O dióxido de titânio é um óxido metálico com várias aplicações tecnológicas e propriedades físico-químicas singulares. Tem sido objeto de muitos estudos relacionados com o progresso científico e tecnológico e atenção especial tem sido dada às investigações no campo da química teórica e da modelagem computacional. Este artigo fornece uma visão geral dos estudos de interesse da comunidade de química computacional sobre as propriedades estruturais e eletrônicas do dióxido de titânio usando metodologias de primeiros princípios. As relações entre essas propriedades e medidas experimentais são discutidas, bem como as possíveis implicações para a melhoria e desenvolvimento de produtos e processos. O texto revisa os resultados computacionais para diferentes polimorfos de dióxido de titânio, incluindo energia *bandgap*, natureza dos defeitos e dopantes e a compreensão dos aspectos químicos envolvidos. O objetivo principal é descrever os desafios enfrentados em algumas dessas pesquisas e as contribuições que o uso do dióxido de titânio pode trazer sob o ponto de vista de sua estrutura eletrônica.

**PALAVRAS-CHAVE:** dióxido de titânio; modelagem computacional; primeiros princípios; estrutura eletrônica.

## STRUCTURAL AND ELECTRONIC ASPECTS OF TiO<sub>2</sub> FROM THE PERSPECTIVE OF COMPUTATIONAL MODELING

**ABSTRACT:** Titanium dioxide is a metallic oxide with a wide range of technological applications and unique physical-chemical properties. It has been the subject of many studies related to scientific and technological progress, with particular attention given to research in the field of theoretical chemistry and computational modeling. This paper provides an overview of studies that are of interest to the computational chemistry community on the structural and electronic properties of titanium dioxide using first-principles methodologies. The relationships between these properties and experimental measurements are discussed, as well as the possible implications for the improvement and development of products and processes. The text reviews computational results for different titanium dioxide polymorphs, including bandgap energy, defect and dopant nature, and the understanding of chemical aspects involved. The main objective is to describe the challenges faced in some of these research projects and the contributions that the use of titanium dioxide can make from the perspective of its electronic structure.

**KEYWORDS:** titanium dioxide; computational modeling; first-principles; electronic structure.

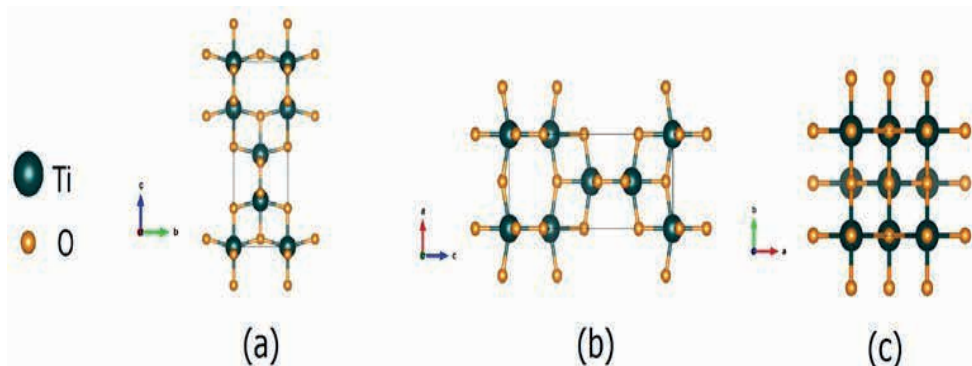
### INTRODUÇÃO

O dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>) é um óxido de metal de transição de grande relevância e que tem atraído muito interesse em pesquisas científicas nas últimas décadas devido, entre outras, às suas propriedades físico-químicas como absorção de luz ultravioleta, elevado índice de refração e semicondutância fotossensível, além do seu baixo custo, natureza atóxica e boa estabilidade química e térmica (ABBAD et al., 2020; LU et al., 2019; PARANGI; MISHRA, 2019; ROY, 2022; WANG et al., 2022a).

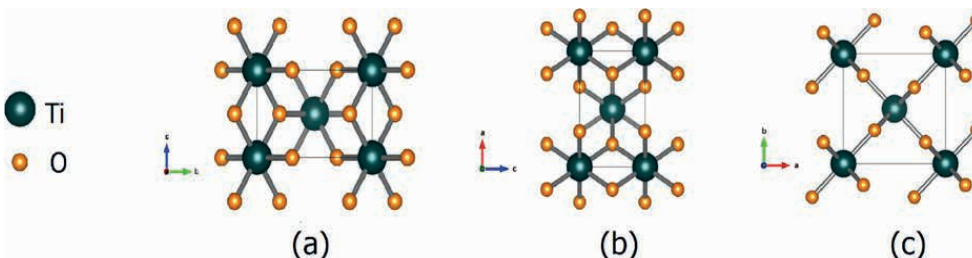
Essas características do TiO<sub>2</sub> são exploradas em diversas aplicações, tais como pigmento em tintas, corantes alimentícios e em produtos de higiene pessoal, em células solares, remediação ambiental, sensores, revestimentos e atividade fotocatalítica diversas. No campo da medicina, já demonstrou ser um bom carreador de fármaco; apresenta a capacidade de mediar a fotodegradação de produtos farmacêuticos, inativação de bactérias e efeito foto-oxidativo de morte em células cancerígenas (ADELANTADO; RÍOS; ZOUGAGH, 2020; ALI et al., 2018; ALIZADEH SANI et al., 2022; ARAÚJO et al., 2022; BALACHANDRAN; MAGESWARI; PREETHI, 2021; CERRATO et al., 2022; EHTESABI et al., 2023; LIU et al., 2022; MUSIAL et al., 2020; PIĄTKOWSKA et al., 2021; TORRES-RAMOS et al., 2022; ZIENTAL et al., 2020).

As formas mais comuns do dióxido de titânio, encontradas na natureza, bem como em sínteses, são anatase, rutilo e broquita, cujas estruturas cristalinas são mostradas nas figuras 1, 2 e 3 (HAIDER; JAMEEL; AL- HUSSAINI, 2019; WANG et al., 2022b).

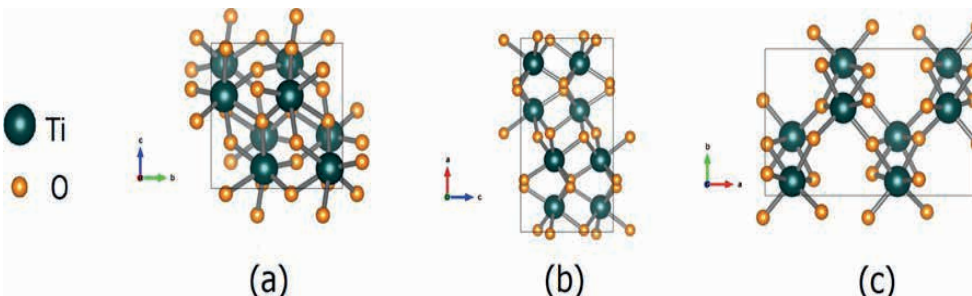
**Figura 1.** Estrutura cristalina tetragonal do  $\text{TiO}_2$  (anatase), grupo espacial  $I41/amd$  (#141-1). Adaptada do *American Mineralogist Crystal Structure Database*, com base no arquivo de informação cristalográfica (HOWARD; SABINE; DICKSON, 1991). (a) visão ao longo do eixo a. (b) visão ao longo do eixo b. (c) visão ao longo do eixo c.



**Figura 2.** Estrutura cristalina tetragonal do  $\text{TiO}_2$  (rutilo), grupo espacial  $P42/mnm$  (#136-1). Adaptada do *American Mineralogist Crystal Structure Database*, com base no arquivo de informação cristalográfica (SWOPE; SMYTH; LARSON, 1995). (a) visão ao longo do eixo a. (b) visão ao longo do eixo b. (c) visão ao longo do eixo c.



**Figura 3.** Estrutura cristalina ortorrômbica do  $\text{TiO}_2$  (broquita), grupo espacial  $Pbca$  (#61-1). Adaptada do *American Mineralogist Crystal Structure Database*, com base no arquivo de informação cristalográfica (MEAGHER; LARGER, 1979). (a) visão ao longo do eixo a. (b) visão ao longo do eixo b. (c) visão ao longo do eixo c.





Por ser um material de múltiplas funcionalidades, várias pesquisas têm despendido esforços à obtenção de  $\text{TiO}_2$  sob diferentes rotas e empregando metodologias analíticas com vista a baixo custo, alto rendimento, com propriedades e desempenho satisfatórios. Dentre os principais processos de síntese do dióxido de titânio podemos citar a deposição química a vapor, síntese eletroquímica, método hidrotermal (solvotermal), precipitação, oxidação direta, eletrodeposição, evaporação térmica, síntese por combustão, síntese verde e o sol-gel (ABISHARANI et al., 2019; ARAVIND; AMALANATHAN; MARY, 2021; HORTI et al., 2019; KAMALUDIN et al., 2018; LUO; TALEB, 2021; MIRONYUK et al., 2020; MOBEEN AMANULLA; SUNDARAM, 2019; NABI; RAZA; TAHIR, 2020; NASIRIAN; MEHRVAR, 2018; NYAMUKAMBA et al., 2018; RAMAKRISHNAN et al., 2018; SHARMA et al., 2020; WANG et al., 2020).

Nesse contexto, em razão de sua referida importância, o  $\text{TiO}_2$  tem despertado muito interesse na química teórica e na comunidade de química computacional (AHMED et al., 2022; CADMEN et al., 2022; CHOU; YA-HSUAN LIOU; CALATAYUD, 2020; DAWSON; ROBERTSON, 2016; DIAZ-URIBE et al., 2020; HMOUDAH et al., 2022; JAFARI; SHAYANFAR, 2019; LI et al., 2015; MALIK; FREDIN, 2022; PANTALEONE et al., 2021; PASTORE; DE ANGELIS, 2015; PHAM; DESKINS, 2020; SCHMITT et al., 2022; SELLI et al., 2019; SELLSCHOPP et al., 2020; SONG et al., 2021; XAVIER et al., 2022; YAN et al., 2015; ZHILTSOVA et al., 2020). A modelagem computacional de óxidos nos fornece subsídios para elucidar a espectroscopia complexa, os fenômenos de superfície e a reatividade química. Estudos *in silico* constituem um importante instrumento de trabalho atualmente, em projetos cada vez mais desafiadores. Em particular, no caso das nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ , cálculos computacionais mostraram serem extremamente úteis para entender como a morfologia, tamanho e estrutura desses materiais e como isso afetam as propriedades eletrônicas e uso em aplicações específicas, tal como a fotocatalise (MACIÀ ESCATLLAR et al., 2019; MALUTA et al., 2019).

Deveras, as simulações computacionais envolvendo a estrutura eletrônica do dióxido de titânio, apesar de sua manifesta simplicidade química, ainda representam um desafio, demandando acurácia, precisão e eficiência na correta descrição de propriedades químicas do sistema óxido. Outrossim, as investigações entre a espécie química de interesse em diferentes sistemas interagentes evidenciam incontáveis possibilidades de simulações computacionais, fornecendo informações que podem ser usadas para entender e prever o comportamento dos materiais em diversas aplicações, tais como em dispositivos eletrônicos, área ambiental, serviços de saúde, entre outros, podendo acelerar o desenvolvimento de novos materiais e processos, além de reduzir os impactos causados pela geração de emissões e resíduos. O objetivo deste trabalho é evidenciar os aspectos metodológicos utilizados em modelagem computacional do dióxido de titânio, na literatura especializada recente e as perspectivas e potenciais contribuições da modelagem computacional do  $\text{TiO}_2$  para o avanço da ciência e tecnologia.

# 1. MÉTODOS *ab initio* APLICADOS À ESTRUTURA ELETRÔNICA DO DIÓXIDO DE TITÂNIO

## 1.1 A banda proibida

Nos últimos anos, a estrutura eletrônica do dióxido de titânio tem sido estudada experimentalmente principalmente por uso de técnicas espectroscópicas, como a espectroscopia de absorção de raios X, espectroscopia de emissão de raios X, espectroscopia de perda de energia de elétrons, espectroscopia de impedância, espectroscopia de fotoemissão ressonante e espectroscopia de elétrons Auger (BRYDSON et al., 1992; DE GROOT et al., 1993; FINKELSTEIN et al., 1999; GÖPEL et al., 1984; HÜFNER; WERTHEIM, 1973; THOMAS et al., 2007; WEIBEL; BOUCHET; KNAUTH, 2006; WOICIK et al., 2002).

O  $\text{TiO}_2$  é considerado um semicondutor de *bandgap* largo, quando comparado a outros semicondutores, o que significa que a energia de banda proibida é relativamente alta, variando de 3,0 a 3,4 eV, dependendo da fase, fator que limita, por exemplo, à absorção de luz solar pelo material à uma pequena porção do espectro, algo em torno de 5% (CHEN; TAKATA; DOMEN, 2017; TANG et al., 1994; TAO; LUTTRELL; BATZILL, 2011; YAGHOUBI et al., 2015).

Além das investigações experimentais, tem crescido estudos computacionais voltados à investigação das propriedades eletrônicas e ópticas do  $\text{TiO}_2$  utilizando diferentes metodologias e estratégias para a obtenção e ajuste dos valores de *gap* de energia (BASERA et al., 2019; HUANG; ZHANG; CHENG, 2021; JARAMILLO-FIERRO et al., 2021; KENMOE et al., 2019; TANG et al., 1995a; WANG; LEWIS, 2005).

Cálculos de primeiros princípios, utilizando o método Hartree-Fock (HF), foram empregados no estudo da estrutura eletrônica da fase anatase  $\text{TiO}_2$ , encontrando valores de *gap* acima de 10 eV, consideravelmente superior e destoante dos obtidos experimentalmente, denotando a limitação do método proposto que negligencia o efeito da correlação eletrônica, que é importante no tratamento de sistemas sólidos ou moleculares complexos (FAHMI et al., 1993). Para além da metodologia HF, um dos métodos de cálculo da estrutura eletrônica com grande êxito atualmente é o que utiliza Teoria do Funcional da Densidade (*Density Functional Theory - DFT*). Desenvolvida para calcular os estados eletrônicos de sólidos (estrutura de bandas e outras propriedades) contendo um grande número de elétrons, tornou-se o método predominante, respondendo por mais de 80% de todos os cálculos de química quântica (TSUNEDA, 2014).

As bases da *DFT* devem-se, principalmente, aos pesquisadores Hohenberg e Kohn que em 1964 propuseram um estudo em que afirmavam que a energia exata de um sistema de muitos corpos podia ser determinada por meio de sua densidade eletrônica. A ideia central dessa pesquisa é sintetizada em dois teoremas, que apresentam um esquema para resolução do problema eletrônico (HOHENBERG; KOHN, 1964). O primeiro

teorema demonstra que o potencial externo sentido pelos elétrons é um funcional único da densidade eletrônica do estado fundamental  $\rho(r)$ . Assim, a energia pode ser descrita como um funcional único da densidade eletrônica. O segundo teorema se refere ao princípio variacional exato para este funcional universal, isto é, a energia no estado fundamental  $E_0$  é mínima para a densidade eletrônica  $[\rho(r)]$  exata. Contudo, os cálculos utilizando a DFT só começaram a ser implementados após a proposição das equações Kohn-Sham (KOHN; SHAM, 1965).

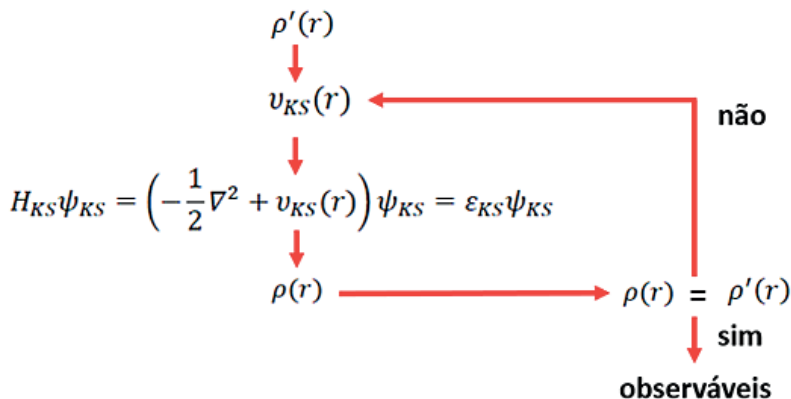
No teorema de Kohn-Sham o funcional de energia é descrito como um sistema de partículas não interagentes submetidas a um potencial arbitrário, que reproduz as condições do sistema interagente, como expresso na Equação 1, onde  $E$  é a energia total do sistema,  $\epsilon_{ks}$  corresponde às energias dos orbitais Kohn-Sham. O termo  $Exc[\rho(r)]$  inclui a troca e a correlação mais a energia cinética residual.

$$E = \sum \epsilon_{ks} - \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr' + Exc[\rho(r)] - \int v(r)\rho(r)dr \quad (1)$$

A solução das equações de Kohn-Sham é obtida por meio de um procedimento auto-consistente e a qualidade dos resultados depende da escolha do funcional de troca e correlação  $Exc[\rho(r)]$ , bem como das funções de base adequada para a descrição dos orbitais Kohn-Sham (PARR; YANG, 1989).

A Figura 4 mostra o procedimento auto-consistente de Kohn-Sham em que o processo iterativo começa com densidade eletrônica tentativa  $\rho'(r)$ , em seguida obtêm-se o  $v_{KS}(r)$  e encontra-se uma nova densidade  $\rho(r)$  aplicando-se os formalismos até que  $\rho(r) = \rho'(r)$  para uma dada tolerância previamente estabelecida. Quando essa condição for atingida temos que, de acordo com o segundo teorema de Hohenberg e Kohn, a densidade eletrônica minimiza a energia e consequentemente o problema está resolvido (KOHN; SHAM, 1965; PARR; YANG, 1989).

**Figura 4.** Procedimento auto-consistente de resolução das equações Kohn-Sham.



Fonte: autoral, adaptado de Oliveira et al. (2009).

Uma das principais ferramentas utilizadas com a DFT são os métodos de aproximação funcional, tais como a Aproximação da Densidade Local (*LDA- Local Density Approximation*) e a Aproximação de Gradiente Generalizado (*GGA-Gradient Generalized Approximation*) (HAFNER, 2008). A primeira das aproximações consiste na aplicação local da energia de troca e correlação do gás de elétrons homogêneo, representado por  $\varepsilon_{xc}^h$ , com densidade equivalente ao valor de  $\rho(r)$ , no ponto  $r$ . O operador por  $\varepsilon_{xc}^h$  pode ser descrito como único termo ou na forma decomposta, separando-se o termo de troca e de correlação  $\varepsilon_c(\rho)$ . A Equação 2 evidencia o formalismo do funcional *LDA* (GUNNARSSON; LUNDQVIST, 1976; PERDEW; ZUNGER, 1981).

$$E_{xc}^{LDA} = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}^h(\rho(r)) d^3r \quad (2)$$

A *LDA* baseia-se no cálculo da energia do sistema a partir da densidade eletrônica em cada ponto do espaço, sem levar em consideração a variação da densidade eletrônica ao longo desse espaço, enquanto que a *GGA* utiliza uma função que utiliza tanto a densidade eletrônica local, quanto o seu gradiente, representado por  $\nabla\rho(r)$ , levando em consideração as interações de curto e longo alcance entre os elétrons, o que a torna mais precisa que a *LDA* (KOHN; SHAM, 1965; PERDEW; YUE, 1986). O funcional *GGA* pode ser representado por um conjunto das Equações 3, 4 e 5, onde o termo  $F(s)$  denota os diversos funcionais *GGA*.

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \int F(s) \rho^{4/3} d\vec{r} \quad (3)$$

$$s = \frac{|\nabla\rho(\vec{r})|}{(2k_F\rho)} \quad (4)$$

$$k_F = (3\pi^2\rho)^{1/3} \quad (5)$$

A metodologia baseada em *DFT* foi utilizada em cálculos de descrição de *bandgap* de diferentes formas polimórficas do  $\text{TiO}_2$ . Labat et al. (2007) utilizando a *DFT-LDA* determinaram o *gap* de energia de 1,85 eV (direto) para a fase rutilo e 1,88 eV (indireto) para a fase anatase, ambos subestimados em relação aos valores experimentais, consubstancialmente ao encontro de outros estudos que utilizaram a mesma aproximação (ASAHI et al., 2000; MO; CHING, 1995). Mesmo o uso da *GGA* não exibiu resultados satisfatórios, como no estudo de Islam et al. que calculou o *gap* direto de energia de 1,90 eV para o rutilo- $\text{TiO}_2$  (ISLAM; BREDOW; GERSON, 2007).

Desta feita, alguns pesquisadores empreenderam trabalhos com a aproximação de gradiente generalizado parametrizado por *Perdew-Burke-Ernzerhof*, o conhecido funcional

*PBE*. (PERDEW; BURKE; ERNZERHOF, 1996) Estudos teóricos utilizando *DFT-PBE* para a fase anatase do  $\text{TiO}_2$  encontraram resultados mais promissores em relação aos trabalhos com *GGA* puro ou *LDA*, obtendo valor do *gap* direto de energia próximo de 2,20 eV, mas ainda significativamente inferior ao valor experimental (DI VALENTIN; PACCHIONI; SELLONI, 2004; LABAT et al., 2007).

As divergências nos valores de *gap* de energia outrora apontadas podem ser justificadas como consequência do erro de auto interação verificadas nos funcionais padrões da *DFT* (COHEN; MORI-SÁNCHEZ; YANG, 2012; VERMA; TRUHLAR, 2020).

Como tentativa de minimizar os erros sistemáticos até então encontrados, alguns estudos voltaram a atenção à correção da subestimação da energia eletrônica, ao se descrever sistemas fortemente correlacionados, principalmente nos elétrons dos orbitais d, lançando-se mão da inclusão do potencial de interação de Coulomb entre os elétrons - termo de correção de U, baseado no modelo de Hubbard (ANISIMOV; ZAAENEN; ANDERSEN, 1991; LIECHTENSTEIN; ANISIMOV; ZAAENEN, 1995). Como exemplo, especificamente no âmbito do espaço unidimensional, combinado à *LDA*, o termo U representa a interação local elétron-elétron que, atrelado a pré-fator empírico C resulta na expressão mostrada na Equação 6 (GUNNARSSON; SCHÖNHAMMER, 1986).

$$E_{xc}^{LDA}[n] = -UC \sum_{i=1}^L n^{4/3} |n \rightarrow ni \quad (6)$$

Nessa equação L representa o número de sítios do sistema e  $n_i$  corresponde à densidade do  $i$ -ésimo sítio. Tal formalismo é o que se passou a denominar pseudo-LDA, que prevê a análise de uma série de propriedades, entre elas o *gap* de energia.

Morgan e Watson (2007) utilizando cálculos de primeiros princípios no estudo da estrutura eletrônica do *bulk* do  $\text{TiO}_2$  na fase rutilo, pelo método DFT- GGA+U, estimaram o *gap* de energia de 2,68 eV, valor muito próximo ao encontrado na pesquisa de Mattioli et al. (2010a) que, utilizando a mesma fase e metodologia semelhante, apontou o *gap* de energia de 2,69 eV. Nesse último, o valor do *bandgap* para a fase anatase foi de 3,23 eV. (MATTIOLI et al., 2010a).

Mostramos que em muitos estudos a LDA e a GGA falham em prever o *bandgap* do dióxido de titânio observado experimentalmente. A introdução do termo Hubbard U permite a localização do excesso de carga eletrônica, com a distribuição qualitativa, dependendo do valor de U aplicado. Entretanto, para se atingir resultados mais satisfatórios das propriedades eletrônicas dos óxidos metálicos outras estratégias de cálculo são implementadas, como a aproximação que utiliza o termo de troca exato do método Hartree-Fock misturado com a aproximação GGA. A forma como esta mistura das duas aproximações é realizada dá origem ao conjunto de funcionais híbridos (MORGAN; WATSON, 2007).

Dentre os funcionais híbridos, o B3LYP, com 20% de contribuição HF, é muito popular na modelagem computacional de sólidos e o seu uso vem crescendo ao longo dos anos em diferentes sistemas óxidos, tais como no dióxido de titânio (BECKE, 1997; ALBUQUERQUE et al., 2012; BELTRÁN; GRACIA; ANDRÉS, 2006; BERARDO, 2015; BERARDO et al., 2014; FLORIANO et al., 2014; MENDIZABAL et al., 2017; PAREDES-GIL et al., 2017; SHAROTRI; SHARMA; SUD, 2019; SWAMY; WILSON, 2014; ZHU et al., 2021).

Muscat et al. (2001) ao discorrerem sobre a descrição de *gap* de energia para diferentes sólidos destacam que o funcional B3LYP apresenta simplicidade de implementação. É computacionalmente eficiente e possui concordância semelhante dos resultados aos obtidos com cálculos correlacionados mais sofisticados ou de teorias de perturbação (MUSCAT; WANDER; HARRISON, 2001).

Outro funcional muito utilizado em estudos teóricos de sólidos é o PBE0 (ADAMO; BARONE, 1999) que se baseia no híbrido de um parâmetro de Becke, com 25% de contribuição HF. Semelhantemente, com a mesma porcentagem HF, o funcional HSE (Heyd-Scuseria-Ernzerhof), incorpora os efeitos de correlação de alta ordem através da mistura um termo de troca exato de HF e um termo de troca GGA ponderados por um fator de mistura empírica (HEYD; SCUSERIA, 2004). A tabela 1 mostra alguns valores de *bandgap* do TiO<sub>2</sub> em diferentes trabalhos teóricos.

Uma situação que precisa ser levada em consideração no uso de funcionais híbridos é que a fração de troca exata é obtida empiricamente, com base no banco de dados e em propriedades de sistemas moleculares, ou seja, a replicação desses parâmetros a sistemas sólidos não está garantida ao nível de precisão que se almeja. Isto posto, uma estratégia disponível é a utilização da DFT dependente-dielétrica, onde se utiliza a função dielétrica óptica inversamente proporcional à fração de troca exata até que a convergência seja alcançada (DAS et al., 2019).

Em complementação à DFT, uma metodologia de primeiros princípios muito utilizada para calcular as propriedades eletrônicas de materiais, em particular o dióxido de titânio, é a aproximação que estima a autoenergia, em termos das funções de Green (G) e da função dielétrica que define a interação coulombiana blindada (W), ou seja, a aproximação GW (KANG; HYBERTSEN, 2010; PATRICK; GIUSTINO, 2012). É uma aproximação de muitos corpos que se vale de uma abordagem baseada em perturbação para corrigir a função de onda Kohn-Sham obtida da DFT. Na GW, a energia de um sistema é calculada como uma soma de dois termos: a energia de um sistema de referência composto por elétrons independentes que interagem com um potencial autoconsistente, e a correção GW, que leva em consideração as interações de muitos corpos entre elétrons, corrigindo a autoenergia eletrônica e as energias de troca e correlação (ONIDA; REINING; RUBIO, 2002).

**Tabela 1.** Valores calculados de *bandgap* do TiO<sub>2</sub> por diferentes métodos.

Estrutura	Gap calculado (eV)	Nível computacional
TiO <sub>2</sub> Anatase 3,18 eV (gap experimental) <sup>b</sup>	12,31	HF <sup>a</sup>
	2,36	PBE <sup>a</sup>
	4,50	PBE0 <sup>a</sup>
	2,33	LDA <sup>a</sup>
	3,98	B3LYP <sup>a</sup>
	3,54	HF-DFT <sup>c</sup>
	3,89	HSE <sup>d</sup>
	2,16	PBE-PAW <sup>d</sup>
	2,30	PBE-GGA <sup>e</sup>
TiO <sub>2</sub> Rutilo 3,03 eV (gap experimental) <sup>g</sup>	12,14	HF <sup>f</sup>
	4,05	PBE0 <sup>f</sup>
	3,53	B3LYP <sup>f</sup>
	1,67	LDA <sup>f</sup>
	1,69	PBE <sup>f</sup>
	2,0	LDA <sup>h</sup>
	2,99	HF-DFT <sup>c</sup>
	3,05	BZW-LDA <sup>i</sup>
	3,39	HSE06 <sup>a</sup>
	3,46	PBE-G0W0 <sup>a</sup>
	3,43	HSE <sup>d</sup>
1,78	PBE-PAW <sup>d</sup>	
2,10	PBE-GGA <sup>e</sup>	
TiO <sub>2</sub> Broquita 3,14 eV (gap experimental) <sup>k</sup>	2,34	PBE-GGA <sup>i</sup>
	3,30	HSE06 <sup>a</sup>
	3,11	HF-DFT <sup>c</sup>

a (LANDMANN; RAULS; SCHMIDT, 2012); b (TANG *et al.*, 1993); c (ZHANG *et al.*, 2005); d (MATTIOLI *et al.*, 2010b); e (FACCIO *et al.*, 2011); f (LABAT *et al.*, 2007); g (TANG *et al.*, 1995b); h (POUMELLEC; DURHAM; GUO, 1991); i (EKUMA; BAGAYOKO, 2011); j (MOHAMAD *et al.*, 2015); k (GRÄTZEL; ROTZINGER, 1985).

## 1.2 Influência de dopantes e vacâncias de oxigênio na rede do TiO<sub>2</sub>

Extensas pesquisas evidenciam que a dopagem de TiO<sub>2</sub> com íons metálicos ou combinação com outros óxidos metálicos pode influenciar uma mudança nas propriedades fotocatalíticas do material final. Além disso, um dos principais exemplos é a diminuição da taxa de recombinação do elétron-buraco e valência para tais fotocatalisadores (MONIZ *et al.*, 2014; TADA *et al.*, 2014).

A vida útil de cargas fotogeradas no caso do TiO<sub>2</sub> dopado com metais é frequentemente aumentada com relação ao material puro, transformando a superfície fotoinduzida em processos redox mais eficientes. Em muitos casos, essas modificações também podem causar fotossensibilização do material (CHEN *et al.*, 2002; DAGHRIR; DROGUI; ROBERT, 2013; PELAEZ *et al.*, 2012).

A dopagem do material também influencia na mudança das estruturas eletrônicas, diminuindo o *bandgap* do semicondutor. Nesse sentido, outro estudo mostra a influência da dopagem de TiO<sub>2</sub> com Nitrogênio, que mostra exatamente como o dopante pode alterar as propriedades eletrônicas do óxido. De acordo com a pesquisa, o Nitrogênio diminui o *bandgap* do material, reduzindo-se também o nível de Fermi para valores de potenciais mais negativos, diminuindo-se então a barreira energética de transferência eletrônica entre o nível de Fermi e a banda de condução (CHEN et al., 2002).

As propriedades estruturais, morfológicas e ópticas do TiO<sub>2</sub> podem ser modificadas através da criação diversos tipos de defeitos. Nesse sentido, a inserção de íons metálicos na rede cristalina do material, provoca o surgimento de vacâncias (espaços vazios na estrutura, quando se adiciona uma impureza à rede, substituindo-se um átomo de Titânio, por exemplo, para incluir outro átomo), que é um tipo de defeito denominado pontual. A presença de vacâncias no TiO<sub>2</sub>, entretanto, pode estar relacionada intimamente à formação de fases secundárias (SOARES, 2013).

O aumento da eficiência da atividade fotocatalítica do TiO<sub>2</sub> é resultado da adição de dopantes à rede cristalina, com deposição de metal na sua superfície, que é atribuído à existência de níveis de Fermi nos metais com energia inferior à banda de condução do semicondutor, dos quais podem atuar como reservatórios para os portadores de cargas fotoinduzidos, prolongando a vida do e<sup>-</sup>/h<sup>+</sup> (CIHLAR et al., 2015).

A dopagem do TiO<sub>2</sub> tem sido considerada como uma forma de aprimorar a capacidade de absorção de luz no espectro eletromagnético região do visível, que é bem limitada. Por isso, muitas técnicas, incluindo dopagem metálica e não metálica foram recentemente empregadas para aumentar a atividade de luz visível do TiO<sub>2</sub> como fotocatalisador (BANERJEE et al., 2015; KHAN et al., 2012; SUBRAMANIAN; WOLF; KAMAT, 2004; YANG et al., 2015).

No entanto, dopar TiO<sub>2</sub> com nitrogênio (N) é uma estratégia muito utilizada devido à sua capacidade de alterar a estrutura eletrônica incorporando estados localizados no intervalo de banda. Kalil *et al.* estudaram os efeitos do dopante nitrogênio nas propriedades eletrônicas do TiO<sub>2</sub>. O estudo mostrou que o nanocristal (TiO<sub>2</sub>) está embutido em uma matriz 15 × 15 × 24, resultando em um vácuo de 6 Å em todas as direções (KAKIL; ABDULLAH; ABDULLAH, 2021). Todas as estruturas geométricas são totalmente otimizadas e os critérios de convergência de energia e força foram definidos para 10<sup>-5</sup>Ry e 10<sup>-4</sup>Ry/a<sub>0</sub>, respectivamente. Um programa de visualização de código aberto chamado XCrysDen é usado para visualizar as configurações de nanocristais de anatase (TiO<sub>2</sub>) dopados com nitrogênio. Um ou dois átomos de oxigênio no local do átomo foram substituídos por átomos de nitrogênio na exploração de anatase dopado com N(TiO<sub>2</sub>) (KAKIL; ABDULLAH; ABDULLAH, 2021; KOKALJ, 1999).

Nesse sentido, um ou dois átomos de oxigênio no local do átomo foram substituídos por átomos de nitrogênio na exploração de anatase dopado com N(TiO<sub>2</sub>). Seis locais



de substituição diferentes foram considerados para um nitrogênio nas facetas para as baixas concentrações de nanocristais dopados com N(TiO<sub>2</sub>). Os locais de substituição são designados da seguinte forma: a: 1L.2N(001), b: 3L.3N(001), c: 2L.2N(011), d:3L.3N(011), e: 2L.3N(101 ) e f: 3L.2N(101). A referida pesquisa evidenciou que em baixas e altas concentrações, as energias de formação de nanocristais dopados N(TiO<sub>2</sub>) na superfície são bem menores em relação as energias das faces diferentes na superfície. A posição da impureza/N-dopante em diferentes faces do cristal afetou de modo significativo a energia de formação em baixas concentrações e que a variação de energia de formação em altas concentrações é mínima (KAKIL; ABDULLAH; ABDULLAH, 2021).

O método *DFT* facilita a interpretação dos estados quânticos e bandas eletrônicas da estrutura, e neste caso é possível compreender o comportamento eletrônico dos sólidos ou moléculas estudadas a partir dos cálculos computacionais. Nesse sentido, os estudos mostram também a densidade de estados eletrônicos *DOS* (*density of states*) e *PDOS* (*projected density of states*) também podem ser discutidos a partir do método *DFT* (GUO et al., 2017).

Em termos da densidade de estados e posição da banda de valência e condução, o *DOS* e o *PDOS* do TiO<sub>2</sub> na forma de nanocristal diferem em comparação àqueles obtidos a partir do *bulk*. Para o TiO<sub>2</sub> dopado com nitrogênio em diferentes faces da rede cristalina, a literatura tem mostrado que os locais intermediários (maior spin ocupado) em baixas concentrações e o estado de spin mais baixo ocupado e o estado ocupado de maior energia em altas concentrações dependem da posição e concentração das impurezas/dopantes (YAO et al., 2011).

As vacâncias de oxigênio são geradas na rede cristalina a partir da remoção de um átomo neutro da estrutura, possibilitando a inserção de um dopante metálico ou não metálico. Nesse caso, o TiO<sub>2</sub> onde o caráter iônico é somente parcial e a posição de energia da banda de condução é muito baixo, os dois elétrons extras na rede preenchem os orbitais 3d vazios, evidenciando a possível mudança na propriedade eletrônica do material (XU et al., 2017).

Além disso, esses dois elétrons associados com o defeito pontual (vacância) podem dar origem a singletos de camada fechada ou estados singleto ou tripleto de camada aberta do mesmo modo que podem ser deslocalizados ao longo de vários íons de titânio ou localizados em íons de titânio simples ou puros (NAIR et al., 2022; XU et al., 2017).

As vacâncias de oxigênio são defeitos pontuais intrínsecos do TiO<sub>2</sub> que influenciam na *bandgap* do sistema. Essas vacâncias geram elétrons desemparelhados associados ao Ti<sup>3+</sup>, o que resulta na criação de níveis de doadores dentro do *bandgap*. Nesse sentido, são geradas trivacâncias (três vacâncias de oxigênio na estrutura do TiO<sub>2</sub>) que conferem uma natureza do tipo p ao TiO<sub>2</sub> devido ao excesso de lacunas, produzindo níveis aceitadores do *bandgap* (NAIR et al., 2022).

Cada vacância de oxigênio deixa dois elétrons de valência que ocupam parcialmente níveis vazios do Ti no subnível 3d e *bandgap*, neste caso, está em torno de 3,2 eV, que torna possível a absorção deste óxido pelo espectro UV. Porém, isso poderia ser reduzido efetivamente por tais defeitos que forem introduzidos aos níveis eletrônicos adicionais dentro do *bandgap* do  $\text{TiO}_2$  (NAIR et al., 2022).

Entretanto, as características da estrutura eletrônica da vacância de oxigênio, de acordo com os métodos computacionais, dependem fortemente do tipo de funcional empregado. Com o funcional GGA-PBE, uma solução completamente deslocalizada é encontrada, onde os dois elétrons são compartilhados em todos os íons de titânio e os estados singleto e tripleto sendo praticamente degenerados. Além disso, os níveis de energia referentes ao excesso de elétrons na estrutura localizam-se na banda de condução, mostrando que possivelmente o *bandgap* do sistema é elevado, denotando que ele pode ser um material quase isolante (DI VALENTIN; PACCHIONI; SELLONI, 2009). O funcional híbrido B3LYP oferece, em contrapartida ao funcional GGA-PBE, uma solução completamente diferente para o sistema  $\text{TiO}_2$ . Neste caso, o estado fundamental é um tripleto, e os elétrons extras estão localizados em íons distintos (não necessariamente entre os primeiros vizinhos do íon onde localiza-se a vacância de oxigênio). E partir desses dados, segundo o estudo, um dos elétrons está localizado em um átomo de Ti5c e o outro em duas camadas do átomo de Ti6c, e na terceira solução, ambos os elétrons são deslocalizados pelo funcional PBE e a diferença entre as energias desses elétrons, respectivamente, é de 0,01 eV menor Ti5c e Ti6c e 0,17 eV maior em energia (DI VALENTIN; PACCHIONI; SELLONI, 2009).

## CONSIDERAÇÕES FINAIS

No presente trabalho foi apresentado um estudo de revisão sobre o dióxido de titânio em seus aspectos estruturais e eletrônicos no campo da química computacional. A literatura sobre abordagens teóricas dos diversos polimorfos do dióxido de titânio tem crescido nos últimos anos e diferentes metodologias tem sido aprimorada no intuito de se obter resultados mais precisos e eficazes a um custo computacional razoável. Ênfase especial foi dada aos aspectos teóricos empregados no método baseado na Teoria do Funcional de Densidade (*DFT*) e os diversos protocolos de cálculos a ela correlacionados. Graças às aproximações da *DFT* foi possível, por exemplo, aumentar consideravelmente o conhecimento das propriedades fundamentais do dióxido de titânio, a natureza das superfícies de suas principais fases e o papel e as características eletrônicas dos defeitos mais comuns, como as vacâncias de oxigênio, bem como a descrição dos processos de absorção da luz e da formação elétron-buraco, com boa precisão. É importante pontuar que, embora os métodos químicos computacionais estejam em evidente expansão, algumas limitações metodológicas na descrição das vacâncias de oxigênio estão postas, a exemplo,

o tamanho do sistema. Os desafios da modelagem computacional se tornam ainda maior quando se almeja descrever modelos mais eficientes e robustos de sistemas complexos como nanopartículas de dióxido de titânio com centenas e até milhares de átomos. Outro aspecto relevante é que a DFT e outros métodos baseados em condições de contorno periódicas podem não capturar adequadamente os efeitos de superfície e as interações entre as vacâncias de oxigênio e as espécies próximas à superfície, afetando a precisão na descrição das propriedades eletrônicas. Além disso, as vacâncias de oxigênio no  $\text{TiO}_2$  podem levar a correlações eletrônicas fortes, onde os métodos de *DFT* padrão podem não ser adequados para descrever adequadamente as propriedades eletrônicas desses sistemas. Ademais, o tamanho da célula utilizado nos cálculos pode afetar os resultados, especialmente quando as vacâncias estão próximas das bordas da célula. Portanto, é importante considerar a convergência dos resultados com relação ao tamanho da célula. A superação dessas limitações requer abordagens teóricas mais avançadas, desenvolvimento de novos métodos e consideração cuidadosa das condições do sistema em estudo. Noutro giro, as perspectivas futuras do cálculo do *bandgap* do  $\text{TiO}_2$  envolvem o desenvolvimento de métodos mais precisos e eficientes que possam fornecer resultados mais confiáveis. Nesse contexto a implementação de funcionais híbridos tem se mostrado promissor para o cálculo de *bandgap* do  $\text{TiO}_2$ . O desenvolvimento de métodos de *GW* mais eficientes e acessíveis é uma área de pesquisa ativa e pode proporcionar resultados mais precisos para o cálculo do *bandgap*. Além disso, o uso de funções de onda planas, correção de força total e a inclusão de efeitos de dispersão, também podem melhorar a precisão dos cálculos do *bandgap*. Ademais, o  $\text{TiO}_2$  é frequentemente usado em aplicações fotocatalíticas e pode interagir com solventes. Portanto, a consideração dos efeitos de solvente no cálculo do *bandgap*, pode ser uma perspectiva/alternativa importante. Por fim, a partir da aplicação da dinâmica molecular aplicada aos átomos do  $\text{TiO}_2$ , podemos obter informações valiosas que podem ser usadas para melhorar o cálculo do *bandgap*, tais como a avaliação dos estados excitados, a inclusão dos efeitos da temperatura, o estudo da influência do ambiente e os processos de relaxação eletrônica e estrutural que ocorrem após a excitação no  $\text{TiO}_2$ . Com o avanço contínuo da teoria e dos métodos computacionais, é provável que novas abordagens e técnicas sejam desenvolvidas para melhorar a precisão e a eficiência dos cálculos, possibilitando uma compreensão mais aprofundada das propriedades eletrônicas do  $\text{TiO}_2$  e de outros materiais.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Maranhão (IFMA) e ao Programa de Pós-Graduação em Química do IFMA.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABBAD, S. et al. Effect of silver doping on the photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> nanopowders synthesized by the sol-gel route. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 8, n. 3, 1 jun. 2020.

ABISHARANI, J. M. et al. Green synthesis of TiO<sub>2</sub> Nanoparticles using Cucurbita pepo seeds extract. **Materials Today: Proceedings**, v. 14, p. 302–307, 2019.

ADAMO, C.; BARONE, V. Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: The PBE0 model. **The Journal of Chemical Physics**, v. 110, n. 13, p. 6158–6170, abr. 1999.

ADELANTADO, C.; RÍOS, Á.; ZOUAGH, M. A new nanometrological strategy for titanium dioxide nanoparticles screening and confirmation in personal care products by CE-splCP-MS. **Talanta**, v. 219, p. 121385, nov. 2020.

AHMED, S. et al. Phenol degradation of waste and stormwater on a flat plate photocatalytic reactor with TiO<sub>2</sub> on glass slide: An experimental and modelling investigation. **Journal of Water Process Engineering**, v. 47, 2022.

ALBUQUERQUE, A. R. et al. DFT study with inclusion of the grimme potential on anatase TiO<sub>2</sub>: Structure, electronic, and vibrational analyses. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 116, n. 47, 2012.

ALI, I. et al. Recent advances in syntheses, properties and applications of TiO<sub>2</sub> nanostructures. **RSC Advances**, v. 8, n. 53, p. 30125–30147, 2018.

ALIZADEH SANI, M. et al. Titanium dioxide nanoparticles as multifunctional surface-active materials for smart/active nanocomposite packaging films. *Advances in Colloid and Interface Science*, v. 300, p. 102593, fev. 2022.

ANISIMOV, V. I.; ZAAENEN, J.; ANDERSEN, O. K. Band theory and Mott insulators: Hubbard U instead of Stoner I. **Physical Review B**, v. 44, n. 3, 1991.

ARAÚJO, M. J. et al. Proteomics reveals multiple effects of titanium dioxide and silver nanoparticles in the metabolism of turbot, *Scophthalmus maximus*. *Chemosphere*, v. 308, p. 136110, dez. 2022.

ARAVIND, M.; AMALANATHAN, M.; MARY, M. S. M. Synthesis of TiO<sub>2</sub> nanoparticles by chemical and green synthesis methods and their multifaceted properties. **SN Applied Sciences**, v. 3, n. 4, p. 409, 3 abr. 2021.

ASAHI, R. et al. Electronic and optical properties of anatase TiO<sub>2</sub>. **Physical Review B**, v. 61, n. 11, p. 7459–7465, 15 mar. 2000.

BALACHANDRAN, K.; MAGESWARI, S.; PREETHI, A. Photocatalytic decomposition of A549-lung cancer cells by TiO<sub>2</sub> nanoparticles. *Materials Today: Proceedings*, v. 37, p. 1071–1074, 2021.

BANERJEE, B. et al. Green synthesis of Pt-doped TiO<sub>2</sub> nanocrystals with exposed (001) facets and mesoscopic void space for photo-splitting of water under solar irradiation. **Nanoscale**, v. 7, n. 23, p. 10504–10512, 2015.

BASERA, P. et al. Stability of non-metal dopants to tune the photo-absorption of TiO<sub>2</sub> at realistic temperatures and oxygen partial pressures: A hybrid DFT study. **Scientific Reports**, v. 9, n. 1, 2019.

BELTRÁN, A.; GRACIA, L.; ANDRÉS, J. Density functional theory study of the brookite surfaces and phase transitions between natural titania polymorphs. *Journal of Physical Chemistry B*, v. 110, n. 46, 2006. BERARDO, E. et al. Modeling excited states in TiO<sub>2</sub> nanoparticles: On the accuracy of a TD-DFT based description. **Journal of Chemical Theory and Computation**, v. 10, n. 3, 2014.

BERARDO, E. Modelling the Excited State Properties of TiO<sub>2</sub> Nanoparticles. University College London, 2015.

BRYDSON, R. et al. Electron energy-loss near-edge structures at the oxygen K edges of titanium(IV) oxygen compounds. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 4, n. 13, 1992.

CADMEN, N. et al. Dopamine Adsorption on Rutile TiO<sub>2</sub>(110): Geometry, Thermodynamics, and Core-Level Shifts from First Principles. **ACS Omega**, v. 7, n. 5, 2022.

CERRATO, E. et al. The role of Cerium, Europium and Erbium doped TiO<sub>2</sub> photocatalysts in water treatment: A mini-review. **Chemical Engineering Journal Advances**, v. 10, p. 100268, maio 2022.

CHEN, C. et al. Effect of Transition Metal Ions on the TiO<sub>2</sub>-Assisted Photodegradation of Dyes under Visible Irradiation: A Probe for the Interfacial Electron Transfer Process and Reaction Mechanism. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 106, n. 2, p. 318–324, 1 jan. 2002.

CHEN, S.; TAKATA, T.; DOMEN, K. Particulate photocatalysts for overall water splitting. **Nature Reviews Materials**, v. 2, 2017.

CHOU, H. H.; YA-HSUAN LIOU, S.; CALATAYUD, M. Modelling rutile TiO<sub>2</sub>nanorod growth preferences: A density functional theory study. *Catalysis Today*, 2020.

CIHLAR, J. et al. Biphasic anatase-brookite nanoparticles prepared by sol–gel complex synthesis and their photocatalytic activity in hydrogen production. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 40, n. 7, p. 2950–2962, fev. 2015.

COHEN, A. J.; MORI-SÁNCHEZ, P.; YANG, W. **Challenges for density functional theory. Chemical Reviews**, 2012.

DAGHRIR, R.; DROGUI, P.; ROBERT, D. Modified TiO<sub>2</sub> For Environmental Photocatalytic Applications: A Review. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 52, n. 10, p. 3581–3599, 13 mar. 2013.

DAS, T. et al. Band Gap of 3D Metal Oxides and Quasi-2D Materials from Hybrid Density Functional Theory: Are Dielectric-Dependent Functionals Superior? **Journal of Chemical Theory and Computation**, v. 15, n. 11, p. 6294–6312, 12 nov. 2019.

DAWSON, J. A.; ROBERTSON, J. Improved Calculation of Li and Na Intercalation Properties in Anatase, Rutile, and TiO<sub>2</sub>(B). **Journal of Physical Chemistry C**, v. 120, n. 40, 2016.

DE GROOT, F. M. F. et al. Oxygen 1s x-ray absorption of tetravalent titanium oxides: A comparison with single-particle calculations. **Physical Review B**, v. 48, n. 4, 1993.

DI VALENTIN, C.; PACCHIONI, G.; SELONI, A. Origin of the different photoactivity of N-doped anatase and rutile TiO<sub>2</sub>. **Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics**, v. 70, n. 8, 2004.

- DI VALENTIN, C.; PACCHIONI, G.; SELLONI, A. Reduced and n-Type Doped TiO<sub>2</sub>: Nature of Ti3+ Species. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 113, n. 48, p. 20543–20552, 3 dez. 2009.
- DIAZ-URIBE, C. et al. TiO<sub>2</sub> thin films sensitization with natural dyes extracted from *Bactris guineensis* for photocatalytic applications: Experimental and DFT study. **Journal of Saudi Chemical Society**, v. 24, n. 5, 2020.
- EHTESABI, H. et al. The application of green synthesis nanoparticles in wound healing: a review. **Materials Today Sustainability**, v. 21, p. 100272, mar. 2023.
- EKUMA, C. E.; BAGAYOKO, D. Ab-initio Electronic and Structural Properties of Rutile Titanium Dioxide. **Japanese Journal of Applied Physics**, v. 50, n. 10R, p. 101103, 1 out. 2011.
- FACCIO, R. et al. Current Trends in Materials for Dye Sensitized Solar Cells. Recent Patents on Nanotechnology, v. 5, n. 1, p. 46–61, 1 jan. 2011.
- FAHMI, A. et al. Theoretical analysis of the structures of titanium dioxide crystals. **Physical Review B**, v. 47, n. 18, 1993.
- FINKELSTEIN, L. D. et al. Band approach to the excitation-energy dependence of x-ray fluorescence of TiO<sub>2</sub>. **Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics**, v. 60, n. 4, 1999.
- FLORIANO, E. A. et al. Preparation of TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> thin films by sol-gel method and periodic B3LYP simulations. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 118, n. 31, 2014.
- GÖPEL, W. et al. Surface defects of TiO<sub>2</sub>(110): A combined XPS, XAES AND ELS study. **Surface Science**, v. 139, n. 2–3, 1984.
- GRÄTZEL, M.; ROTZINGER, F. P. The influence of the crystal lattice structure on the conduction band energy of oxides of titanium(IV). **Chemical Physics Letters**, v. 118, n. 5, p. 474–477, ago. 1985.
- GUNNARSSON, O.; LUNDQVIST, B. I. Exchange and correlation in atoms, molecules, and solids by the spin-density-functional formalism. **Physical Review B**, v. 13, n. 10, p. 4274–4298, 15 maio 1976.
- GUNNARSSON, O.; SCHÖNHAMMER, K. Density-Functional Treatment of an Exactly Solvable Semiconductor Model. **Physical Review Letters**, v. 56, n. 18, p. 1968–1971, 5 maio 1986.
- GUO, L. et al. Periodically Patterned Au-TiO<sub>2</sub> Heterostructures for Photoelectrochemical Sensor. **ACS Sensors**, v. 2, n. 5, p. 621–625, 26 maio 2017.
- HAFNER, J. **Ab-initio simulations of materials using VASP: Density-functional theory and beyond**. **Journal of Computational Chemistry** John Wiley and Sons Inc., , 2008.
- HAIDER, A. J.; JAMEEL, Z. N.; AL-HUSSAINI, I. H. M. Review on: Titanium Dioxide Applications. **Energy Procedia**, v. 157, p. 17–29, jan. 2019.
- HEYD, J.; SCUSERIA, G. E. Efficient hybrid density functional calculations in solids: Assessment of the Heyd–Scuseria–Ernzerhof screened Coulomb hybrid functional. **The Journal of Chemical Physics**, v. 121, n. 3, p. 1187–1192, 15 jul. 2004.

- HMOUDAH, M. et al. Competitive adsorption of Alizarin Red S and Bromocresol Green from aqueous solutions using brookite TiO<sub>2</sub> nanoparticles: experimental and molecular dynamics simulation. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 29, n. 51, 2022.
- HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous electron gas. **Physical Review**, v. 136, n. 3B, 1964.
- HORTI, N. C. et al. Synthesis and photoluminescence properties of titanium oxide (TiO<sub>2</sub>) nanoparticles: Effect of calcination temperature. **Optik**, v. 194, p. 163070, out. 2019.
- HOWARD, C. J.; SABINE, T. M.; DICKSON, F. Structural and thermal parameters for rutile and anatase. **Acta Crystallographica Section B Structural Science**, v. 47, n. 4, p. 462–468, 1 ago. 1991.
- HUANG, X.; ZHANG, H.; CHENG, X. L. Bandgaps in free-standing monolayer TiO<sub>2</sub>: Ab initio diffusion quantum Monte Carlo study. **International Journal of Quantum Chemistry**, v. 121, n. 12, 2021.
- HÜFNER, S.; WERTHEIM, G. K. X-ray photoelectron band structure of some transition-metal compounds. **Physical Review B**, v. 8, n. 10, 1973.
- ISLAM, M. M.; BREDOW, T.; GERSON, A. Electronic properties of oxygen-deficient and aluminum-doped rutile TiO<sub>2</sub> from first principles. **Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics**, v. 76, n. 4, 2007.
- JAFARI, S.; SHAYANFAR, A. Modeling to predict the cytotoxicity of SiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub> nanoparticles. **Marmara Pharmaceutical Journal**, v. 23, n. 2, 2019.
- JARAMILLO-FIERRO, X. et al. Dft study of methylene blue adsorption on ZnTiO<sub>3</sub> and TiO<sub>2</sub> surfaces (101). **Molecules**, v. 26, n. 13, 2021.
- KAKIL, S. A.; ABDULLAH, H. Y.; ABDULLAH, T. G. Electronic properties of (TiO<sub>2</sub>)<sub>33</sub> nanocrystals with nitrogen impurities at different facets: a DFT study. **Molecular Simulation**, v. 47, n. 14, p. 1185–1197, 22 set. 2021.
- KAMALUDIN, R. et al. Visible-Light-Driven Photocatalytic N-Doped TiO<sub>2</sub> for Degradation of Bisphenol A (BPA) and Reactive Black 5 (RB5) Dye. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 229, n. 11, p. 363, 26 nov. 2018.
- KANG, W.; HYBERTSEN, M. S. Quasiparticle and optical properties of rutile and anatase TiO<sub>2</sub>. **Physical Review B**, v. 82, n. 8, p. 085203, 12 ago. 2010. KENMOE, S. et al. Electronic and optical properties of pristine, N- and S-doped water-covered TiO<sub>2</sub> nanotube surfaces. **Journal of Chemical Physics**, v. 150, n. 4, 2019.
- KHAN, M. M. et al. Enhancement in the Photocatalytic Activity of Au@TiO<sub>2</sub> Nanocomposites by Pretreatment of TiO<sub>2</sub> with UV Light. **Bulletin of the Korean Chemical Society**, v. 33, n. 5, p. 1753–1758, 20 maio 2012.
- KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. **Physical Review**, v. 140, n. 4A, 1965.
- KOKALJ, A. XCrySDen—a new program for displaying crystalline structures and electron densities. **Journal of Molecular Graphics and Modelling**, v. 17, n. 3–4, p. 176–179, jun. 1999.

LABAT, F. et al. Density functional theory analysis of the structural and electronic properties of TiO<sub>2</sub> rutile and anatase polytypes: Performances of different exchange-correlation functionals. **Journal of Chemical Physics**, v. 126, n. 15, 2007.

LANDMANN, M.; RAULS, E.; SCHMIDT, W. G. The electronic structure and optical response of rutile, anatase and brookite TiO<sub>2</sub>. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 24, n. 19, p. 195503, 16 maio 2012.

LI, C. et al. Facet-dependent photoelectrochemical performance of TiO<sub>2</sub> nanostructures: An experimental and computational study. **Journal of the American Chemical Society**, v. 137, n. 4, 2015.

LIECHTENSTEIN, A. I.; ANISIMOV, V. I.; ZAAANEN, J. Density-functional theory and strong interactions: Orbital ordering in Mott-Hubbard insulators. **Physical Review B**, v. 52, n. 8, 1995.

LIU, S. et al. Applications of Titanium Dioxide Nanostructure in Stomatology. **Molecules**, v. 27, n. 12, p. 3881, 17 jun. 2022.

LU, Z. et al. A facile dopamine-assisted method for the preparation of antibacterial surfaces based on Ag/TiO<sub>2</sub> nanoparticles. **Applied Surface Science**, v. 481, p. 1270–1276, jul. 2019.

LUO, W.; TALEB, A. Large-Scale Synthesis Route of TiO<sub>2</sub> Nanomaterials with Controlled Morphologies Using Hydrothermal Method and TiO<sub>2</sub> Aggregates as Precursor. **Nanomaterials**, v. 11, n. 2, p. 365, 1 fev. 2021.

MACIÀ ESCATLLAR, A. et al. Efficient preparation of TiO<sub>2</sub> nanoparticle models using interatomic potentials. **Journal of Chemical Physics**, v. 150, n. 21, 2019. MALIK, A. S.; FREDIN, L. A. Untangling product selectivity on clean low index rutile TiO<sub>2</sub> surfaces using first-principles calculations. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 25, n. 3, 2022.

MALUTA, N. E. et al. Computational simulation model for dye adsorption in nano TiO<sub>2</sub> film for the applications in dye sensitized solar cells. **Environmental Engineering and Management Journal**, v. 18, n. 3, 2019.

MATTIOLI, G. et al. Deep versus shallow behavior of intrinsic defects in rutile and anatase TiO<sub>2</sub> polymorphs. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 114, n. 49, 2010a.

MATTIOLI, G. et al. Deep versus Shallow Behavior of Intrinsic Defects in Rutile and Anatase TiO<sub>2</sub> Polymorphs. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 114, n. 49, p. 21694–21704, 16 dez. 2010b.

MEAGHER, E. P.; LARGER, G. A. Polyhedral thermal expansion in the TiO<sub>2</sub> polymorphs: Refinement of the crystal structures of rutile and brookite at high temperature Sample at 425 degrees C. **Canadian Mineralogist**, v. 17, p. 77–85, 1979.

MENDIZABAL, F. et al. Electronic and optical properties of metalloporphyrins of zinc on TiO<sub>2</sub> cluster in dye-sensitized solar-cells (DSSC). A quantum chemistry study. **RSC Advances**, v. 7, n. 68, 2017.

MIRONYUK, I. F. et al. Methods of Titanium Dioxide Synthesis (Review). **Physics and Chemistry of Solid State**, v. 21, n. 3, p. 462–477, 30 set. 2020. MO, S. DI; CHING, W. Y. Electronic and optical properties of three phases of titanium dioxide: Rutile, anatase, and brookite. **Physical Review B**, v. 51, n. 19, 1995.



- MOBEEN AMANULLA, A.; SUNDARAM, R. Green synthesis of TiO<sub>2</sub> nanoparticles using orange peel extract for antibacterial, cytotoxicity and humidity sensor applications. **Materials Today: Proceedings**, v. 8, p. 323–331, 2019.
- MOHAMAD, M. et al. A density functional study of structural, electronic and optical properties of titanium dioxide: Characterization of rutile, anatase and brookite polymorphs. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 31, p. 405–414, mar. 2015.
- MONIZ, S. J. A. et al. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> Nanocomposites for Enhanced Charge Separation and Photocatalytic Activity. **Chemistry - A European Journal**, v. 20, n. 47, p. 15571–15579, 17 nov. 2014.
- MORGAN, B. J.; WATSON, G. W. A DFT+U description of oxygen vacancies at the TiO<sub>2</sub> rutile (110) surface. **Surface Science**, v. 601, n. 21, p. 5034–5041, nov. 2007.
- MUSCAT, J.; WANDER, A.; HARRISON, N. M. On the prediction of band gaps from hybrid functional theory. **Chemical Physics Letters**, v. 342, n. 3–4, 2001. MUSIAL, J. et al. Titanium Dioxide Nanoparticles in Food and Personal Care Products—What Do We Know about Their Safety? **Nanomaterials**, v. 10, n. 6, p. 1110, 4 jun. 2020.
- NABI, G.; RAZA, W.; TAHIR, M. B. Green Synthesis of TiO<sub>2</sub> Nanoparticle Using Cinnamon Powder Extract and the Study of Optical Properties. **Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials**, v. 30, n. 4, p. 1425–1429, 1 abr. 2020.
- NAIR, R. V et al. A review on optical bandgap engineering in TiO<sub>2</sub> nanostructures via doping and intrinsic vacancy modulation towards visible light applications. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 55, n. 31, p. 313003, 4 ago. 2022.
- NASIRIAN, M.; MEHRVAR, M. Photocatalytic degradation of aqueous Methyl Orange using nitrogen-doped TiO<sub>2</sub> photocatalyst prepared by novel method of ultraviolet-assisted thermal synthesis. **Journal of Environmental Sciences**, v. 66, p. 81–93, abr. 2018.
- NYAMUKAMBA, P. et al. Synthetic Methods for Titanium Dioxide Nanoparticles: A Review. Em: **Titanium Dioxide - Material for a Sustainable Environment**. [s.l.] InTech, 2018.
- OLIVEIRA, A. F. et al. **Density-functional based tight-binding: An approximate DFT method**. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, 2009. ONIDA, G.; REINING, L.; RUBIO, A. Electronic excitations: density-functional versus many-body Green's-function approaches. **Reviews of Modern Physics**, v. 74, n. 2, p. 601–659, 7 jun. 2002.
- PANTALEONE, S. et al. First-Principles Modeling of Protein/Surface Interactions. Polyglycine Secondary Structure Adsorption on the TiO<sub>2</sub>(101) Anatase Surface Adopting a Full Periodic Approach. **Journal of Chemical Information and Modeling**, v. 61, n. 11, 2021.
- PARANGI, T.; MISHRA, M. K. Titania Nanoparticles as Modified Photocatalysts: A Review on Design and Development. **Comments on Inorganic Chemistry**, v. 39, n. 2, p. 90–126, 4 mar. 2019.
- PAREDES-GIL, K. et al. Electronic structure and optical properties calculation of Zn-porphyrin with N-annulated perylene adsorbed on TiO<sub>2</sub> model for dye-sensitized solar cell applications: A DFT/TD-DFT study. **Computational Materials Science**, v. 126, 2017.
- PARR, R. G.; YANG, W. Density functional theory of atoms and molecules; Oxford University Press: New York. **International Journal of Quantum Chemistry**, 1989.

- PASTORE, M.; DE ANGELIS, F. First-principles modeling of a dye-sensitized TiO<sub>2</sub>/IrO<sub>2</sub> photoanode for water oxidation. **Journal of the American Chemical Society**, v. 137, n. 17, 2015.
- PATRICK, C. E.; GIUSTINO, F. GW quasiparticle bandgaps of anatase TiO<sub>2</sub> starting from DFT + U. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 24, n. 20, p. 202201, 23 maio 2012.
- PELAEZ, M. et al. A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 125, p. 331–349, ago. 2012.
- PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Generalized gradient approximation made simple. **Physical Review Letters**, v. 77, n. 18, 1996.
- PERDEW, J. P.; YUE, W. Accurate and simple density functional for the electronic exchange energy: Generalized gradient approximation. **Physical Review B**, v. 33, n. 12, 1986.
- PERDEW, J. P.; ZUNGER, A. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. **Physical Review B**, v. 23, n. 10, p. 5048–5079, 15 maio 1981.
- PHAM, T. D.; DESKINS, N. A. Efficient Method for Modeling Polarons Using Electronic Structure Methods. **Journal of Chemical Theory and Computation**, v. 16, n. 8, 2020.
- PIĄTKOWSKA, A. et al. C-,N- and S-Doped TiO<sub>2</sub> Photocatalysts: A Review. **Catalysts**, v. 11, n. 1, p. 144, 19 jan. 2021.
- POUMELLEC, B.; DURHAM, P. J.; GUO, G. Y. Electronic structure and X-ray absorption spectrum of rutile TiO<sub>2</sub>. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 3, n. 42, p. 8195–8204, 21 out. 1991.
- RAMAKRISHNAN, V. M. et al. Size controlled synthesis of TiO<sub>2</sub> nanoparticles by modified solvothermal method towards effective photo catalytic and photovoltaic applications. **Materials Research Bulletin**, v. 97, p. 351–360, jan. 2018.
- ROY, J. The synthesis and applications of TiO<sub>2</sub> nanoparticles derived from phytochemical sources. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 106, p. 1–19, fev. 2022.
- SCHMITT, T. et al. New insights into the deterioration of TiO<sub>2</sub> based oil paints: the effects of illumination conditions and surface interactions. **Heritage Science**, v. 10, n. 1, 2022.
- SELLI, D. et al. Optimizing PEGylation of TiO<sub>2</sub> Nanocrystals through a Combined Experimental and Computational Study. **Chemistry of Materials**, v. 31, n. 18, p. 7531–7546, 24 set. 2019.
- SELLSCHOPP, K. et al. Shape-controlling effects of hydrohalic and carboxylic acids in TiO<sub>2</sub> nanoparticle synthesis. **Journal of Chemical Physics**, v. 152, n. 6, 2020.
- SHARMA, R. et al. Sol-gel-mediated synthesis of TiO<sub>2</sub> nanocrystals: Structural, optical, and electrochemical properties. **International Journal of Applied Ceramic Technology**, v. 17, n. 3, p. 1400–1409, 20 maio 2020.
- SHAROTRI, N.; SHARMA, D.; SUD, D. Experimental and theoretical investigations of Mn-N-co-doped TiO<sub>2</sub> photocatalyst for visible light induced degradation of organic pollutants. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 8, n. 5, 2019.

- SOARES, G. B. **Estudos sobre a fotodegradação de poluentes catalisada por semicondutores: avaliação do papel do dopante nitrogênio na atividade de TiO<sub>2</sub>**. São Carlos - São Paulo: Universidade federal de São Carlos, 2013.
- SONG, W. et al. Computational Screening and Experimental Synthesis of Doped TiO<sub>2</sub> for Propane Dehydrogenation. **Energy and Fuels**, v. 35, n. 23, 2021.
- SUBRAMANIAN, V.; WOLF, E. E.; KAMAT, P. V. Catalysis with TiO<sub>2</sub>/Gold Nanocomposites. Effect of Metal Particle Size on the Fermi Level Equilibration. *Journal of the American Chemical Society*, v. 126, n. 15, p. 4943–4950, 1 abr. 2004.
- SWAMY, V.; WILSON, N. C. First-principles calculations of the pressure stability and elasticity of dense TiO<sub>2</sub> phases using the B3LYP hybrid functional. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 118, n. 16, 2014.
- SWOPE, R. J.; SMYTH, J. R.; LARSON, A. C. H in rutile-type compounds: I. Single-crystal neutron and X-ray diffraction study of H in rutile. **American Mineralogist**, v. 80, n. 5–6, p. 448–453, 1 jun. 1995.
- TADA, H. et al. Molecular-Scale Transition Metal Oxide Nanocluster Surface- Modified Titanium Dioxide as Solar-Activated Environmental Catalysts. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 118, n. 23, p. 12077–12086, 12 jun. 2014.
- TANG, H. et al. Photoluminescence in TiO<sub>2</sub> anatase single crystals. **Solid State Communications**, v. 87, n. 9, p. 847–850, set. 1993.
- TANG, H. et al. Optical properties of anatase (TiO<sub>2</sub>). **Solid State Communications**, v. 92, n. 3, 1994.
- TANG, H. et al. Urbach tail of anatase TiO<sub>2</sub>. **Physical Review B**, v. 52, n. 11, 1995a.
- TANG, H. et al. Urbach tail of anatase TiO<sub>2</sub>. **Physical Review B**, v. 52, n. 11, p. 7771–7774, 15 set. 1995b.
- TAO, J.; LUTTRELL, T.; BATZILL, M. A two-dimensional phase of TiO<sub>2</sub> with a reduced bandgap. **Nature Chemistry**, v. 3, n. 4, 2011.
- THOMAS, A. G. et al. Comparison of the electronic structure of anatase and rutile TiO<sub>2</sub> single-crystal surfaces using resonant photoemission and x-ray absorption spectroscopy. **Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics**, v. 75, n. 3, 2007.
- TORRES-RAMOS, M. I. et al. PLGA–TiO<sub>2</sub> as a Carrier System for Drug Release. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 23, n. 18, p. 10755, 15 set. 2022.
- TSUNEDA, T. **Density Functional Theory in Quantum Chemistry**. Tokyo: Springer Japan, 2014.
- VERMA, P.; TRUHLAR, D. G. Status and Challenges of Density Functional Theory. **Trends in Chemistry**, v. 2, n. 4, p. 302–318, abr. 2020.
- WANG, H.; LEWIS, J. P. Effects of dopant states on photoactivity in carbon-doped TiO<sub>2</sub>. **Journal of Physics Condensed Matter**, v. 17, n. 21, 2005.
- WANG, Y. et al. Thermochemistry of nano-phased titanium dioxides relevant to energy application: A Review. **Chemical Thermodynamics and Thermal Analysis**, v. 5, 1 mar. 2022a.

- WANG, Y. et al. Thermochemistry of nano-phased titanium dioxides relevant to energy application: A Review. **Chemical Thermodynamics and Thermal Analysis**, v. 5, 1 mar. 2022b.
- WANG, Z. et al. Acetone sensing applications of Ag modified TiO<sub>2</sub> porous nanoparticles synthesized via facile hydrothermal method. **Applied Surface Science**, v. 533, p. 147383, dez. 2020.
- WEIBEL, A.; BOUCHET, R.; KNAUTH, P. Electrical properties and defect chemistry of anatase (TiO<sub>2</sub>). **Solid State Ionics**, v. 177, n. 3–4, 2006.
- WOICIK, J. C. et al. Hybridization and Bond-Orbital Components in Site- Specific X-Ray Photoelectron Spectra of Rutile [Formula presented]. **Physical Review Letters**, v. 89, n. 7, 2002.
- XAVIER, A. M. et al. Structural, optical and electronic properties of copper doped TiO<sub>2</sub>: Combined experimental and DFT study. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 146, 2022.
- XU, J. et al. Phase separation induced rhizobia-like Ni nanoparticles and TiO<sub>2</sub> nanowires composite arrays for enzyme-free glucose sensor. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 244, p. 38–46, jun. 2017.
- YAGHOUBI, H. et al. Toward a Visible Light-Driven Photocatalyst: The Effect of Midgap-States-Induced Energy Gap of Undoped TiO<sub>2</sub> Nanoparticles. **ACS Catalysis**, v. 5, n. 1, 2015.
- YAN, L. et al. Computational modeling of self-trapped electrons in rutile TiO<sub>2</sub>. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 17, n. 44, 2015.
- YANG, Y. et al. High photocatalytic activity of carbon doped TiO<sub>2</sub> prepared by fast combustion of organic capping ligands. **RSC Advances**, v. 5, n. 113, p. 93635–93643, 2015.
- YAO, H. et al. A contact lens with embedded sensor for monitoring tear glucose level. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 26, n. 7, p. 3290–3296, mar. 2011.
- ZHANG, Y. et al. A Theoretical Study on the Electronic Structures of TiO<sub>2</sub>: Effect of Hartree–Fock Exchange. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 109, n. 41, p. 19270–19277, 1 out. 2005.
- ZHILTSOVA, T. et al. Experimental and computational analysis of nox photocatalytic abatement using carbon-modified TiO<sub>2</sub> materials. **Catalysts**, v. 10, n. 12, 2020.
- ZHU, Y. et al. Explaining improved photocatalytic activity of Double-walled TiO<sub>2</sub> Nanotube: A hybrid density functional calculation. **Applied Surface Science**, v. 570, 2021.
- ZIENTAL, D. et al. Titanium Dioxide Nanoparticles: Prospects and Applications in Medicine. **Nanomaterials**, v. 10, n. 2, p. 387, 23 fev. 2020.

# BIOSSÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS DE ZINCO: UMA BREVE REVISÃO

*Data de submissão: 07/06/2023*

*Data de aceite: 02/06/2024*

### **Alcenira Lopes Sampaio Lemos**

Instituto Federal de Educação  
Ciência e Tecnologia do Maranhão  
São Luís – Ma  
<http://lattes.cnpq.br/6560251200130601>

### **Felipe Rodrigues Silva**

Instituto Federal de Educação  
Ciência e Tecnologia do Maranhão  
São Luís – Ma  
<https://lattes.cnpq.br/6492623407892086>

### **Mirla Cristina Ferreira**

Instituição de ensino, faculdade ou  
departamento  
São Luís – Ma  
<http://lattes.cnpq.br/1150730847517294>

### **Thaynara Ramalho Santos**

Instituto Federal de Educação  
Ciência e Tecnologia do Maranhão.  
São Luís – Ma  
<https://lattes.cnpq.br/9463300467537445>

### **Wendel Silva Araújo**

Instituto Federal de Educação  
Ciência e Tecnologia do Maranhão.  
São Luís – Ma  
<http://lattes.cnpq.br/2847672150064941>

### **Marcelo Mozinho Oliveira**

Instituto Federal de Educação  
Ciência e Tecnologia do Maranhão.  
São Luís – Ma  
<http://lattes.cnpq.br/2390627324215152>

### **José Hilton Gomes Rangel**

Instituto Federal de Educação  
Ciência e Tecnologia do Maranhão.  
São Luís – Ma  
<http://lattes.cnpq.br/8705831346546396>

**RESUMO:** O aumento das preocupações relacionadas aos impactos ambientais impulsionou o desenvolvimento de processos mais ecológicos na produção de materiais em nanoescala. A síntese de nanopartículas de metais e óxidos metálicos utilizando substratos biológicos é considerada viável e tem sido amplamente investigada para substituir métodos químicos e físicos, que são comumente usados na indústria. O óxido de zinco tem grande importância para muitas indústrias devido às suas propriedades versáteis, que foram aprimoradas com a sua produção em escala nanométrica. Atualmente o interesse na obtenção de nanopartículas de metais e óxidos metálicos usando abordagens biológicas tem sido bastante relatado na literatura, bem como a síntese de nanopartículas de zinco. Essas nanopartículas têm sido obtidas com sucesso por síntese verde usando diferentes substratos biológicos, seja por plantas,

fungos ou bactérias. No entanto, a literatura apresenta que a produção em larga escala usando abordagens de síntese verde continua sendo um desafio devido à complexidade dos extratos biológicos que representam uma barreira para a elucidação das reações e mecanismos de formação que ocorrem durante a síntese. Assim, a presente revisão apresenta um resumo das diferentes fontes de substratos biológicos e as metodologias aplicadas à síntese verde de nanopartículas de zinco e o impacto em suas propriedades antibacteriana, fotocatalítica, citotóxica, cicatrizante e anti - inflamatória.

**PALAVRAS-CHAVE:** Nanopartículas, Óxido de zinco, Síntese verde.

## BIOSYNTHESIS OF ZINC NANOPARTICLES: A BRIEF REVIEW

**ABSTRACT:** Increased concerns related to environmental impact have led to the development of ecological processes in the production of nanoscale materials. The synthesis of metal and metal oxide nanoparticles using these biological substrates is considered feasible and has been widely investigated to replace chemical and physical methods commonly used in industry. Zinc oxide has great importance for many industries due to its versatile properties, which have been enhanced with its nanometer-scale production. Currently the interest in obtaining nanoparticles of metals and metal oxides using biological approaches has been widely reported in the literature, as well as the synthesis of zinc nanoparticles. These nanoparticles have been successfully obtained by green synthesis using different biological substrates. However, the literature presents that large-scale production using green synthesis approaches remains a challenge due to the complexity of biological extracts that represent a barrier to the elucidation of the reactions and mechanisms of formation that occur during synthesis. Thus, this review presents a summary of the different sources of biological substrates and the methodologies applied to the green synthesis of zinc nanoparticles and the impact on their antibacterial, photocatalytic, cytotoxic, healing and anti-inflammatory properties.

**KEYWORDS:** Nanoparticles, Zinc oxide, Green synthesis.

## 1. INTRODUÇÃO

Nanopartículas de zinco (NPs ZnO) tem se destacado no campo científico devido a versatilidade em aplicações como óptica, elétrica e magnética, além do alto potencial catalítico de adsorção, bem como seu uso em protetores solar, cerâmicas, processamento de borracha, tratamento de água residuais e atividade antimicrobiana (ZAFAR *et al.*, 2023). Possuem alta área superficial, maior eficiência de absorção de fótons e maior poder oxidante quando comparados com outros semicondutores e são de baixo custo (SHABA *et al.*, 2021).

Devido serem atóxicas as NPs ZnO foram classificadas pela FDA (Food and Drug Administration) dos EUA (Estados Unidos da América) como GRAS (geralmente consideradas seguras), por seu uso não oferecer riscos aos seres vivos (DLUGOSZ *et al.*, 2020).

As NPs ZnO podem ser obtidas por meio de moléculas precursoras por processos químicos, físicos e/ou biológicos (BARANI *et al.*, 2021). Nos métodos químicos destacam-

se os processos de precipitação, microemulsão, redução química, sol-gel e técnicas hidrotérmicas, sendo os mais utilizados por deposição de vapor, plasma e irradiação ultrassônica (BANDEIRA *et al.*, 2020).

Com respeito ao processo biológico, também conhecido como método verde, tem-se utilizado para síntese desse material, como precursores, plantas e seus extratos vegetais e microrganismos como bactérias, fungos e leveduras e tem sido amplamente estudado no intuito de substituir os métodos químicos e físicos habitualmente usados na indústria (SALIH *et al.*, 2021).

Neste sentido, este trabalho tem o intuito de apresentar as pesquisas publicadas entre os anos 2019 a 2023, utilizando as diferentes fontes de substratos biológicos, as metodologias aplicadas à síntese verde de nanopartículas de zinco, assim como as suas principais propriedades.

## 2. METODOLOGIA

Foi realizada a construção de uma contextualização para o problema e análise das possibilidades presentes na literatura consultada para a concepção do referencial teórico da pesquisa acerca da biossíntese de nanopartículas de zinco.

Sendo assim o material coletado para o levantamento bibliográfico, foi organizado por fontes científicas que permitiu a elaboração de ideias que favoreceram a contextualização, permitindo estabelecer uma relação com as produções anteriores e por isso é classificado como um estudo de revisão bibliográfica do tipo integrativa. Quanto ao tipo de publicação, optou-se por materiais disponíveis no período de 2019 a 2023. A pesquisa foi realizada em abril de 2023 utilizando os descritores, biossíntese, nanopartículas de zinco, biossíntese fúngica e extracto vegetal. As plataformas de acesso aos materiais foram o Google Acadêmico, Literatura Latino-Americana e do Caribe em Ciências da Saúde (LILACS), Scientific Electronic Library Online (SciELO). A normatização técnica se deu com a formatação obedecendo aos padrões técnicos estabelecidos pela Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT).

## 3. SÍNTESE VERDE DE NPs ZnO

Os métodos convencionais de síntese de nanopartículas costumam ter um alto consumo de energia, devido ao tempo necessário para obtenção do material, assim como o uso de estabilizadores para evitar a aglomeração e controlar o tamanho das NPs (UMAR *et al.*, 2019). A abordagem verde reduz essas etapas, pois além de reduzir o substrato biológico serve como agente de capeamento, estabilizando as NPs ZnO, o que torna o método mais econômico (ISLAM *et al.* 2022).

A síntese verde pode ter como agentes precursores fungos, algas, bactérias e plantas. Nas plantas, devido a existência de fitoquímicos em algumas de suas partes como

folhas, frutos, raízes, caule e sementes, seus extratos atuam como agente estabilizador e redutor e têm sido amplamente utilizados para a síntese de diversas nanopartículas (JADOUN *et al.*, 2021).

A biossíntese de NPs ZnO usando cultura microbiana pode ocorrer em ambiente extra ou intracelular, todavia o mecanismo não está completamente estabelecido (QAMAR, 2021). Estudos sobre a síntese extracelular sugerem que as enzimas e proteínas produzidas e liberadas pelos microrganismos podem reduzir os íons metálicos e estabilizar as partículas, já as nanopartículas sintetizadas intracelularmente requerem etapas auxiliares de processamento (SUMANTH *et al.*, 2020).

Em relação a síntese de NPs ZnO usando fungos, sua membrana plasmática atua no encapsulamento, sendo um biosistema eficaz para a produção de nanopartículas metálicas (CHAUHAN *et al.*, 2022). Bandeira *et al.*, (2020) afirmam que o fungo pode ter um potencial bem maior para sintetizar nanopartículas, pois possuem a capacidade de liberar concentrações mais elevadas de metabólitos para o meio de cultura, apresentando mais resistência às variações e condições do processo, elevando o seu potencial para síntese de nanopartículas em larga escala.

A síntese de NPs ZnO a partir de algas é rápida e viável, pois elas possuem uma quantidade de aminoácidos e cargas negativas consideravelmente alta, que são condições ideais para uma melhor nucleação e crescimento de cristais (SARAVANAN *et al.*, 2021).

Além da escolha do substrato biológico para a síntese, outros parâmetros de processamento são importantes como temperatura, pH, concentração do substrato e o tempo de reação, os quais influenciam diretamente nas propriedades das NPs ZnO.

### **3.1 Síntese verde de NPs de ZnO por meio de extrato vegetal.**

As plantas são a fonte mais utilizada na síntese de NPs, pois pode permitir a produção em larga escala, bem como partículas estáveis, em uma variedade de formas e tamanhos e por ser um processo ecológico e barato (DIKSHIT *et al.*, 2021, JAN *et al.*, 2021).

Na síntese de NPs ZnO, a redução de íons metálicos ou óxidos metálicos a NPs metálicas ocorre por intermédio dos fitoquímicos como polissacarídeos, compostos polifenólicos, vitaminas, aminoácidos, alcaloides, terpenóides secretados da planta ( OGUNYEMI *et al.*, 2019).

### **3.2 Síntese verde de NPs de ZnO por meio de fungos**

Outra fonte promissora para a síntese de NPs ZnO é por meio de fungos e dentre eles os fungos endofíticos, esses fungos são fundamentais na produção de compostos químicos farmacêuticos em plantas medicinais e as pesquisas revelam que esses microrganismos isolados de plantas, geram compostos bactericidas, fungicidas e citotóxicos (ABDELKADER *et al.*, 2022).



Recentemente, Kumar *et al.* (2022) sintetizaram NPs ZnO usando produto extracelular de fungos endofíticos marinhos (*Dictyota dichotoma*) isolados *Aspergillus sp.* e observaram morfologia em forma de esfera e tamanho de partícula 80 nm. Além disso, os referidos autores relataram uma boa eficiência fotocatalítica na degradação do corante fast green (FG). Já Abdelkader *et al.* (2022) observaram que a atividade bactericida contra isolados clínicos de *S. aureus* exibiu uma relevante diminuição na congestão e fibrose de tecidos do fígado e baço de camundongos.

### 3.3 Síntese verde de NPs de ZnO usando bactérias

A síntese de nanopartículas mediada por bactérias possui algumas vantagens particulares, as quais incluem a manipulação rápida e simples, bem como maior reprodutividade (ABDELHAKIM *et al.*, 2020). No entanto, este método pode ser delicado por haver riscos de contaminações, tendo a necessidade de monitoramento periódico durante a síntese (HASANNASAB *et al.*, 2021).

A formação de NPs ZnO por bactérias, requer cepas com capacidade de suportar alto níveis de toxicidade do metal, e esses microrganismos produzem nanopartículas sob estresse, convertendo íons metálicos em óxidos metálicos, liberando ou produzindo uma variedade de complexos moleculares responsáveis pela eficiente estabilização e capeamento das nanopartículas metálicas (KHATTAK *et al.*, 2022).

Mahdi *et al.* (2021) produziram nanopartículas de óxido de zinco via método biológico usando duas cepas bacterianas, a *Bacillus sp.* e *Lactococcus* e enfatizaram o papel crucial das cepas para a síntese e seus impactos sobre os tamanhos, formas, rendimentos e estabilidade das NPs ZnO, pois mesmo sendo produzidas nas mesmas condições as NPs ZnO apresentaram morfologia diferenciada dependendo da cepa utilizada, indicando ainda um alto grau de controle biológico.

Pesquisa semelhante foi realizada por Busi (2021) que produziu NPs ZnO com cepas de *Acinetobacter schindleri* de forma esférica e polidispersas com diâmetros de 20 a 100 nm, nas quais exibiram poder antimicrobiano contra patógenos de origem alimentar e potencial para produção de baixo custo. Já Hamk *et al.*, (2022) realizaram a biossíntese das NPs ZnO com cepas de *Bacillus Subtilis*, as quais apresentaram-se cristalinas, esféricas ou pseudo-esféricas, com diâmetro entre 22 e 59 nm, assim como potente atividade antibacteriana contra um amplo espectro de bactérias patogênicas Gram-positivas e Gram-negativas.

## 4. PROPRIEDADES DAS NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDOS DE ZINCO

As propriedades físico-químicas das NPs ZnO dependem do método de síntese e suas aplicações são dependentes de fatores como tamanho, forma, propriedades de superfície, solubilidade, tendência de agregação, pH, presença de produtos usados ou elementos acrescentados durante a síntese (UMAR *et al.*, 2019).

## 4.1 Propriedade Fotocatalítica

Os corantes sintéticos dispersos em água geralmente usados em várias indústrias como de plásticos, têxteis, papel e cosméticos são considerados os principais poluentes para o ecossistema aquático e precisam ser degradados sem gerar nenhum resíduo subproduto e as NPs ZnO possuem grande potencial fotocatalisador, se mostrando eficiente para a degradação de corantes aniônicos e catiônicos (MANOJKUMAR *et al.*, 2023).

Motadezi *et al.* (2020) sintetizaram NPs ZnO e observaram a capacidade de fotodegradação do corante azul de metileno (MB) dessas nanopartículas. O estudo mostrou seu potencial fotocatalítico, especialmente para tratamento de águas residuais. Em estudo similar, foi observada a degradação de um corante azo em torno de 90% (JAIN *et al.*, 2020).

## 4.2 Propriedade Bactericida

Devido o elevado número de mortes causadas pela resistência das bactérias contra agentes bacterianos, o universo científico tem se dedicado a pesquisas com o objetivo de buscar novos compostos antimicrobianos, e uma vez que o zinco e seu óxido apresenta um bom impacto nos sistemas biológicos por sua boa capacidade de redução, as suas nanopartículas, estão sendo muito utilizadas como agente antibacteriano (KAVITHA, *et al.*, 2023).

As NPs ZnO são ativadas pela luz, resultando em uma série de reações que levam à formação de espécies reativas de oxigênio (ROS), a formação dessa espécie no ambiente interno e externo da célula bacteriana, bem como seu acúmulo, levam a danos em sua estruturas resultando em morte celular (CZYZOWSKA e BARBASZ, 2022).

As NPs ZnO também causam encolhimento citoplasmático e a ruptura das paredes celulares provocando o derramamento citoplasmático e atuam como um agente efetivo contra bactérias Gram-positivas e Gram-negativas tendo interação direta com a parede celular das bactérias, rompendo sua integridade (MENDES *et al.*, 2022).

Naseer *et al.* (2020), sintetizaram NPs ZnO usando extratos de folhas de Cassia fistula e Melia azadarach e constataram seu potencial antibacteriano contra *Escherichia coli* e *Staphylococcus aureus*, baseado na zona de inibição e índices inibitórios mínimos (MIC), observados nas análises. Em outro estudo, as NPs ZnO biossintetizadas mostraram danos morfológicos e fisiopatológicos celular irreversíveis em patógenos bacterianos em concentração mínima (OMRAN, 2023).

## 4.3 Propriedade Fungicida

A persistência desenvolvida por patógenos fúngicos aos antibióticos, tem se tornado uma grande preocupação, fazendo-se necessário o desenvolvimento de medicamentos mais eficazes para o combate dessas infecções e o surgimento de materiais em nanoescala tem se tornado um valioso método de combate a esses patógenos diante do atual cenário (SHARMA *et al.*, 2023).

Estudos sugerem que a atividade antifúngica das ZnO NPs pode ser mediada pela produção de ROS (espécies reativas de oxigênio) (ANSARI *et al.*, 2020). A geração de ROS depende da estrutura, tamanho e concentração das NPs ZnO e, sua propriedade antifúngica pode ser atribuída à geração dessas espécies que entram em contato com a parede celular do fungo, resultando em estresse elevado, causando danos oxidativos na parede celular e nos componentes celulares do fungo (LAKSHMEESHA *et al.*, 2020).

Abomuti *et al.*, (2021) investigaram o potencial fungicida das NPs ZnO biofabricadas contra isolados de *Candida albicans* e observaram maior eficácia contra isolados de *C. albicans* resistentes a drogas,. Também foi atestado que o tratamento profilático com menores concentrações de ZnO NPs protege *G. mellonella* da infecção de *C. albicans* (XU *et al.*, 2021). Já as NPs ZnO preparadas por Sharma *et al.*, (2023) foram testadas contra duas espécies de fungos, *Fusarium oxysporum* e *Rosellinia necrarix*, onde sua atividade antifúngica foi atribuída à produção intracelular de numerosos radicais livres, causando danos irreversíveis ao DNA, que levou à morte das células cromossômicas dos fungos.

#### 4.4 Propriedade Cicatrizante

O processo de cicatrização de feridas é um fenômeno de resposta das células à lesão, no qual envolve a ativação de fibroblasto, células endoteliais e macrófagos (KAUR *et al.*, 2022). Na utilização das NPs ZnO, o efeito cicatrizante ocorre através da entrega de ZnO por meio de nanofibras de poli (lático-co-ácido glicólico) /fibroína de seda que retêm a biodisponibilidade de NPs na área da ferida, e se integra com as características estruturais únicas de nanofibras eletrofiadas, estimulando o fechamento da ferida (HUANG *et al.*, 2021). Segundo Hasannasab *et al.* (2021) as NPs ZnO impregnadas em fibroína de seda imobilizada com bromelaína (SF-Br) reduziram a inflamação e promoveram a cicatrização de feridas em um curativo de queimadura de segundo grau.

Um estudo *in vitro* realizado por Soubhagya *et al.* (2020) mostrou que os filmes porosos 3D de NPs ZnO/quitosana/pectina baseados em bionanocompósitos não apresentaram citotoxicidade, crescimento celular e migração (proliferação) para células fibroblásticas dérmicas humanas primárias (HFCs), sugerindo um biomaterial benigno, permitindo a cicatrização de feridas. Além disto, os hidrogéis de alginato NPs ZnO impressos em 3D apresentaram poros com maior tamanho, sem causar efeitos prejudiciais sobre os fibroblastos ou viabilidade celular, tornando-os um andaime adequado para a cicatrização de feridas (CLEETUS *et al.*, 2020).

#### 4.5 Propriedade citotóxica

As NPs ZnO apresentam também um grande potencial anticancerígeno (ZAKA *et al.*, 2021). Seu efeito é influenciado principalmente pelo seu tamanho, forma, concentração, carga superficial e solubilidade, sendo consideradas como uma alternativa terapêutica

atual para o tratamento do câncer de mama, devido à eficiência antitumoral (MOTAZEDI *et al.*, 2020).

Os resultados obtidos por Omran (2023) demonstraram que as NPs ZnO biofabricadas usando extratos de plantas, impedem a proliferação de células do câncer de mama, revelando efeito citotóxico dependente da dose e descrevem estudos adicionais na avaliação dos benefícios de compensação de dosagem, constatando-se um futuro promissor das NPs ZnO como agentes anticancerígenos. Outro estudo com NPs ZnO sintetizadas com extrato de folha de *Azadirachta indica*, foi avaliado em linhagens de células de câncer de pulmão, revelando um efeito citotóxico, dependente da quantidade de extrato utilizado para a síntese, expondo um potencial promissor em aplicações como agentes terapêuticos clínicos no tratamento (RANI *et al.*, 2022).

#### 4.6 Propriedade Anti-inflamatória

A necessidade de desenvolver novos agentes tópicos para reduzir a inflamação se torna cada vez mais urgente, e as nanopartículas de óxido de zinco biossintetizadas tem se tornado o mecanismo mais simples e confiável que oferece opções terapêuticas seguras, livres de efeitos colaterais e eficazes para uma ampla gama de doenças, além de ser considerado como um método ecologicamente correto (DEVI *et al.*, 2020).

Agarwal e Shanmugam (2020) relacionam a atividade anti-inflamatória das NPs ZnO a sua grande área superficial o que facilita sua interação com a membrana biológica e seu transporte físico dentro da membrana e relataram alguns estudos sobre a potente atividade anti-inflamatória dessas nanopartículas de óxido de zinco assim como seus mecanismos anti-inflamatórios que incluem a inibição da expressão de enzimas sintase de óxido nítrico induzível (iNOS), inibição da liberação de citocinas pró-inflamatórias (enzimas que regulam a resposta imunológica) e inibição da enzima mieloperoxidase (enzima que catalisa a formação espécies reativas oxidantes).

As NPs ZnO biossintetizadas com extrato da bactéria *Paraclostridium benzoelyticum* pode ser uma alternativa eficaz aos tratamentos inflamatórios tradicionais, estudos *in vitro* e *in vivo* mostraram atividade anti-inflamatória o que pode levar ao desenvolvimento de novos medicamentos (FAISAL *et al.*, 2022).

### 5. CONCLUSÃO

Atualmente, existe uma grande preocupação associada ao processo de produção mais sustentável, com redução de impacto ambiental e alcance dos objetivos do desenvolvimento sustentável. Este estudo enfatizou o uso de substratos biológicos, plantas, fungos e bactérias na síntese de materiais em escala nanométrica, assim como a versatilidade de agentes biológicos que podem ser utilizados para síntese, além de seu processo de síntese ser mais facilitado, levar menos tempo e sem a necessidade do uso de produtos químicos tóxicos, como também as diversas aplicações desses nanomateriais.

Baseada na literatura, a pesquisa também revela que as NPs ZnO apresentam um grande potencial terapêutico devido aos seus efeitos antimicrobianos em um amplo espectro de bactérias e fungos com potencial para substituir os antibióticos tradicionais.

## REFERÊNCIA

ABDELHAKIM, H. K.; EL-SAYED, E. R.; RASHIDI, F. B. Biosynthesis of zinc oxide nanoparticles with antimicrobial, anticancer, antioxidant and photocatalytic activities by the endophytic *Alternaria tenuissima*. **Journal of Applied Microbiology**, v. 128, n. 6, p. 1634-1646, 2020.

ABEDLKADER, D. H. et al. Zinc Oxide Nanoparticles as Potential Delivery Carrier: Green Synthesis by *Aspergillus niger* Endophytic Fungus, Characterization, and In Vitro/In Vivo Antibacterial Activity. **Pharmaceuticals**, v. 15(9), p.1057, 2022.

ABOMUTI, M. A. et al. Green synthesis of zinc oxide nanoparticles using *salvia officinalis* leaf extract and their photocatalytic and antifungal activities. **Biology**, v. 10, n. 11, p. 1075,2021.

AGARWAL, H.; SHANMUGAM, V. A review on anti-inflammatory activity of green synthesized zinc oxide nanoparticle: Mechanism-based approach. **Bioorganic chemistry**, v. 94, p. 103423, 2020.

ANSARI, M.A. et al. Cinnamomum verum bark extract mediated green synthesis of ZnO nanoparticles and their antibacterial potentiality. **Biomolecules**, v. 10, n. 2, p. 336, 2020.

BANDEIRA, M. et al. Green synthesis of zinc oxide nanoparticles: A review of the synthesis methodology and mechanism of formation. **Sustainable Chemistry and Pharmacy**, v. 15, p. 100223, 2020.

BARANI, M.et al.. Cell-free extract assisted synthesis of ZnO nanoparticles using aquatic bacterial strains: Biological activities and toxicological evaluation. **international Journal of Pharmaceutics** v. 606, 120878. 2021.

BUSI, S. et al. Extracellular synthesis of zinc oxide nanoparticles using *Acinetobacter schindleri* SIZ7 and its antimicrobial property against foodborne pathogens. **Journal of Microbiology, Biotechnology and Food Sciences**, v. 2021, p. 407-411, 2021.

CHAUHAN, A. et al. Biogenic synthesis: A sustainable approach for nanoparticles synthesis mediated by fungi. **Inorganic and Nano-Metal Chemistry**, p. 1-14, 2022.

CLEETUS, C. M. et al. Alginate hydrogels with embedded ZnO nanoparticles for wound healing therapy. **International journal of nanomedicine**, p. 5097-5111, 2020.

CZYŻOWSKA, A.; BARBASZ, A. A review: zinc oxide nanoparticles—friends or enemies. **International Journal of Environmental Health Research**, v. 32, n. 4, p. 885-901, 2022.

DEVI, B. V.; RAJASEKAR, A.; RAJESHKUMAR, S. Antiinflammatory activity of zinc oxide nanoparticles synthesized using grape seed extract: An in vitro study. **Plant cell biotechnology and molecular biology**, p. 6-16, 2020.

DIKSHIT, P. K. et al. Green synthesis of metallic nanoparticles: Applications and limitations. **Catalysts**, v. 11, n. 8, p. 902, 2021.

DŁUGOSZ, O. et al. Methods for reducing the toxicity of metal and metal oxide NPs as biomedicine. **Materials**, v. 13, n. 2, p. 279, 2020.

FAISAL, S. et al. Paraclostridium benzoelyticum bacterium-mediated zinc oxide nanoparticles and their in vivo multiple biological applications. **Oxidative Medicine and Cellular Longevity**, v. 2022, 2022.

HAMK, M. et al. Green synthesis of zinc oxide nanoparticles using Bacillus subtilis ZBP4 and their antibacterial potential against foodborne pathogens. **Preparative Biochemistry & Biotechnology**, p. 1-10, 2022.

HASANNASAB, M. et al. Immobilization of bromelain and ZnO nanoparticles on silk fibroin nanofibers as an antibacterial and anti-inflammatory burn dressing.

**International Journal of Pharmaceutics**, v. 610, p. 121227, 2021.

HUANG, K. et al. Exploration of the antibacterial and wound healing potential of a PLGA/silk fibroin based electrospun membrane loaded with zinc oxide nanoparticles. **Journal of materials chemistry**, v. 9, n. 5, p. 1452-1465, 2021.

ISLAM, F. et al. Exploring the journey of zinc oxide nanoparticles (ZnO-NPs) toward biomedical applications. **Materials**, v. 15, n. 6, p. 2160, 2022.

JADOON, S. et al. Green synthesis of nanoparticles using plant extracts: A review. **Environmental Chemistry Letters**, v. 19, p. 355-374, 2021.

JAIN, D. et al. Microbial fabrication of zinc oxide nanoparticles and evaluation of their antimicrobial and photocatalytic properties. **Frontiers in chemistry**, v. 8, p. 778, 2020.

JAN, R. et al. Plant secondary metabolite biosynthesis and transcriptional

regulation in response to biotic and abiotic stress conditions. **Agronomy**, v. 11, n. 5, p. 968, 2021.

KAUR, G. et al. Biomaterials-based regenerative strategies for skin tissue wound healing. **ACS Applied Bio Materials**, v. 5, n. 5, p. 2069-2106, 2022.

KAVITHA, A. et al. A mini review on plant-mediated zinc oxide nanoparticles and their antibacterial potency. **Biocatalysis and Agricultural Biotechnology**, p.

102654, 2023.

KHATTAK, et al., Artigo de Pesquisa Paraclostridium benzoelyticum Nanopartículas de Óxido de Zinco Mediadas por Bactérias e Suas Múltiplas Aplicações Biológicas In Vivo. 2022.

KUMAR, R.V., et al. Synthesis of zinc oxide nanoparticles mediated by Dictyota dichotoma endophytic fungi and its photocatalytic degradation of fast green dye and antibacterial applications. **South African Journal of Botany**. v. 151, p. 337- 344, 2022.

LAKSHMEESHA, T. R. et al. Biofabrication of zinc oxide nanoparticles from Melia azedarach and its potential in controlling soybean seed-borne phytopathogenic fungi. **Saudi Journal of Biological Sciences**, v. 27, n. 8, p. 1923-1930, 2020.

MAHDI, Z. S. et al. Biosynthesis of zinc oxide nanoparticles using bacteria: a study on the characterization and application for electrochemical determination of bisphenol A. **Inorganic and Nano-Metal Chemistry**, v. 51, n. 9, p. 1249-1257, 2021.

MANOJKUMAR, U. et al. Green synthesis of zinc oxide nanoparticles using Brassica oleracea var. botrytis leaf extract: Photocatalytic, antimicrobial and larvicidal activity. **Chemosphere**, v. 323, p. 138263, 2023.

MENDES, C. R. et al. Antibacterial action and target mechanisms of zinc oxide nanoparticles against bacterial pathogens. **Scientific Reports**, v. 12, n. 1, p. 2658, 2022.

MOTAZEDI, R.; RAHAIEE, S.; ZARE, M.. Efficient biogenesis of ZnO nanoparticles using extracellular extract of Saccharomyces cerevisiae: Evaluation of photocatalytic, cytotoxic and other biological activities. **Bioorganic Chemistry**, v. 101, p. 103998, 2020.

NASEER, M. et al. Green route to synthesize Zinc Oxide Nanoparticles using leaf extracts of Cassia fistula and Melia azadarach and their antibacterial potential. **Scientific Reports**, v. 10, n. 1, p. 9055, 2020.

OGUNYEMI, S. O. et al. Green synthesis of zinc oxide nanoparticles using different plant extracts and their antibacterial activity against Xanthomonas oryzae pv. oryzae. **Artificial cells, nanomedicine, and biotechnology**, v. 47, n. 1, p. 341-352, 2019.

OMRAN, A. M. Characterization of green route synthesized zinc oxide nanoparticles using Cyperus rotundus rhizome extract: Antioxidant, antibacterial, anticancer and photocatalytic potential. **Journal of Drug Delivery Science and Technology**, v. 79, p. 104000, 2023.

QAMAR, S. U. R.; AHMAD, J. N. Nanoparticles: Mechanism of biosynthesis using plant extracts, bacteria, fungi, and their applications. **Journal of Molecular Liquids**, v. 334, p. 116040, 2021.

RANI, N. et al. Azadirachta indica leaf extract mediated biosynthesized rod-shaped zinc oxide nanoparticles for in vitro lung cancer treatment. **Materials Science and Engineering: B**, v. 284, p. 115851, 2022.

SALIH, Abdalrhaman M. et al. Biossíntese de nanopartículas de óxido de zinco usando Phoenix dactylifera e seu efeito na biomassa e compostos fitoquímicos em Juniperus procera. **Relatórios científicos**, v. 11, n. 1, pág. 19136, 2021.

SARAVANAN, A. et al. A review on biosynthesis of metal nanoparticles and its environmental applications. **Chemosphere**, v. 264, p. 128580, 2021.

SHABA, E. Y. et al. Uma revisão crítica dos parâmetros de síntese que afetam as propriedades da nanopartícula de óxido de zinco e sua aplicação no tratamento de águas residuais. **Ciência Aplicada à Água**, v. 11, p. 1-41, 2021.

SHARMA, R. et al. Evaluation of biogenic zinc oxide nanoparticles from Tinospora cordifolia stem extract for photocatalytic, anti-microbial, and antifungal activities. **Materials Chemistry and Physics**, p. 127382, 2023.

SOUBHAGYA, A. S.; MOORTHY, A.; PRABAHARAN, M. Preparation and characterization of chitosan/pectin/ZnO porous films for wound healing. **International journal of biological macromolecules**, v. 157, p. 135-145, 2020.

SUMANTH, B. et al. Mycogenic synthesis of extracellular zinc oxide nanoparticles from Xylaria acuta and its nanoantibiotic potential. **International Journal of Nanomedicine**, p. 8519-8536, 2020.

UMAR, Huzaiifa; KAVAZ, Doga; RIZANER, Nahit. Biosynthesis of zinc oxide nanoparticles using Albizia lebbeck stem bark, and evaluation of its antimicrobial, antioxidant, and cytotoxic activities on human breast cancer cell lines. **International journal of nanomedicine**, v. 14, p. 87, 2019.

XU, M. et al. Zinc oxide nanoparticles prime a protective immune response in Galleria mellonella to defend against Candida albicans. **Frontiers in Microbiology**, p. 3740, 2021.

ZAFAR, M. et al. An overview of green synthesis of zinc oxide nanoparticles by using various natural entities. **Inorganic and Nano-Metal Chemistry**, p. 1-18, 2023.

ZAKA, M. et al. Callus-mediated biosynthesis of Ag and ZnO nanoparticles using aqueous callus extract of Cannabis sativa: Their cytotoxic potential and clinical potential against human pathogenic bacteria and fungi. **Green Processing and Synthesis**, v. 10, n. 1, p. 569-584, 2021.



# ESPECTROSCOPIA RAMAN INTENSIFICADA POR SUPERFÍCIE COMO UMA NOVA METODOLOGIA EM QUÍMICA ANALÍTICA

*Data de aceite: 02/06/2024*

### **Matheus Filipe Leitão de Oliveira**

Instituto Federal de Educação  
Ciência e Tecnologia do Maranhão – IFMA  
São Luís – Maranhão  
<http://lattes.cnpq.br/9359108516367467>

### **Jeiza Freitas Pinheiro**

Instituto Federal de Educação  
Ciência e Tecnologia do Maranhão – IFMA  
São Luís – Maranhão  
<http://lattes.cnpq.br/2777510899319453>

### **Luciana Cutrim Dias**

Instituto Federal de Educação  
Ciência e Tecnologia do Maranhão – IFMA  
São Luís – Maranhão  
<http://lattes.cnpq.br/5677108805593305>

### **Edson Tobias de Jesus**

Instituto Federal de Educação  
Ciência e Tecnologia do Maranhão – IFMA  
São Luís – Maranhão  
<http://lattes.cnpq.br/1712930825246145>

### **Eliane Rodrigues de Sousa**

Instituto Federal de Educação  
Ciência e Tecnologia do Maranhão – IFMA  
São Luís – MA  
<http://lattes.cnpq.br/0356225771584504>

### **Gilmar Silvério da Silva**

Instituto Federal de Educação  
Ciência e Tecnologia do Maranhão – IFMA  
São Luís – Maranhão  
<http://lattes.cnpq.br/6983165980341102>

## 1. INTRODUÇÃO

A poluição ambiental é uma preocupação internacional que tem crescido a cada ano. O desenvolvimento industrial trouxe grandes avanços para a sociedade. No entanto, a contaminação ambiental por diferentes agentes químicos se tornou uma grande consequência, pois algumas dessas substâncias quando liberadas no meio ambiente pode causar problemas para a vida humana e animal (NAIDU et al. 2021). Neste sentido, o monitoramento e controle da presença desses agentes é uma medida necessária para uma melhor qualidade de vida.

A Química Analítica ganhou um papel fundamental no cenário de monitoramento desses agentes químicos. Ao longo dos anos diversos métodos foram desenvolvidos para facilitar e melhorar o monitoramento de contaminantes ambientais (PASHAEI et al. 2022). Algumas técnicas instrumentais são bem conhecidas quando o tema é meio ambiente, como a cromatografia gasosa

acoplada a espectrometria de massa (GC-MS, do inglês *Gas Chromatography/Mass Spectrometry*), cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC, do inglês *High Performance Liquid Chromatography*). No entanto, essas técnicas geralmente demandam tempo de extrações e etapas de preparo de amostras, equipamentos sofisticados e de alto valor financeiro (WANG, Su Yan et al. 2021). Vale ressaltar ainda que com a consolidação dos princípios da Química Analítica Verde, tem crescido a busca pelo desenvolvimento de novos métodos que sejam ambientalmente amigáveis. Neste sentido a espectroscopia Raman por intensificação de superfície (SERS), tem se destacado quanto a sua aplicação em análises químicas (LÓPEZ-LORENTE, 2021).

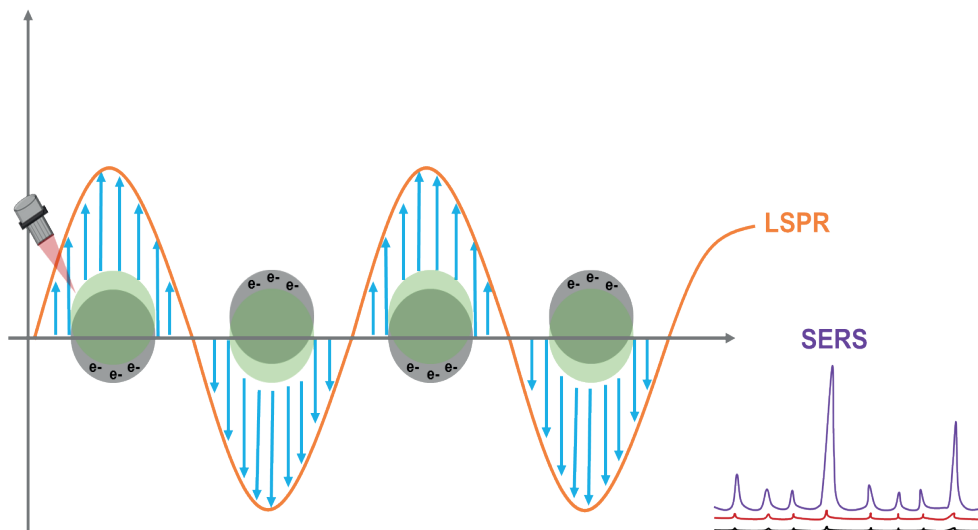
A espectroscopia Raman aprimorada por superfície é uma técnica de detecção eficaz, que teve um grande crescimento com o desenvolvimento das ciências de materiais e nanotecnologia (JIANG et al. 2018). É uma técnica que permite a detecção estrutural altamente sensível de analitos em baixas concentrações por meio da amplificação de campos eletromagnéticos gerados pela excitação de plasmons de superfície localizada (SHARMA et al. 2012). O presente artigo tem como objetivo descrever os fundamentos e aplicações da SERS em determinações analíticas.

## **2. FUNDAMENTOS DA ESPECTROSCOPIA RAMAN INTENSIFICADA POR SUPERFÍCIE (SERS).**

A espectroscopia Raman é uma técnica baseada no movimento vibracional das moléculas. É considerada uma técnica rápida, eficaz, de baixo custo e ambientalmente amigável. Entretanto, apresenta como limitação uma baixa sensibilidade na determinação de elementos traços, que pode ser superado pela aplicação de materiais com efeito de ressonância plasmônica de superfície (LSPR, do inglês *Localized surface plasmon resonance*) (JONES et al. 2019; WANG, Su Yan et al. 2021).

A espectroscopia Raman intensificada por superfície é uma técnica que reúne as qualidades da espectroscopia Raman, porém neste caso é possível obter uma amplificação do sinal analítico por meio do efeito de LSPR (JONES et al. 2019; PHILIP; KUMAR, 2022). Este efeito envolve a oscilação coletiva dos elétrons livres em uma nanopartícula metálica por meio da influência da radiação eletromagnética (KRAVETS et al. 2018; PETRYAYEVA; KRULL, 2011; PHILIP; KUMAR, 2022) conforme mostra a Figura 1.

**Figura 1:** Efeito de ressonância plasmônica de superfície localizada.



Fonte: Adaptado de Hammond et al. (2014)

Esse movimento de oscilação dos elétrons de condução na nanopartícula desloca os elétrons em relação ao núcleo, dando origem a uma força restauradora (atração coulômbica), que permite a formação de um campo ressonante dentro da nanopartícula, que leva ao campo dipolar externo à NP, sendo este o responsável pelo efeito de aprimoramento ou intensificação do espalhamento Raman (PETRYAYEVA; KRULL, 2011). O campo elétrico na superfície das nanopartículas é fortemente aprimorado, fazendo com que moléculas na vizinhança apresentem absorção intensificada, possibilitando sua aplicação em diversos campos (LUTHER et al. 2011). No entanto, a frequência do efeito de ressonância depende do tamanho, forma, composição e ambiente óptico da nanopartícula (KRAVETS et al. 2018). Por isso, diferentes nanomateriais tem sido estudado para a sua devida aplicação no efeito de aprimoramento da SERS.

### 3. NANOMATERIAIS PLASMÔNICOS

O estudo do efeito SERS teve seu início em 1970, onde observou-se o aumento de intensidade do espectro Raman por moléculas adsorvidas na superfície de nanomateriais (KRAJCZEWSKI; AMBROZIAK; KUDELSKI, 2021). A partir de então esses nanomateriais tem sido alvo de diversos estudo do aprimoramento SERS. Houve grande progresso na produção de nanomateriais plasmônicos com alto desempenho, excelente uniformidade, reprodutibilidade e estabilidade (WANG, Jing et al. 2019).

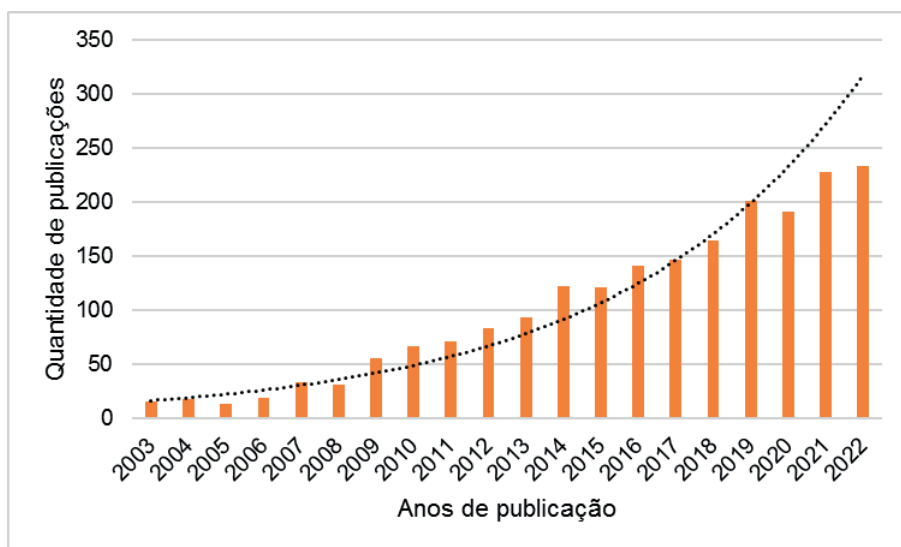
As nanopartículas de prata (Ag), ouro (Au) e cobre (Cu), são as mais utilizadas pelo seu alto desempenho no efeito de aprimoramento, sendo o ouro e a prata os mais

utilizados por serem mais estáveis ao ar (SHARMA et al. 2012). Todavia, embora a prata apresente melhor LSPR, o ouro é geralmente mais escolhido pela sua maior estabilidade (PHILIP; KUMAR, 2022). A morfologia da nanopartícula é primordial para um bom contato entre amostra e o substrato SERS, influenciando significativamente na interação com o comprimento de onda de excitação (BUTLER et al. 2015; HUSSAIN; PU; SUN, 2021), ou seja, dependendo da forma e tamanho da nanopartícula haverá maior ou menor aprimoramento do sinal (PUENTE et al. 2022).

#### 4. ESPECTROSCOPIA SERS APLICADA EM DETERMINAÇÕES ANALÍTICAS

Em química analítica, especificamente, houve um grande crescimento quanto a publicação de trabalhos desenvolvido em aplicações da SERS. Atualmente é considerada uma das ferramentas mais promissoras para a detecção de moléculas e íons traços (PARMIGIANI et al. 2022). Em uma pesquisa realizada na base dados *Web of Science*, utilizando os termos “SERS” e “Química analítica”, verificou-se que, nos últimos 20 anos houve um aumento significativo no número de artigos de pesquisa nessa área. Esse aumento corrobora com o potencial de SERS em aplicações em química analítica.

**Figura 2:** Número de publicações sobre SERS indexadas no Web of Science entre 2003-2022.



Fonte: próprio autor (2023)

A SERS é amplamente aplicada em monitoramento ambiental, segurança alimentar e detecção de pesticidas devido à sua alta sensibilidade, nível traço e resposta rápida (ZHOU et al. 2021). Alguns trabalhos podem ser citados como exemplos desse tipo de estudo, como a pesquisa desenvolvida por Dowgiallo e Guenther (2019), onde foi avaliado um método

utilizando nanopartícula de ouro (AuNP) para determinação de 21 pesticidas em solução e casca de maçã, alcançando limites de detecção variando entre 0,001 a 10 partes por milhão (ppm). Outro trabalho promissor foi desenvolvido por Huang et al. (2020), onde AuNP com morfologia em flocos de neve apresentaram grande atividade SERS atingindo limites de detecção na faixa de  $3 \times 10^{-9}$  mol L<sup>-1</sup> para soluções aquosas de rodamina 6G e  $1 \times 10^{-8}$  mol L<sup>-1</sup> para pesticidas organofosforados em solução aquosa. O mesmo substrato foi aplicado ainda para análise de paration-metil, fosmet e triazofos em cascas de frutas e vegetais obtendo baixos limites de detecção na ordem de 0,026 ng cm<sup>-2</sup>. Al-saadi et al. (2020), sintetizaram uma AuNP como substrato SERS para determinação de procaína em soluções aquosas, exibindo alta sensibilidade e reprodutibilidade. Hassan et al. (2021), desenvolveram uma plataforma de detecção SERS a base de AgNP para detectar níveis de resíduos dos pesticida de metomil, acetamiprida-(AC) e ácido 2,4-diclorofenoxiacético-(2,4-D) em chá verde obtendo limites de detecção na faixa de  $5,58 \times 10^{-4}$  a  $4,72 \times 10^{-3}$  µg L<sup>-1</sup>. Um outro método SERS, utilizando nanopartículas de prata (AgNP) modificadas, foi desenvolvido por Bi et al. (2023). Nesse método, gentamicina e tobramicina foram determinados em medicamentos e carne bovina, alcançando ótimos valores de recuperação na faixa de 96% a 103%. Vários outros trabalhos na literatura têm sido desenvolvido nessa linha de pesquisa, buscando substratos SERS estáveis, flexíveis, de baixo custo e reprodutível.

## 5. PERSPECTIVAS FUTURAS

A espectroscopia Raman intensificada por superfície é uma ferramenta com grande potencial para diversas aplicações em análises químicas. Por se tratar de uma técnica rápida, de baixo custo, eficiente e ambientalmente amigável, tem grande potencial para ser adotada como um método analítico de rotina. Embora os estudos nessa área tenham avançado significativamente, ainda existe a necessidade de novas pesquisas, visando a busca por substratos SERS que sejam sensíveis e reprodutíveis quanto a determinação de moléculas e íons traços. Além disso, novos estudos servirão para demonstrar o potencial da SERS como método analítico altamente versátil.

## REFERÊNCIA

AL-SAAD, A. A.; HAROON, M.; POPOOLA, S. A.; SALEH, T. A. Sensitive SERS detection and characterization of procaine in aqueous media by reduced gold nanoparticles. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, vol. 304, 1 fev. 2020. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2019.127057>.

BI, S.; YUAN, Y.; ZHANG, F.; WANG, Y.; LIU, J.; YANG, B.; SONG, D. A sensitive surface-enhanced Raman spectroscopy detection for gentamicin and tobramycin using  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-modified silver nanoparticles coated with bovine serum albumin as substrate. **Talanta**, vol. 260, 1 ago. 2023. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2023.124635>.

BUTLER, H. J.; FOGARTY, S. W.; KERNS, J. G.; MARTIN-HIRSCH, P. L.; FULLWOOD, N. J.; MARTIN, F. L. Gold nanoparticles as a substrate in bio-analytical near-infrared surface-enhanced Raman spectroscopy. **Analyst**, vol. 140, nº 9, p. 3090–3097, 7 maio 2015. <https://doi.org/10.1039/c4an01899k>.

DOWGIALLO, A. M.; GUENTHER, D. A. Determination of the Limit of Detection of Multiple Pesticides Utilizing Gold Nanoparticles and Surface-Enhanced Raman Spectroscopy. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, vol. 67, nº 46, p. 12642–12651, 20 nov. 2019. <https://doi.org/10.1021/acs.jafc.9b01544>.

HAMMOND, J. L.; BHALLA, N.; RAFIEE, S. D.; ESTRELA, P. Localized surface plasmon resonance as a biosensing platform for developing countries. **Biosensors**, vol. 4, nº 2, p. 172–188, 2014. <https://doi.org/10.3390/bios4020172>.

HUANG, D.; ZHAO, J.; WANG, M.; ZHU, S. Snowflake-like gold nanoparticles as SERS substrates for the sensitive detection of organophosphorus pesticide residues. **Food Control**, vol. 108, February 2020. <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2019.106835>

HUSSAIN, N.; PU, H.; SUN, D. W. Core size optimized silver coated gold nanoparticles for rapid screening of tricyclazole and thiram residues in pear extracts using SERS. **Food Chemistry**, vol. 350, 15 jul. 2021. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2021.129025>.

JIANG, Y.; SUN, D. W.; PU, H.; WEI, Q. Surface enhanced Raman spectroscopy (SERS): A novel reliable technique for rapid detection of common harmful chemical residues. **Trends in Food Science and Technology**, vol. 75, p. 10–22, 1 maio 2018. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2018.02.020>.

JONES, R. R.; HOOPER, D. C.; ZHANG, L.; WOLVERSON, D.; VALEV, V. K. Raman Techniques: Fundamentals and Frontiers. **Nanoscale Research Letters**, vol. 14, nº 1, 1 dez. 2019. <https://doi.org/10.1186/s11671-019-3039-2>.

KRAJCZEWSKI, J.; AMBROZIAK, R.; KUDELSKI, A. Substrates for surface-enhanced raman scattering formed on nanostructured non-metallic materials: Preparation and characterization. **Nanomaterials**, vol. 11, nº 1, p. 1–25, 1 jan. 2021. <https://doi.org/10.3390/nano11010075>.

KRAVETS, V. G.; KABASHIN, A. V.; BARNES, W. L.; GRIGORENKO, A. N. Plasmonic Surface Lattice Resonances: A Review of Properties and Applications. **Chemical Reviews**, vol. 118, nº 12, p. 5912–5951, 27 jun. 2018. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00243>.

LÓPEZ-LORENTE, Á. I. Recent developments on gold nanostructures for surface enhanced Raman spectroscopy: Particle shape, substrates and analytical applications. A review. **Analytica Chimica Acta**, vol. 1168, 11 jul. 2021. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2021.338474>.

LUTHER, J. M.; JAIN, P. K.; EWERS, T.; ALIVISATOS, A. P. Localized surface plasmon resonances arising from free carriers in doped quantum dots. **Nature Materials**, vol. 10, 2011. <https://doi.org/10.1038/NMAT3004>.

NAIDU, R.; BISWAS, B.; WILLET, I. R.; CRIBB, J.; KUMAR SINGH, B.; PAUL NATHANAIL, C.; COULON, F.; SEMPLE, K. T.; JONES, K. C.; BARCLAY, A.; JOHN AITKEN, R. Chemical pollution: A growing peril and potential catastrophic risk to humanity. **Environment International**, vol. 156, 1 nov. 2021. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2021.106616>.

PARMIGIANI, M.; ALBINI, B.; PELLEGRINI, G.; GENOVESI, M.; DE VITA, L.; PALLAVICINI, P.; DACARRO, G.; GALINETTO, P.; TAGLIETTI, A. Surface-Enhanced Raman Spectroscopy Chips Based on Silver Coated Gold Nanostars. **Nanomaterials**, vol. 12, nº 20, 1 out. 2022. <https://doi.org/10.3390/nano12203609>.

PASHAEI, R.; DZINGELEVIČIENĖ, R.; ABBASI, S.; SZULTKA-MŁYŃSKA, M.; BUSZEWSKI, B. Determination of the pharmaceuticals–nano/microplastics in aquatic systems by analytical and instrumental methods. **Environmental Monitoring and Assessment**, vol. 194, nº 2, 1 fev. 2022. <https://doi.org/10.1007/s10661-022-09751-w>.

PETRYAYEVA, E.; KRULL, U. J. Localized surface plasmon resonance: Nanostructures, bioassays and biosensing-A review. **Analytica Chimica Acta**, vol. 706, nº 1, p. 8–24, 7 nov. 2011. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2011.08.020>.

PHILIP, A.; KUMAR, A. R. The performance enhancement of surface plasmon resonance optical sensors using nanomaterials: A review. **Coordination Chemistry Reviews**, vol. 458, 1 maio 2022. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2022.214424>.

PUENTE, C.; PINEDA AGUILAR, N.; GÓMEZ, I.; LÓPEZ, I. Morphology Effect of Photoconverted Silver Nanoparticles on the Performance of Surface-Enhanced Raman Spectroscopy Substrates. **ACS Omega**, 11 abr. 2022. <https://doi.org/10.1021/acsomega.2c05958>.

SHARMA, B.; FRONTIERA, R. R.; HENRY, A.-I.; RINGE, E.; VAN DUYNE, R. P. SERS: Materials, applications, and the future Background and mechanism. **Materialstoday**, vol. 15, 2012. [https://doi.org/10.1016/S1369-7021\(12\)70017-2](https://doi.org/10.1016/S1369-7021(12)70017-2)

WANG, J.; KOO, K. M.; WANG, Y.; TRAU, M. Engineering State-of-the-Art Plasmonic Nanomaterials for SERS-Based Clinical Liquid Biopsy Applications. **Advanced Science**, vol. 6, nº 23, 1 dez. 2019. <https://doi.org/10.1002/advs.201900730>.

WANG, S. Y.; SHI, X. C.; ZHU, G. Y.; ZHANG, Y. J.; JIN, D. Y.; ZHOU, Y. D.; LIU, F. Q.; LABORDA, P. Application of surface-enhanced Raman spectroscopy using silver and gold nanoparticles for the detection of pesticides in fruit and fruit juice. **Trends in Food Science and Technology**, vol. 116, p. 583–602, 1 out. 2021. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2021.08.006>.

ZHOU, H.; LI, X.; WANG, L.; LIANG, Y.; JIALADING, A.; WANG, Z.; ZHANG, J. Application of SERS quantitative analysis method in food safety detection. **Reviews in Analytical Chemistry**, vol. 40, nº 1, p. 173–186, 1 jan. 2021. <https://doi.org/10.1515/revac-2021-0132>.

# MÉTODOS PARA ANÁLISE DE POLUENTES ORGÂNICOS: UMA PERSPECTIVA DOS EFEITOS ADVERSOS À SAÚDE DE GESTANTES E NUTRIZES

Data de aceite: 02/06/2024

### **Andressa Rose Castro Costa**

Instituto Federal de Educação  
Ciência e Tecnologia do Maranhão  
Campus São Luís  
Monte Castelo –MA  
<http://lattes.cnpq.br/6114959352583584>

### **Jhuliana Monteiro de Matos**

Instituto Federal de Educação  
Ciência e Tecnologia do Maranhão  
Campus São Luís  
Monte Castelo –MA  
<http://lattes.cnpq.br/7500039430232631>

### **Luis Henrique Antonio da Silva**

Instituto Federal de Educação  
Ciência e Tecnologia do Maranhão  
Campus São Luís  
Monte Castelo –MA  
<http://lattes.cnpq.br/2924421382272376>

### **Paloma Sampaio da Costa**

Instituto Federal de Educação  
Ciência e Tecnologia do Maranhão  
Campus São Luís  
Monte Castelo –MA  
<https://lattes.cnpq.br/3373930010641808>

### **Natilene Mesquita Brito**

Instituto Federal de Educação  
Ciência e Tecnologia do Maranhão  
Campus São Luís  
Monte Castelo –MA  
<http://lattes.cnpq.br/5662692111796966>

## 1. INTRODUÇÃO

O desenvolvimento da indústria química propicia sínteses de substâncias com vasta aplicabilidade, desde a indústria farmacêutica, agrícola à petrolífera. Diversas substâncias são cotidianamente utilizadas pela sociedade, entre estas, as que apresentam efeitos tóxicos à curto, médio e longo prazo (AUNG et al., 2021).

A exposição via oral, dérmica ou respiratória são as principais vias de contato com produtos químicos (INCA, 2021). Ao longo dos anos, agências ambientais ao redor do mundo têm estabelecido instrumentos de regulação que gerenciem o controle de substâncias consideradas prejudiciais ao equilíbrio ambiental, bem como à saúde animal e humana (GRAZIELI; COLLINS, 2011). Das quais tem-se a Organização Mundial da Saúde (do inglês, *WHO*), Agência Internacional de Pesquisa do câncer (do inglês, *IARC*) e a Agência de proteção Ambiental (do inglês, *EPA*).



Os poluentes orgânicos são alvos das pesquisas devido ao potencial efeito tóxico à saúde, dos quais pode-se ressaltar: os pesticidas organofosforados (OFs) e piretróides (PYR), os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs), as N-nitrosaminas (NAs), ftalatos e o Bisfenol A (BPA). Individualmente, essas substâncias possuem mecanismos de ação que agem por diversas rotas no organismo, e como consequência, interrompem ou comprometem atividades essenciais que ocorrem no corpo humano (TRAN et al., 2020).

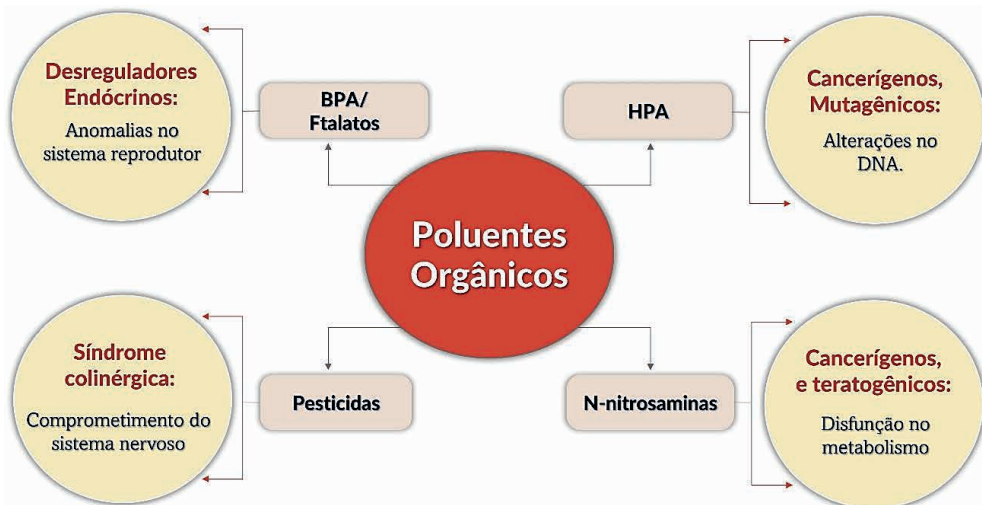
As pesquisas voltadas para o desenvolvimento de métodos acurados capazes de detectarem compostos tóxicos são amplamente difundidas. Os métodos cromatográficos são amplamente utilizados para análise de material biológico, como a urina de gestantes e leite materno, que são importante indicadores para constatarem a presença de poluentes orgânicos no organismo. Essas substâncias afetam diretamente o desenvolvimento do feto por ultrapassarem a barreira placentária, bem como podem ser transmitidas para bebês através da amamentação (WHEELER et al., 2014).

Dentre os elementos essenciais para esse tipo de análise, tem-se o regulamento para coleta de amostra, o acondicionamento e pré-tratamento da mesma, condições cromatográficas otimizadas para o(s) analito(s), detector seletivo e preciso, considerando as propriedade físicas e química das substâncias a serem analisadas (SANTOS et al., 2019a).

## 2. ASPECTOS TOXICOLÓGICOS

Uma modalidade de poluentes ambientais são os desreguladores endócrinos, que podem afetar a síntese, transporte, biotransformação e/ou ligação ao receptor de hormônios endógenos, interrompendo sua função por meio de mecanismos antiandrogênicos e estrogênicos (CARLSSON et al., 2018; SUNMAN et al., 2019). Tais desreguladores podem migrar para o meio ambiente a partir de plastificantes, defensivos agrícolas, entre outros (BILA; DEZOTTI, 2007). A figura 1 indica alguns efeitos adversos que os poluentes orgânicos podem causar em animais e humanos.

Figura 1. Efeitos adversos à saúde humana associados aos poluentes orgânicos.



Como desregulador, o Bisfenol A atua no organismo simulando o hormônio estrogênio, e potencializa o risco de tumores dependentes de hormônio, tais como: o câncer de mama, de ovário, de próstata, etc (IARC, 2020). Há muitas evidências, através de estudos in vivo, que tanto Bisfenol A quanto ftalatos causam anomalias no sistema reprodutor de animais, bem como afetam o desenvolvimento embrionário destes (SEACHRIST et al., 2016; SUNMAN et al., 2019).

As pesquisas revelam que o Di-2-etilhexil ftalato (DEHP) é capaz de comprometer o sistema reprodutivo e sistema homeopático, ainda é capaz de gerar alterações hepáticas e tireoidianas (WANG; ZHU; KANNAN, 2019). Estudos realizados em humanos revelam que dentre os efeitos produzidos pelos ftalatos no organismo estão, a diminuição da qualidade do esperma, baixo peso ao nascer e comprometimento do desenvolvimento do sistema reprodutor. As consequências da contaminação humana pelos ftalatos suscita preocupação da população em geral e foram realizadas pesquisas em indivíduos susceptíveis, como mulheres grávidas, lactentes e crianças (JUREWICZ; HANKE, 2011).

Em relação aos pesticidas, o clorpirifós, acaricida amplamente utilizado, teve alta atividade como receptor de estrogênio e androgênio, que são importantes hormônios do sistema endócrino. Há evidências de que o clorpirifós aumentou os níveis de estradiol e diminuiu os níveis de testosterona (EPA, 2015). Além disso, os OFs devido à estrutura química, inibem irreversivelmente a reação do neurotransmissor Acetilcolina com a enzima Acetilcolinesterase, gerando o acúmulo do neurotransmissor no sistema nervoso e paralisa na comunicação entre neurônios, processo conhecido como síndrome colinérgica (ARAÚJO; SANTOS; GONSALVES, 2016; COSTA et al., 2022).

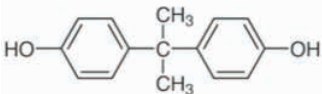
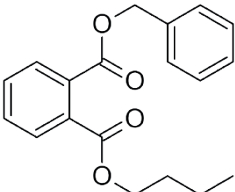
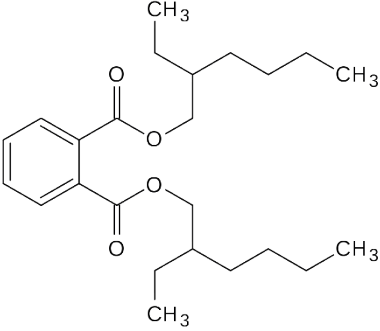
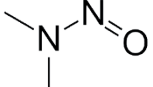
Os HPAs, por serem altamente lipofílicos, são capazes de fixarem-se em tecidos adiposos, sendo que o metabolismo dos HPAs tende a torná-los mais hidrossolúveis, gerando

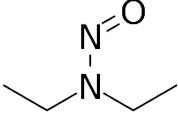
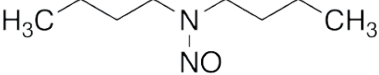
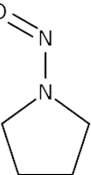
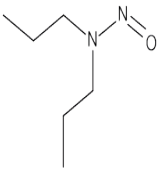
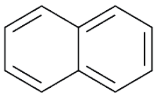
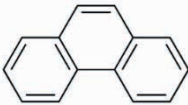
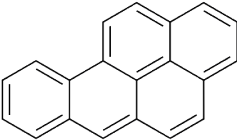
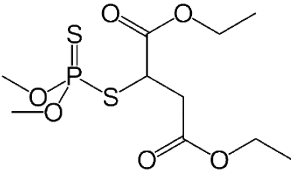
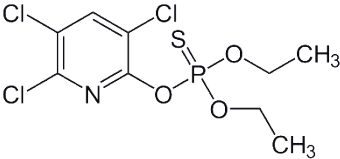
intermediários metabólitos igualmente nocivos ao organismo. Estes são considerados cancerígenos, mutagênicos e teratogênicos (DRWAL; RAK; GREGORASZCZUK, 2019). Evidências indicam que os metabólitos de HPA no organismo de mulheres gestantes contribuem para má placentação (FERGUSON et al., 2017).

Por sua vez, as N-nitrosaminas são oriundas de uma reação entre uma amina e um agente nitrosante, como o nitrito, e para exercerem potencial carcinogênico requerem ativação metabólica (RATH; CANAES, 2009). Tanto HPAs quanto N-nitrosaminas atuam no sistema enzimático do citocromo P450, corroborando para disfunção no metabolismo de seres vivos.

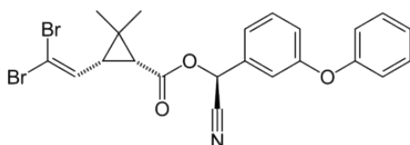
As agências internacionais *IARC* e *EPA*, baseadas em diversas pesquisas com ensaios *in vivo*, determinaram fator de risco pelo potencial cancerígeno de várias substâncias. A tabela 1 indica as substâncias que são abordadas no presente trabalho, as respectivas estruturas químicas e a classificação de risco de câncer.

Tabela 1. Classificação de risco de câncer para substâncias orgânicas.

Substância (Sigla)	Estrutura Química	Classe	IARC <sup>a</sup>	EPA <sup>b</sup>
Bisfenol A (BPA)		Fenol	2A	C
Benzil Butil Ftalato (BBP)		Ftalato	3	C
Di (2-etilhexil ftalato) (DEHP)		Ftalato	2B	B2
N-Nitrosodimetilamina (NDMA)		NA	2A	B2

N-Nitrosodietil amina (NDEA)		NA	2A	B2
N-Nitrosodibutil amina (NDBA)		NA	2A	B2
N-nitroso pirrolidina (NPYR)		NA	2B	B2
N-nitrosodipropilamina (NDPA)		NA	2A	B2
Naftaleno (NAP)		HPA	2B	D
Fenantreno (PHEN)		HPA	3	D
Benzo[a]pireno (B[a]P)		HPA	1	B2
Malation		OFs	2A	C
Clorpirifós		OFs	3	C

Deltametrina



PYR

3

D

Legenda: HPA- Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos; OFs: Organofosforados; PIR: Piretróides; NAs: N-nitrosamina.

a: classificação da Agência Internacional do Câncer (*IARC*); 1: Cancerígeno para humanos; 2A: Provavelmente cancerígeno para humanos; 2B: Possivelmente cancerígeno para humanos; 3: Não cancerígeno para humanos. b: classificação *EPA*; B2: Provavelmente cancerígeno para humanos; C: Possivelmente cancerígeno para humanos; D: Não Classificado; N/A: Não encontrado. Referências: (EPA, 1989, 2015; *IARC*, 1972, 2015, 2022; USEPA, 2014).

### 3. ORIGEM E USO

#### 3.1 BPA e Ftalatos

O bisfenol A (BPA) é uma substância orgânica com alto volume de produção, que é amplamente usado na indústria para fabricar plásticos de policarbonato (PC). Ambos os plásticos de PC e resinas à base de BPA são amplamente aplicadas para a fabricação de embalagens de alimentos e líquidos containers (WHO, 2010). Aplicações de PC não relacionadas a alimentos incluem brinquedos, chupetas e dispositivos médicos (EFSA, 2010; SEACRIST et al., 2016).

Com relação à exposição de BPA, a principal é por via oral, por meio da lixiviação da substância para alimentos e bebidas. Por isso, a Administração de Drogas e Alimentos dos Estados Unidos (em inglês, FDA) estipulou como dose segura 50  $\mu\text{g}/\text{kg}/\text{dia}$ , enquanto a Autoridade Europeia para a Segurança Alimentar (do inglês, EFSA) adotou 4  $\mu\text{g}/\text{kg}/\text{dia}$  como dose segura, a partir de 2015 (GUNDERT-REMY et al., 2017; ZHANG et al., 2017).

Os ftalatos compõem uma classe de substâncias químicas com diversas finalidades. Esses compostos são adicionados em plásticos, conferindo mais maciez e flexibilidade, dentre os produtos que contêm os ftalatos estão, os brinquedos, mamadeiras, chupetas infantis e dispositivos médicos. Atualmente, mais de 25 ftalatos são aplicados na indústria para fabricação de diversos materiais e produtos (WANG; ZHU; KANNAN, 2019).

#### 3.2 Pesticidas

O uso de agrotóxicos é amplamente difundido desde a descoberta da ação contra pragas do DDT na década de 1950. Mesmo após as proibições de diversos pesticidas, no Brasil a utilização aumentou significativamente desde o início da década de 1990, com crescimento superior ao de outros grandes produtores agrícolas. A fim de combaterem pragas no cultivo e aumentarem a produção de grãos, frutos, entre outros produtos, várias formulações contêm como princípio-ativo OFs ou PYRs (MORAES; FRACALOSSO, 2019).

Além disso, o potencial toxicológico dos piretróides, por exemplo, é considerado menor em relação aos organofosforados. Entretanto, o uso indiscriminado nas residências pode culminar na intoxicação à longo prazo, uma vez que a deltametrina é o princípio ativo para formulações de inseticidas usados no combate de pragas domésticas, bem como formulações de repelentes e demais produtos (IARC, 2020).

### 3.3 HPAs

Os HPAs são oriundos da queima de matéria orgânica, como incêndios florestais, exaustão de motores e erupções vulcânicas, podem ser expelidos no ambiente por estarem no petróleo, e pertencem à classe de poluentes orgânicos hidrofóbicos (YAN et al., 2021). Eles estão no ar, nos alimentos, na água, na poeira e no solo principalmente em grandes centros urbanos e, portanto, representam uma exposição constante de baixo nível aos indivíduos não-fumantes via inalação, ingestão e contato dérmico (INCA, 2021).

Para indivíduos fumantes, a exposição prolongada potencializa o aparecimento de câncer e outras doenças, uma vez que um dos constituintes do cigarro é o HPA denominado Benzo[a]Pireno, classificado no grupo 1 como cancerígeno para humanos. Na alimentação, os HPAs são provenientes do processo de defumação de produtos cárneos (YU et al., 2011).

### 3.4 N-Nitrosaminas

Esses compostos podem ser encontrados em bebidas, alimentos, cosméticos, fármacos, e amostras biológicas como urina e água (RATH; CANAES, 2009). Os estudos envolvendo N-nitrosaminas chamaram atenção da comunidade científica a partir da década de 1950, mais precisamente em 1954 quando foi reportado pela primeira vez sobre o potencial carcinogênico de NDMA (BARNES; MAGEE, 1954).

O risco de câncer das nitrosaminas na água potável foi estimado com base no risco unitário sugerido pelo Sistema Integrado de Informação de Risco da EPA dos EUA (do inglês, *IRIS*). Por exemplo, os riscos unitários para NDMA, NDEA, NDPA, NDBA e NPyr são  $1,40 \times 10^{-3} \mu\text{g L}^{-1}$ ,  $4,30 \times 10^{-3} \mu\text{g L}^{-1}$ ,  $2,00 \times 10^{-4} \mu\text{g L}^{-1}$ ,  $1,60 \times 10^{-4} \mu\text{g L}^{-1}$  e  $6,10 \times 10^{-5} \mu\text{g L}^{-1}$ , respectivamente (FAN; LIN, 2018). As vias de exposição são dérmica e através da ingestão, devido à presença desses compostos em alimentos, especialmente defumados, no cigarro, na água, fármacos e cosméticos (USEPA, 2014).

## 4. PRINCÍPIOS DE ANÁLISE

### 4.1 Métodos de extração em Urina e Leite Materno

Para análise de poluentes orgânicos em amostras complexas como leite materno e urina, são necessárias várias etapas de limpeza e pré-tratamento, a fim de extrair interferentes e demais compostos na matriz que possam comprometer a veracidade da análise de substâncias-alvo a níveis traços. Por exemplo, amostras de leite materno possuem lipídeos, carboidratos, proteínas, vitaminas e minerais, a etapa de separação de interferentes é conhecido como *clean up* (PALACIOS; RASC, 2022). Alguns desses métodos incluem a Extração em fase sólida (do inglês, *SPE*), a Extração em fase líquida (do inglês, *LLE*), QuEChErs (do inglês, *Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged and Safe*), a hidrólise enzimática usando a  $\beta$ -glucuronidase/sulfatase, a extração líquido-líquido dispersiva (no inglês *DLLE*), a microextração líquido-líquido dispersiva (no inglês *DLLME*) e etc (FAN et al., 2017; SANTOS et al., 2019b).

As propriedades físico-químicas das moléculas são fundamentais para a definição tanto do método de extração, quanto das especificações cromatográficas e o respectivo detector. Em alguns casos, são necessárias mais de uma etapa de tratamento da amostra, a fim de aumentar a taxa de recuperação de analitos não polares ou semi-polares (BADUEL et al., 2015).

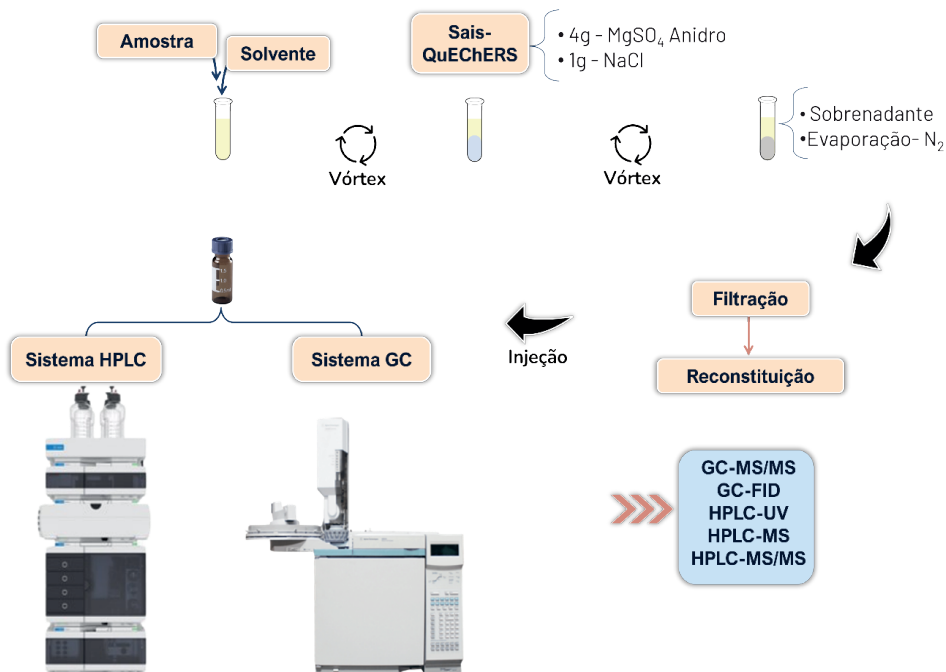
Nesse sentido, dois metabólitos mais comuns da deltametrina e outros piretroides, foram analisados em 139 amostras de urina de mulheres grávidas brasileiras. Através da extração *SPE*, foram determinadas por cromatografia líquida acoplada a um espectrômetro de massa triplo quadrupolo (do inglês *HPLC-MS/MS*), em que constatou-se os Limites de Quantificação (LOQ) de 0,25 e 0,02  $\mu\text{g L}^{-1}$  para ácido 3-fenoxibenzóico (3-PBA) e ácido 4-furo 3-fenoxi benzóico (4-FPBA), respectivamente (FRÓES-ASMUS et al., 2021).

Um método analítico foi desenvolvido para determinar N-nitrosaminas em amostras de água potável e urina humana em regiões de alto índice de câncer de esôfago. Ao analisá-las usando método de extração *SPE* dispersivo e *GC/MS*, constatou-se que a água continha cerca de cinco N-nitrosaminas e em urina apresentava quatro (N-Nitrosodietilamina, N-Nitrosodibutilamina, N-nitrosopiperidina e N-nitrosodifenilamina) (ZHAO et al., 2019).

Para uma pesquisa realizada na Espanha, foram coletadas dez amostras de leite materno a fim de analisar o Bisfenol A. Utilizando o método QuEChErs juntamente com a hidrólise da enzima  $\beta$ -glucuronidase/sulfatase, a análise cromatográfica foi através do *HPLC/MS/MS*, cujo LOQ foi de 0,1  $\mu\text{g L}^{-1}$  (DUALDE et al., 2019). O Método QuEChErs foi aplicado na análise de 15 HPAs em amostras de leite materno também. O HPA que obteve maior LOQ, foi o Naftaleno com 89,6  $\mu\text{g L}^{-1}$  (ACHARYA et al., 2019).

A figura 2 indica as principais etapas que englobam a extração do tipo QuEChErs, que é resultado da utilização de sais numa etapa conhecida como *salting out* e limpeza com o *SPE* dispersivo. O QuEChErs é muito utilizado em análise de amostras biológicas e as possibilidades de sistemas cromatográficos a gás ou líquido.

Figura 2. Esquema de extração aplicada para análise de amostras biológicas.



Legenda: Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (do inglês, *HPLC*), acopladas ao Espectrômetro de Massas (do inglês *MS*) ou conjugado ao Quadrupolo Triplo (do inglês, *MS/MS*) ou ultravioleta (*UV*). A cromatografia a gás (do inglês, *GC*) também é aplicada para separação de substâncias, usando o detectores e *MS* ou *MS/MS*, ou ainda, a Ionização de Chama (do inglês, *FID*).

Os avanços em métodos de extração incluem a miniaturização das análises, o desenvolvimento e síntese de materiais compatíveis e específicos para interagirem com os analitos-alvo, e como consequência, a separação de interferentes na matriz (ZHANG et al., 2018).

#### 4.1 Validação de métodos cromatográficos

A validação de um método engloba parâmetros de desempenho como: planejamento e otimização de experimentos, seletividade, exatidão, limite de detecção, faixa linear de trabalho, limite de quantificação, robustez etc. Com efeito, as análises de dados estatisticamente embasam a veracidade da proposta desenvolvida para o (s) analito (s) (BRITO et al., 2003).

A importância da validação de métodos para análise de poluentes orgânicos colabora com a regulamentação dos países, no que se refere à avaliação de riscos para a população. Por exemplo, EPA dos Estados Unidos descreve o biomonitoramento de BPA com relação à concentração presente na urina de mulheres norte-americanas com idade entre 16 e 49 anos. Por exemplo a diminuição dos valores de concentração foi estatisticamente



significante, considerando dados de 2003-2004 (média de  $3 \mu\text{g L}^{-1}$ ) à 2015-2016 (média de  $1 \mu\text{g L}^{-1}$ ) (EPA, 2023).

## 5. CONCLUSÃO

O monitoramento de poluentes orgânicos em amostras de leite materno ou urina de gestantes têm despertado interesse de pesquisadores, visto que tratam-se de amostras não-invasivas e pelos efeitos nocivos dessas substâncias para o desenvolvimento de fetos e bebês. Porém, tem-se como desafios na pesquisa a busca por métodos de extração ainda mais eficazes, considerando a complexidade das matrizes devido à composição; a precisão do método analítico capaz de detectar e quantificar analitos em concentrações extremamente baixas. Além disso, a obtenção das amostras através da participação de doadoras voluntárias que colaborem com as pesquisas dessa natureza.

## REFERÊNCIA

ACHARYA, N. et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons in breast milk of obese vs normal women: Infant exposure and risk assessment. **Science of the Total Environment**, v. 668, p. 658–667, 2019.

ARAÚJO, C. R. M.; SANTOS, V. L. A.; GONSALVES, A. A. Acetylcholinesterase - AChE: A pharmacological interesting enzyme. **Revista Virtual de Química**, v. 8, n. 6, p. 1818–1834, 2016.

AUNG, M. T. et al. Cross-sectional estimation of endogenous biomarker associations with prenatal phenols, phthalates, metals, and polycyclic aromatic hydrocarbons in single-pollutant and mixtures analysis approaches. **Environmental Health Perspectives**, v. 129, n. 3, 2021.

BADUEL, C. et al. Development of sample extraction and clean-up strategies for target and non-target analysis of environmental contaminants in biological matrices. **Journal of Chromatography A**, v. 1426, p. 33–47, 2015.

BARNES, J. M.; MAGEE, P. N. Some Toxic Properties of Dimethylnitrosamine. **Occupational and Environmental Medicine**, v. 11, n. 3, p. 167–174, 1 jul. 1954.

BILA, D. M.; DEZOTTI, M. Desreguladores endócrinos no meio ambiente: efeitos e conseqüências. **Química Nova**, v. 30, n. 3, p. 651–666, 2007.

BRITO, N. M. et al. Validação De Métodos Analíticos: Estratégia E Discussão. **Pesticidas: Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, v. 13, p. 129–146, 2003.

CARLSSON, A. et al. Bisphenol A, phthalate metabolites and glucose homeostasis in healthy normal-weight children. **Endocrine Connections**, v. 7, n. 1, p. 232–238, jan. 2018.

COSTA, A. R. C. et al. Biosensors Based on Acetylcholinesterase for the Detection of Pesticides organophosphates: Trends and Perspectives. **Revista Virtual de Química**, v. 14, n. 2, p. 224–234, 2022.

DRWAL, E.; RAK, A.; GREGORASZCZUK, E. L. Review: Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs)—Action on placental function and health risks in future life of newborns. **Toxicology**, v. 411, n. September 2018, p. 133–142, 2019.

DUALDE, P. et al. Determination of four parabens and bisphenols A, F and S in human breast milk using QuEChERS and liquid chromatography coupled to mass spectrometry. **Journal of Chromatography B: Analytical Technologies in the Biomedical and Life Sciences**, v. 1114–1115, n. December 2018, p. 154–166, 2019.

EFSA. Scientific Opinion on Bisphenol A: evaluation of a study investigating its neurodevelopmental toxicity, review of recent scientific literature on its toxicity and advice on the Danish risk assessment of Bisphenol A. **EFSA Journal**, v. 8, n. 9, 2010.

EPA. Risk Assessment Guidance for Superfund. Volume I Human Health Evaluation Manual (Part A). v. I, n. December, p. 289, 1989.

EPA. Bisphenol A in women ages 16 to 49 years. Disponível em: <<https://www.epa.gov/americanchildrenenvironment/biomonitoring-bisphenol-bpa>> Acesso em maio de 2023.

EPA. EDSP Weight of Evidence Conclusions on the Tier 1 Screening Assays for the List 1 Chemicals. **Washington, DC**, 2015.

FAN, C.-C.; LIN, T.-F. N-nitrosamines in drinking water and beer: Detection and risk assessment. **Chemosphere**, v. 200, p. 48–56, jun. 2018.

FAN, Y. et al. Analysis of phthalate esters in dairy products—a brief review. **Analytical Methods**, v. 9, n. 3, p. 370–380, 2017.

FERGUSON, K. K. et al. Urinary Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Metabolite Associations with Biomarkers of Inflammation, Angiogenesis, and Oxidative Stress in Pregnant Women. **Environmental Science and Technology**, v. 51, n. 8, p. 4652–4660, 2017.

FRÓES-ASMUS, C. I. R. et al. Multiple Environmental Exposure in Pregnant Women and Their Children in the City of Rio de Janeiro, Brazil, Rio Birth Cohort Study: PIPA Project. **Exposure and Health**, v. 13, n. 3, p. 431–445, 2021.

GRAZIELI, C.; COLLINS, C. H. Aplicações de CLAE para POEs. **QNova**, v. 34, n. 4, p. 665–676, 2011.

GUNDERT-REMY, U. et al. Bisphenol A (BPA) hazard assessment protocol. **EFSA Supporting Publications**, v. 14, n. 12, 2017.

IARC. Some Inorganic Substances, Chlorinated Hydrocarbons, Aromatic Amines, N-Nitroso Compounds, and Natural Products. **IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks To Humans**, p. 1–184, 1972.

IARC. **Some organophosphate insecticides and herbicides: IARC monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans**. [s.l.: s.n.]. v. 112

IARC. Report of the Advisory Group to Recommend Priorities for the IARC Monographs during 2020–2024. **IARC Monographs On The Evaluation Of Carcinogenic Risks To Humans**, n. April 2014, p. i-ix+1-390, 2020.

IARC. Agents classified by the IARC monographs. **Igarss 2014**, v. 1–132, n. 1, p. 1–5, 2022.

INCA. **Ambiente, trabalho e câncer; Aspectos epidemiológicos, toxicológicos e regulatórios.** [s.l.: s.n.].

JUREWICZ, J.; HANKE, W. Exposure to phthalates: Reproductive outcome and children health. A review of epidemiological studies. **International Journal of Occupational Medicine and Environmental Health**, v. 24, n. 2, 1 jan. 2011.

MORAES, D.; FRACALLOSSI, R. Agrotóxicos no Brasil: Padrões de uso, política da regulação e prevenção da captura regulatória. n. 2506, 2019.

PALACIOS, L.; RASC, J. Trace-Level Determination of Polycyclic Aromatic Supermarkets by Semi-Automated Solid-Phase Extraction and. 2022.

RATH, S.; CANAES, L. S. Contaminação de produtos de higiene e cosméticos por n-Nitrosaminas. **Química Nova**, v. 32, n. 8, p. 2159–2168, 2009.

SANTOS, P. M. et al. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in human biological samples: A critical review. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, v. 113, p. 194–209, 2019a.

SANTOS, P. M. et al. Liquid-liquid extraction-programmed temperature vaporizer-gas chromatography-mass spectrometry for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in saliva samples. Application to the occupational exposure of firefighters. **Talanta**, v. 192, n. June 2018, p. 69–78, 2019b.

SEACHRIST, D. D. et al. A review of the carcinogenic potential of bisphenol A. **Reproductive Toxicology**, v. 59, p. 167–182, 2016.

SUNMAN, B. et al. Prenatal bisphenol a and phthalate exposure are risk factors for male reproductive system development and cord blood sex hormone levels. **Reproductive Toxicology**, v. 87, p. 146–155, ago. 2019.

TRAN, C. D. et al. Organic contaminants in human breast milk identified by non-targeted analysis. **Chemosphere**, v. 238, p. 124677, 2020.

USEPA. NDMA Fact Sheet. n. January, p. 1–7, 2014.

WANG, Y.; ZHU, H.; KANNAN, K. A review of biomonitoring of phthalate exposures. **Toxics**, v. 7, n. 2, p. 1–28, 2019.

WHEELER, A. J. et al. Urinary and breast milk biomarkers to assess exposure to naphthalene in pregnant women: An investigation of personal and indoor air sources. **Environmental Health: A Global Access Science Source**, v. 13, n. 1, 2014.

WHO, F. AND A. O. OF THE U. N. Toxicological and Health Aspects of Bisphenol A. **World Health Organization**, n. November, p. 60, 2010.

YAN, X. TING et al. Source, Sample Preparation, Analytical and Inhibition Methods of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Food (Update since 2015). **Separation and Purification Reviews**, v. 00, n. 00, p. 1–25, 2021.

YU, Y. et al. Polycyclic aromatic hydrocarbon residues in human milk, placenta, and umbilical cord blood in Beijing, China. **Environmental Science and Technology**, v. 45, n. 23, p. 10235–10242, 2011.

ZHANG, Y. et al. Bisphenol A and estrogen induce proliferation of human thyroid tumor cells via an estrogen-receptor-dependent pathway. **Archives of Biochemistry and Biophysics**, v. 633, p. 29–39, nov. 2017.

ZHANG, Y. et al. Three-dimensional ionic liquid-ferrite functionalized graphene oxide nanocomposite for pipette-tip solid phase extraction of 16 polycyclic aromatic hydrocarbons in human blood sample. **Journal of Chromatography A**, v. 1552, p. 1–9, 2018.

ZHAO, C. et al. Distribution of N-nitrosamines in drinking water and human urinary excretions in high incidence area of esophageal cancer in Huai'an, China. **Chemosphere**, v. 235, p. 288–296, nov. 2019.

# SÍNTESE VERDE: BREVE ABORDAGEM HISTÓRICA, PROPOSIÇÕES E DESAFIOS NA OBTENÇÃO DE NANOPARTÍCULAS INORGÂNICAS

*Data de aceite: 02/06/2024*

### **Marta Bianca da Costa Rocha**

Mestre pelo Programa de Pós-Graduação em Química (PPGQ)  
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Maranhão  
Campus São Luís Monte Castelo  
São Luís-MA  
<https://orcid.org/0000-0002-7032-8963>

### **Simara Ferreira Borges**

Mestranda no Programa de Pós-Graduação em Química (PPGQ)  
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Maranhão  
Campus São Luís Monte Castelo  
São Luís-MA  
<https://orcid.org/0000-0003-0246-0505>

### **Manoel Dionizio Moraes Neto**

Mestrando no Programa de Pós-Graduação em Química (PPGQ)  
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Maranhão  
Campus São Luís Monte Castelo  
São Luís-MA  
<https://orcid.org/0009-0002-3040-544X>

### **Mirla Cristina Ferreira**

Mestranda no Programa de Pós-Graduação em Química (PPGQ)  
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Maranhão  
Campus São Luís Monte Castelo  
São Luís-MA  
<https://orcid.org/0009-0007-0481-158X>

### **Clenilma Marques Brandão**

Doutoranda no Programa de Doutorado em Química (PDQ)  
Docente do Departamento Acadêmico de Química  
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Maranhão  
Campus São Luís Monte Castelo  
São Luís-MA  
<https://orcid.org/0000-0001-6190-9742>

### **Gilvan Pereira de Figueredo**

Docente do Programa de Pós-Graduação em Química (PPGQ)  
Programa de Doutorado em Química (PDQ) e Departamento Acadêmico de Química (DAQ)  
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Maranhão  
Campus São Luís Monte Castelo  
São Luís-MA  
<https://orcid.org/0000-0002-3989-1360>

## 1. INTRODUÇÃO

A química verde surgiu nos Estados Unidos na década de 1990, como um novo campo científico, e desde então os países europeus têm implementado leis mais avançadas sobre tecnologias verdes (CHEN *et al.*, 2020).

Nos últimos anos, devido a demanda por mudanças importantes no processo de síntese de materiais que gerem menos resíduos nocivos, diferentes processos e novos esquemas de reação foram desenvolvidos, com o objetivo de minimizar a carga de resíduos químicos para o meio ambiente (SOLTYS *et al.*, 2021; SALEM *et al.*, 2022). A química verde é novo campo de estudos e já está envolvida em grandes áreas, como a novas formas de síntese (usando catalisadores) a substituição de solventes orgânicos tradicionais (em particular, o uso de CO<sub>2</sub> supercrítico) e reagentes de fontes renováveis (SOLTYS *et al.*, 2021).

As novas formas de síntese tem proporcionado a produção de materiais em escala nanométrica, com pelo menos duas de suas dimensões na faixa de 1 a 100 nm, que apresentam melhores propriedades físicas, químicas, fenômenos e atividades biológicas, atribuídos em grande parte à sua dimensão (SHNOUDEH *et al.*, 2019). Esses nanomateriais têm sido comumente obtidos por métodos físicos e químicos. Porém, fatores como o consumo de tempo e energia e a exigência do uso de produtos químicos perigosos como agentes estabilizadores e de nivelamento dessas partículas na síntese por esses métodos convencionais, têm sido considerados (SHAFEY, 2020).

Neste contexto, o uso recente de moléculas ativas em sistemas biológicos naturais, como bactérias, leveduras, algas e fungos ou extratos de folhas, flores, raízes e sementes de diversas plantas na síntese de nanomateriais tem mitigado restrições dos métodos convencionais, visto que a síntese verde é uma opção ecológica e considerada menos tóxica (YING *et al.*, 2022; RUTTKAY-NEDECKY *et al.*, 2019).

Assim, serão abordados neste capítulo, uma breve contextualização histórica da síntese verde articulada com a química verde; a minimização de resíduos e uso de fontes renováveis como princípios básicos da obtenção de nanopartículas verdes; e, por fim, os desafios atuais na proposição de mecanismos reacionais e na produção de nanopartículas em escala industrial.

## 2. SÍNTESE VERDE: UM BREVE HISTÓRICO

Para compreender a busca por rotas sintéticas ecoeficientes, precisa-se entender que antes houve uma demanda por mudanças importantes no modo de produção utilizado para a obtenção de produtos que gerassem menos ou nenhum resíduo nocivo à natureza. Nesse contexto, nas décadas de 1980 e 1990 diversas terminologias para processos ambientalmente seguros dentro da química surgem, como química limpa, química ambiental, química verde, química benigna e química sustentável (LINTHORST, 2010).

A terminologia Química Verde tem sido a mais utilizada, sendo conceituada e definida pela primeira vez no início da década de 1990, há aproximadamente 33 anos (COLLINS, 1997). Definida como a invenção, projeto e aplicação de produtos químicos e processos para diminuir ou evitar a utilização e geração de substâncias nocivas a trabalhadores e consumidores (KULSHRESHTHA, 2015; ANASTAS; WARNER, 1998). Com

isso, importantes programas criados surgem, como o US Presidential Green Chemistry Challenge Awards em 1995 (UNITED STATES, 1996), o Green Chemistry Institute com fundação em 1997 (FORUM, 1999), e a publicação do primeiro volume da Green Chemistry da Royal Society of Chemistry em 1999 (CLARK, 1999).

Nesse viés, foram definidos Os Doze Princípios da Química Verde em 1998 por Paul Anastas e John Warner (Figura 1) que busca a eficiência nos processos químicos, desde a escolha da matéria prima à obtenção do produto final, bem como no planejamento do processo para a mínima geração de resíduos com toxicidade associada (ANASTAS; EGHBALI, 2010).

Dentro desse contexto surge a Síntese Verde que está relacionada a processos de síntese que devem utilizar plantas, micróbios, biopolímeros e resíduos como biocomponente ativo, além de baixo consumo energético e reagente menos tóxicos (BOLADE; WILLIAMS; BENSON, 2020). Segundo Khalaj *et al.* (2020) o termo Síntese Verde ganhou força em 2009, seguido de Biossíntese em 2010, evidenciando uma tendência para reagentes ambientalmente seguros.

Além disso, surge a demanda por rotas que abordam os princípios da química verde no campo da nanotecnologia, área interdisciplinar relacionada a invenção, manipulação e utilização de materiais com pelo menos duas de suas dimensões menores que 100 nm (JADOUN *et al.*, 2021).

**Figura 1.** Os 12 Princípios da Química Verde.



**Fonte:** Adaptado de SILVA JÚNIOR *et al.* (2022).

O conceito foi introduzido por Richard Feynman no encontro anual da American Physical Society (APS) realizado em 1959 (FEYNMAN, 1960), sendo cunhado pelo professor Norio Taniguchi, da Tokyo Science University, em 1974 para explicar a produção exata de materiais (TANIGUCHI, 1974) em escala atômica ou molecular que evoluiu com a inovação científica no século XXI (JADOUN *et al.*, 2021). Em 1998, um artigo sobre a síntese de esferas híbridas de sílica-polímero em nanoescala, se tornou o cerne para nanossistemas híbridos com componentes estruturais inorgânicos e orgânicos (CARUSO; CARUSO; MÖHWALD, 1998).

Assim, a síntese de nanopartículas (NPs) usando-se dos princípios da química verde demonstra diversas vantagens em relação aos métodos convencionais, como a segurança no manuseio e na diminuição de contaminantes no ambiente (MONDAL; ANWESHAN; PURKAIT, 2020). Propriedades únicas estão atreladas às nanopartículas, sendo relacionadas ao tamanho específico, forma, composição, maior área de superfície em relação ao volume e pureza de constituintes individuais, além de várias rotas sintéticas de obtenção, de modo que os métodos físicos e químicos são bastante caros e levam à geração de subprodutos tóxicos, diferentes das rotas biológicas ou biogênicas, onde o mecanismo envolvido é conhecido como síntese verde de nanopartículas (RANA; YADAV; JAGADEVAN, 2020).

Pode-se citar também vantagens e características importantes como a dupla utilidade do componente ativo natural, como o extrato, podendo agir como agente nivelador e capeador (MONDAL; ANWESHAN; PURKAIT, 2020). Os autores apontam também que a síntese verde de nanopartículas tem tido maior atenção nas pesquisas dos últimos anos, com uma rota econômica e ecologicamente correta. E, por fim, Rahman e colaboradores (2022) abordam que nos últimos dez anos, têm sido observados progressos desde a síntese verde a inúmeras aplicações no campo de nanopartículas híbridas.

Observa-se assim, um cenário que abre espaço para inúmeras pesquisas futuras, pois as propriedades potencializadas desses materiais em nanoescala atraem a atenção de pesquisadores que buscam materiais tecnológicos, e amigáveis da natureza, com a menor geração de resíduos secundários, tornando-se o mais próximo possível da sustentabilidade.

### **3. PRINCÍPIOS BÁSICOS DA SÍNTESE VERDE DE NANOPARTÍCULAS: USO DE FONTES RENOVÁVEIS**

As NPs são de particular importância devido às suas propriedades, como grande área específica em relação ao volume, versatilidade e estabilidade térmica (ABDELGHANT *et al.*, 2018).

Há um número considerável de estudos voltados à síntese de metais em nanoescala empregando os métodos físicos e químicos, porém existem certos deméritos no uso desses métodos convencionais (HUSTON *et al.*, 2021). O consumo de energia, o uso de produtos



químicos perigosos como agentes estabilizadores e de nivelamento das nanopartículas tem impulsionado um número considerável de estudos voltados ao emprego de síntese biológica ou biossíntese (SALEM *et al.*, 2021).

Diferentes fontes biológicas que contêm compostos bioativos proporcionam a formação de nanopartículas mais estáveis (VIJAYARAM *al.*, 2023, KULKARNI *et al.*, 2023). A síntese usando micro-organismos, por exemplo, como fungos e bactérias, pode ocorrer de forma intra ou extracelularmente (SALEM *et al.*, 2021). Os fungos são secretores altamente eficazes de enzimas extracelulares, a membrana plasmática desse microrganismo atua no encapsulamento, além dessas enzimas serem de fácil obtenção proporcionando produção em larga escala (CHAUHAN *et al.*, 2022).

Entre as diferentes fontes verdes, os vegetais são amplamente utilizados na síntese de NPs. As plantas são autótrofos e produtores primários da cadeia alimentar, produzem grande biomassa no meio ambiente e são conhecidos por seus ricos metabólitos secundários que atuam como excelentes agentes estabilizadores e capeadores (YING *et al.*, 2022).

Várias espécies vegetais podem ser usadas na complexação, polimerização, processos de capeamento e estabilização na síntese de nanopartículas de óxidos e na redução e consequente estabilização de nanopartículas metálicas durante a síntese (ROCHA *et al.*, 2021; ROCHA, 2020). Os extratos vegetais, obtidos por diferentes solventes sendo a água mais utilizada, são misturados com as soluções de precursores diferentes condições de reação (SINGH *et al.*, 2018). Parâmetros como temperatura, pH, concentração de sais precursores, tipos e concentração de fitoquímicos afetam a estabilidade e a taxa de formação de NPs, e ainda direcionam a morfologia das nanopartículas fabricadas (SOLTYS *et al.*, 2021)

Compostos biologicamente ativos encontrados em planta devido à presença de grupos funcionais são capazes de reduzir, complexar e polimerizar os íons mais rapidamente do que bactérias ou fungos (SUMANTH *et al.*, 2020). Os metabólitos secundários como flavonoides, alcaloides, terpenoides e os polissacarídeos bioativos, vitaminas e ácidos orgânicos presentes no extrato vegetal ou nos tecidos vegetais estão entre os fitoquímicos essenciais, são os responsáveis pela biorredução e estabilização além de direcionarem a forma e o tamanho das NPs (SOME *et al.*, 2020). Sendo assim, as plantas e seus derivados são recursos renováveis para a síntese verde de nanopartículas e, portanto, esta é uma abordagem considerada sustentável (DIKSHIT *et al.*, 2021).

## **4. SÍNTESE VERDE NO SÉCULO XXI: PROPOSIÇÕES E DESAFIOS**

### **4.1 Mecanismos reacionais para a síntese verde utilizando extratos de plantas**

Propor um mecanismo de reação na síntese verde, a partir de extratos brutos de plantas apresenta desafios significativos devido à complexidade das biomoléculas presentes nesses extratos. Os extratos brutos de plantas são uma fonte rica e diversificada de compostos orgânicos, como alcaloides, flavonoides, terpenoides, entre outros. Essas

biomoléculas podem ter uma série de interações complexas e potenciais reatividades, o que torna a determinação precisa de um mecanismo de reação bastante desafiador (NGUYEN *et al.*, 2022).

Além disso, as interações entre as biomoléculas presentes nos extratos brutos podem ser complexas e interdependentes. Uma molécula pode interagir com várias outras e influenciar as reações químicas que ocorrem. Portanto, compreender e descrever adequadamente as etapas do mecanismo de reação requer um estudo cuidadoso e detalhado das interações entre as biomoléculas presentes nos extratos brutos (BHATTARAI; ZAKER; BIGIONI, 2018).

Outra dificuldade é estabelecer a seletividade e eficiência da reação desejada na presença de outros componentes presentes nos extratos brutos. As biomoléculas presentes podem ter efeitos inibidores ou catalíticos na reação em questão, o que pode influenciar o resultado final. Identificar as condições ideais para realizar a reação com alta seletividade e eficiência, levando em consideração as interações complexas dos componentes presentes nos extratos brutos, requer estudos cuidadosos e otimização das condições de reação (NGUYEN *et al.*, 2023).

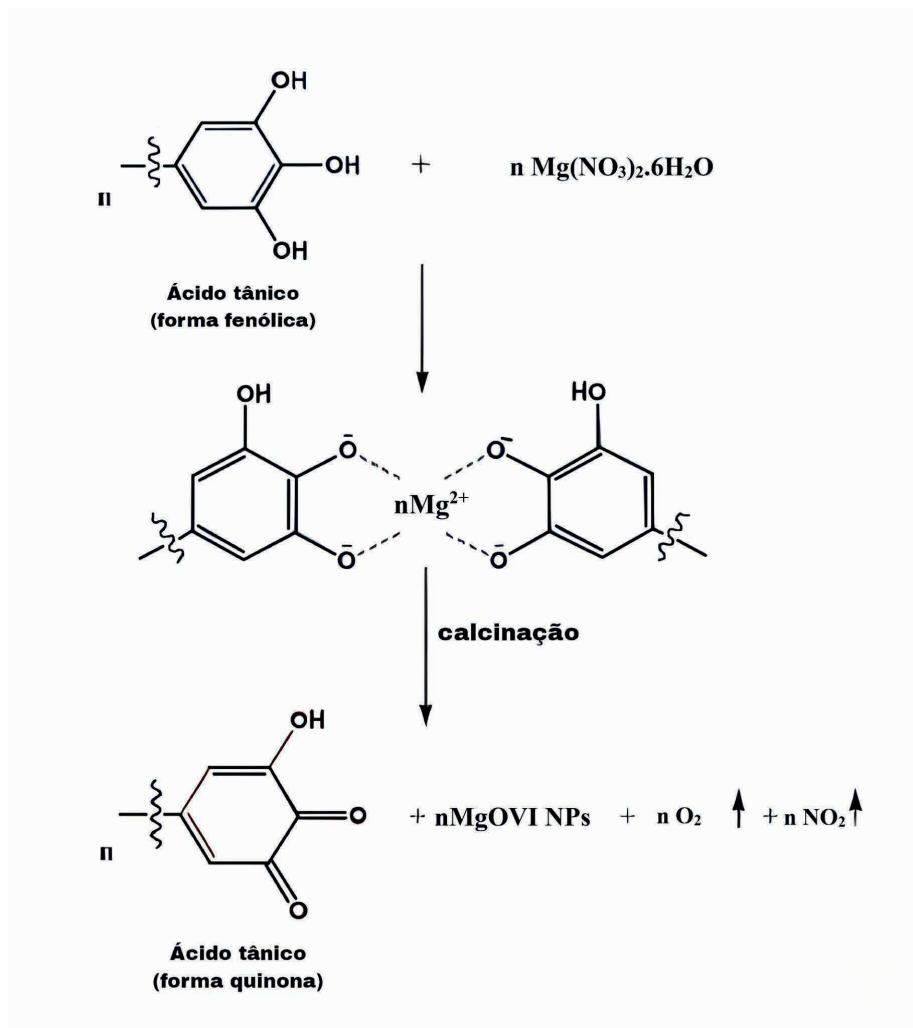
No entanto, na literatura, é possível encontrar propostas de mecanismos reacionais, como o trabalho de D'Souza *et al.* (2021). No estudo, os pesquisadores propuseram um mecanismo para a síntese de nanopartículas de óxido de magnésio (MgO), a partir de ácidos tânico presentes em extratos vegetais. Nesse processo, os ácidos tânico interagem com os sais de nitrato de magnésio da solução precursora, resultando na formação de um complexo estável conhecido como Mg-Ácido tânico. Posteriormente, esse complexo foi submetido à calcinação de 400-600°C, levando à decomposição térmica dos ácidos tânico propostos, proporcionando uma compreensão mais clara do processo de síntese das nanopartículas. A Figura 2 ilustra visualmente as etapas descritas na proposta de mecanismo dos autores.

No trabalho de Supin e Vasundhara (2023), eles não propuseram um mecanismo exato de formação do óxido de zinco a partir das folhas de *Neem* e *Eucalyptus*, apenas apresentaram de forma sucinta como os fitoquímicos funcionalizados (fenois, taninos e flavonoides) auxiliaram na formação desse óxido. No estudo relatam que ao quelar esses fitoquímicos, os íons metálicos de zinco ( $Zn^{2+}$ ) podem ser separados dos componentes aniônicos e reduzidos a formas mais estáveis e a ligação do grupo funcional OH com os íons metálicos resulta na formação de  $Zn(OH)_2$ , indicada pela cor verde intensa. Outros grupos funcionais, como cetona e aldeído, também podem participar do processo de síntese. Sendo o  $Zn(OH)_2$  estabilizado passa por nucleação, crescimento e secagem em estufa de ar quente, formando um precipitado amarelo-alaranjado.

Portanto, os desafios na elaboração de mecanismos de reação para a síntese verde utilizando extratos de plantas apresentam suas complexidades e múltiplas interações que vem sendo aos poucos desvendadas em escala laboratorial. Nesse tópico foram

apresentados dois mecanismos propostos para a síntese de nanopartículas de óxidos metálicos. Todavia, existem na literatura mecanismos melhor estabelecidos para a síntese de nanopartículas metálicas. Por fim, os desafios aqui apresentados se estendem e ganham maior proporção quando se pensa na produção dessas nanopartículas em escala industrial.

**Figura 2.** Mecanismo reacional da formação do MgO.



Fonte: Adaptado D'Souza *et al.* (2021).

## 4.2 Desafios para a produção em escala industrial

A síntese verde, como abordagem para a química sustentável, enfrenta várias problemáticas ao buscar implementar processos químicos mais amigáveis ao meio ambiente em larga escala.

Um dos principais desafios da síntese verde é a escalabilidade dos processos. Embora muitos métodos promissores tenham sido desenvolvidos em laboratórios, nem todos podem ser facilmente adaptados para a produção em larga escala. É essencial garantir que as rotas sintéticas sejam eficientes e viáveis para produzir quantidades significativas do produto final, mantendo os benefícios ambientais (BANDEIRA *et al.*, 2021). A otimização de reações, o uso de catalisadores adequados e a escolha de matérias-primas renováveis são aspectos críticos a serem considerados nesse contexto.

Outro desafio é a economia de matéria-prima. Essa rota de síntese busca reduzir a dependência de recursos não renováveis, promovendo o uso de matérias-primas renováveis sempre que possível. No entanto, a disponibilidade e a sustentabilidade dessas matérias-primas em grande escala podem ser limitadas. Encontrar fontes alternativas de matérias-primas e desenvolver estratégias de reciclagem e reutilização são elementos fundamentais para resolver a problemática do uso em escala industrial da síntese verde (BANDEIRA *et al.*, 2021). Essas abordagens, aliadas a investimentos em pesquisa e desenvolvimento, colaboração entre setores e incentivos governamentais, podem impulsionar a transição para uma indústria química mais sustentável e reduzir o impacto ambiental dos processos químicos. Como afirmado por Anastas e Warner (1998), “a síntese verde é um campo emergente que busca incorporar princípios ambientais diretamente no projeto, fabricação e uso de produtos químicos”. Portanto, é essencial continuar avançando nessa direção para alcançar uma indústria química mais sustentável e minimizar o consumo de recursos naturais.

Desse modo, o gerenciamento de resíduos é outra problemática enfrentada pela síntese verde em larga escala. A produção em grande volume pode resultar em quantidades significativas de resíduos, que podem ser prejudiciais ao meio ambiente se não forem tratados adequadamente. A síntese verde busca minimizar a geração de resíduos por meio de rotas sintéticas mais eficientes e seletivas, além de promover a reciclagem de resíduos e a utilização de subprodutos como matéria-prima em outros processos. No entanto, o desenvolvimento de métodos de reciclagem eficientes e economicamente viáveis ainda é um desafio (MURCIA *et al.*, 2023, LIU; XIE; SHENG, 2022).

Além das questões técnicas, aspectos econômicos e regulatórios também são desafios para a síntese verde em larga escala. Os processos e produtos sustentáveis devem ser competitivos em termos de custo e desempenho em relação às alternativas convencionais, para que sejam amplamente adotados pela indústria. Além disso, regulamentações ambientais e normas de segurança devem ser consideradas para garantir a conformidade legal e o cumprimento das exigências do mercado (PATWARDHAN *et al.*, 2018).

Apesar das problemáticas enfrentadas, a síntese verde continua a avançar, impulsionada pela necessidade de abordagens mais sustentáveis na indústria química. Com esforços contínuos de pesquisa e desenvolvimento, é possível superar esses desafios e promover a implementação bem-sucedida da síntese verde em larga escala, contribuindo para um futuro mais sustentável.

## 5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

A síntese verde de nanopartículas tem se tornado uma metodologia alternativa sustentável, de relativo baixo custo, eficiente e menos poluente. Sua história é alicerçada na Química Verde e nos avanços tecnológicos dos processos de síntese e preparação de materiais sólidos.

As metodologias alternativas apresentam grandes desafios e, não é diferente com a síntese verde, que apresenta, dentre outros desafios, a proposição de mecanismos reacionais para obtenção de nanopartículas de metais e seus óxidos. Esses mecanismos são cada vez mais difíceis, quanto mais complexa for a composição química da matriz orgânica precursora. Nesse sentido, faz necessário a determinação dos constituintes presentes na matriz do substrato biológico utilizado.

A rota verde também enfrenta a problemática no gerenciamento de resíduos. A produção em larga escala pode resultar em quantidades significativas de resíduos, que podem ser prejudiciais ao meio ambiente se não forem destinados ou tratados adequadamente.

No entanto, sabe-se que há uma grande contribuição dessa metodologia verde para a produção de nanomateriais em larga escala para diversas aplicações, mas sem perder de vista os cuidados com o volume de matéria-prima requerida e de resíduos gerados.

## 6. AGRADECIMENTOS

As agências de Fomento CNPq, CAPES e FAPEMA. Ao IFMA campus São Luís - Monte Castelo. Ao Programa Pós-graduação em Química (PPGQ) e ao Programa Doutorado em Química Associativa UFMA-IFMA (PDQ). Ao Departamento Acadêmico de Química (DAQ). Ao Programa de Apoio ao Desenvolvimento da Pós-graduação na Amazônia Legal (Edital/CAPES N° 13/2020). Ao Grupo de Pesquisa em Tecnologia de Materiais Avançados (GPTecMat) e ao Grupo BIOMASSA.

## REFERÊNCIAS

ABDELGHANY, T. M. *et al.* Recent advances in green synthesis of silver nanoparticles and their applications: about future directions, a review. **BioNanoScience**, v. 8, n. 1, p. 5-16, 2018.

ANASTAS, P.; EGHBALI, N. Green Chemistry: Principles and Practice. **Chemical Society Reviews**, v. 39, n. 1, p. 301–312, 2010.

ANASTAS, P.T; WARNER, J. C. **Green chemistry**: theory and practice. Oxford University Press: Oxford, 1998.135p

BANDEIRA, M. *et al.* Green synthesis of zinc oxide nanoparticles: A review of the synthesis methodology and mechanism of formation. **Sustainable Chemistry and Pharmacy**, v. 15, n. June 2019, p. 100223, 2020.

BHATTARAI, B.; ZAKER, Y.; BIGIONI, T.P. Green synthesis of gold and silver nanoparticles: Challenges and opportunities. **Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry**, v. 12, p. 91-100, 2018.

BOLADE, O. P.; WILLIAMS, A. B.; BENSON, N. U. Green synthesis of iron-based nanomaterials for environmental remediation: A review. **Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management**, v. 13, p. 100279, 2020.

CARUSO, F.; CARUSO, R. A.; MOHWALD, H. Nanoengineering of inorganic and hybrid hollow spheres by colloidal templating. **Science**, v. 282, n. 5391, p. 1111-1114, 1998.

CHAUHAN, A. *et al.* Biogenic synthesis: A sustainable approach for nanoparticles synthesis mediated by fungi. **Inorganic and Nano-Metal Chemistry**, p. 1-14, 2022.

CHEN, Tse-Lun *et al.* Implementation of green chemistry principles in circular economy system towards sustainable development goals: Challenges and perspectives. **Science of the Total Environment**, v. 716, p. 136998, 2020.

CLARK, J. Forum. **Green Chemistry**, v. 1, n. 1, p. G1–G2, 1999.

COLLINS, T. J. Green Chemistry. Em: **Macmillan Encyclopedia of Chemistry**. New York: Simon and Schuster Macmillan. v. 2p. p. 691–697, 1997.

DEVATHA, C. P.; THALLA, A. K. Chapter 7 - Green Synthesis of Nanomaterials. Em: MOHAN BHAGYARAJ, S. *et al.* (Eds.). **Synthesis of Inorganic Nanomaterials**. Micro and Nano Technologies. [s.l.] Woodhead Publishing, 2018. p. 169–184.

DIKSHIT, P. K. *et al.* Green synthesis of metallic nanoparticles: Applications and limitations. **Catalysts**, v. 11, n. 8, p. 902, 2021.

D'SOUZA, J. N. *et al.* Insight into the impact of zinc doping on the structural, surface, and biological properties of magnesium oxide nanoparticles stabilized by *Vateria indica* (L.) fruit extract. **Ceramics International**, v. 47, n. 21, p. 29620-29630, 2021.

FEYNMAN, R. P. There's Plenty of Room at the Bottom. **Engineering and Science**, v. 23, n. 5, p. 22–36, 1960.

Forum. **Green Chemistry**, v. 1, n. 4, p. G99–G101, 1999.

HUSTON, M. *et al.* Green Synthesis of Nanomaterials. **Nanomaterials**, v. 11, n. 8, p. 2130, 2021.

JADOON, S. *et al.* Green synthesis of nanoparticles using plant extracts: a review. **Environmental Chemistry Letters**, v. 19, n. 1, p. 355–374, 2021.

KHALAJ, M. *et al.* Green synthesis of nanomaterials - A scientometric assessment. **Journal of Cleaner Production**, v. 267, p. 122036, 2020.

KRISHNAN, S. *et al.* Chapter 25 - Virus-assisted biological methods for greener synthesis of nanomaterials. Em: KHARISOV, B.; KHARISSOVA, O. (Eds.). **Handbook of Greener Synthesis of Nanomaterials and Compounds**. [s.l.] Elsevier, 2021. p. 785–806.

- KULKARNI, D. *et al.* Biofabrication of nanoparticles: sources, synthesis, and biomedical applications. **Frontiers in Bioengineering and Biotechnology**, v. 11, p. 1159193, 2023.
- KULSHRESHTHA, A. REVIEW ON GREEN CHEMISTRY AND ITS APPLICATION. **International Journal of Research -GRANTHAALAYAH**, v. 3, n. 9SE, p. 1–3, 30 set. 2015.
- LINTHORST, J. A. An overview: origins and development of green chemistry. **Foundations of Chemistry**, v. 12, n. 1, p. 55–68, 1 abr. 2010.
- LIU, X.; XIE, Y.; SHENG, H. Green waste characteristics and sustainable recycling options. **Resources, Environment and Sustainability**, v.11, p. 1-11, 2022.
- MARQUES, C. A.; MACHADO, A. A. S. C. An integrated vision of the Green Chemistry evolution along 25 years. **Foundations of Chemistry**, v. 23, n. 3, p. 299–328, 1 out. 2021.
- MONDAL, P.; ANWESHAN, A.; PURKAIT, M. K. Green synthesis and environmental application of iron-based nanomaterials and nanocomposite: A review. **Chemosphere**, v. 259, p. 127509, 2020.
- MURCIA, J.E. *et al.* Risk assessment and green chemistry applied to waste generated in university laboratories. **Heliyon**, v. 9, n. 5, 2023.
- NGUYEN, N.T.T. *et al.* A critical review on the bio-mediated green synthesis and multiple applications of magnesium oxide nanoparticles. **Chemosphere**, p. 137301, 2022.
- NGUYEN, N.T.T. *et al.* Green synthesis of ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles using plant extracts and their applications: A review. **Science of The Total Environment**, v. 872, p. 162212, 2023.
- PAL, G.; RAI, P.; PANDEY, A. Chapter 1 - Green synthesis of nanoparticles: A greener approach for a cleaner future. Em: SHUKLA, A. K.; IRAVANI, S. (Eds.). **Green Synthesis, Characterization and Applications of Nanoparticles**. Micro and Nano Technologies. [s.l.] Elsevier, 2019. p. 1–26.
- PATWARDHAN, S.V.; MANNING, J.R.H; CHIACCHIA, M.. Bioinspired synthesis as a potential green method for the preparation of nanomaterials: Opportunities and challenges. **Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry**, v. 12, p. 110-116, 2018.
- RAHMAN, A.; CHOWDHURY, M. A.; HOSSAIN, N. Green synthesis of hybrid nanoparticles for biomedical applications: A review. **Applied Surface Science Advances**, v. 11, p. 100296, 2022.
- RANA, A.; YADAV, K.; JAGADEVAN, S. A comprehensive review on green synthesis of nature-inspired metal nanoparticles: Mechanism, application and toxicity. **Journal of Cleaner Production**, v. 272, p. 122880, 2020.
- ROCHA, M. B. da C. *et al.* Recent advances (2016 - 2020) in green synthesis of metal oxide nanoparticles: An overview. **Research, Society and Development**, v. 10, n. 16, p. e399101623406, 2021.
- ROCHA, M. B. da C. Instituto Federal do Maranhão, Programa de Pós-Graduação em Química. Catalisadores de Ni suportados em LaAlO<sub>3</sub> e  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> preparados por síntese verde para a produção de nanotubos de carbono, 2020. 125f.:il Dissertação (mestrado).
- SALEM, S. S. *et al.* Green synthesis of metallic nanoparticles and their prospective biotechnological applications: an overview. **Biological Trace Element Research**, v. 199, n. 1, p. 344-370, 2021.

- SALEM, S. S. *et al.* A comprehensive review of nanomaterials: types, synthesis, characterization and applications. **Biointerface Research in Applied Chemistry**, v. 13, n. 1, p. 41 de 2022.
- SHAFEY, A. M. El. Green synthesis of metal and metal oxide nanoparticles from plant leaf extracts and their applications: A review. **Green Processing and Synthesis**, v. 9, n. 1, p. 304-339, 2020.
- SHNOUDEH, A. J. *et al.* Synthesis, characterization, and applications of metal nanoparticles. In: Biomaterials and bionanotechnology. **Academic Press**, p. 527-612, 2019.
- SINGH, J. *et al.* 'Green' synthesis of metals and their oxide nanoparticles: applications for environmental remediation. **Journal of nanobiotechnology**, v. 16, n. 1, p. 1-24, 2018.
- SILVA JÚNIOR, C. A. DA; JESUS, D. P. DE; GIROTTO JÚNIOR, G. Química Verde e a tabela periódica de Anastas e Zimmerman: Tradução e alinhamento com o desenvolvimento sustentável. **Química Nova**, v. 45, p. 1010–1019, 2022.
- SOLTYS, L. *et al.* Green synthesis of metal and metal oxide nanoparticles: Principles of green chemistry and raw materials. **Magnetochemistry**, v. 7, n. 11, p. 145, 2021.
- SUMANTH, B. *et al.* Mycogenic synthesis of extracellular zinc oxide nanoparticles from *Xylaria acuta* and its nanoantibiotic potential. **International Journal of Nanomedicine**, p. 8519-8536, 2020.
- SUPIN, K. K.; VASUNDHARA, M. Green synthesis of ZnO nanoparticles from Neem and *Eucalyptus leaves* extract for photocatalytic applications. **Materials Today: Proceedings**, 2023.
- TANIGUCHI, N. On the Basic concept of Nanotechnology. **Proceeding of the ICPE**, 1974.
- UNITED STATES. The Presidential green chemistry challenge awards program: summary of 1996 award entries and recipients. **Environmental Protection Agency (EPA)**, 1996 . Disponível em: <[https://www.epa.gov/sites/default/files/documents/award\\_entries\\_and\\_recipients1996.pdf](https://www.epa.gov/sites/default/files/documents/award_entries_and_recipients1996.pdf)>. Acessado em: 20 mai. 2023.
- VIJAYARAM, S. *et al.* Applications of Green Synthesized Metal Nanoparticles—A Review. **Biological Trace Element Research**, p. 1-27, 2023.
- YING, S. *et al.* Green synthesis of nanoparticles: Current developments and limitations. **Environmental Technology & Innovation**, v. 26, p. 102336, 2022.



# USO DE BIOCARVÃO PARA REMOÇÃO DE CONTAMINANTES EMERGENTES

*Data de aceite: 02/06/2024*

### **Jeiza Freitas Pinheiro**

Instituto Federal de Educação, Ciência e  
Tecnologia do Maranhão – IFMA  
São Luís – Maranhão  
<http://lattes.cnpq.br/2777510899319453>

### **Matheus Filipe Leitão de Oliveira**

Instituto Federal de Educação, Ciência e  
Tecnologia do Maranhão – IFMA  
São Luís – Maranhão  
<http://lattes.cnpq.br/9359108516367467>

### **Luciana Cutrim Dias**

Instituto Federal de Educação, Ciência e  
Tecnologia do Maranhão – IFMA  
São Luís – Maranhão  
<http://lattes.cnpq.br/5677108805593305>

### **Mayara Coelho Sá**

Instituto Federal de Educação, Ciência e  
Tecnologia do Maranhão – IFMA  
São Luís – Maranhão  
<http://lattes.cnpq.br/1599633391664436>

### **Edson Tobias de Jesus**

Instituto Federal de Educação, Ciência e  
Tecnologia do Maranhão – IFMA  
São Luís – Maranhão  
<http://lattes.cnpq.br/1712930825246145>

### **Gilmar Silvério da Silva**

Instituto Federal de Educação, Ciência e  
Tecnologia do Maranhão – IFMA  
São Luís – Maranhão  
<http://lattes.cnpq.br/6983165980341102>

### **Eliane Rodrigues de Sousa**

Instituto Federal de Educação, Ciência e  
Tecnologia do Maranhão – IFMA  
São Luís – Maranhão  
ID Lattes: 0356225771584504

## 1. INTRODUÇÃO

Os contaminantes emergentes (CEs) formam um grupo de poluentes químicos que podem provocar efeitos nocivos à saúde de seres humano e ao meio ambiente, sendo consideradas matérias orgânicas altamente complexas (CHENG *et al.*, 2021). De maneira geral, os CEs incluem produtos farmacêuticos, produtos de cuidados pessoais, disruptores endócrinos, antibióticos, entre outros (BO; SHENGEN; CHANG, 2016). Os CEs estão presentes em níveis muito baixos e a sua detecção não é simples. Alguns contaminantes persistem no meio ambiente e ficam por muito tempo. Em estudos realizados anteriormente foram encontrados mais de trinta tipos de CEs em águas residuais tratadas e não tratadas, água doce, águas pluviais agrícolas e urbanas (CHENG *et al.*, 2021).

CEs são introduzidos em ambientes aquáticos por várias rotas como a descarga direta de águas residuais brutas, hospitalares, estações de tratamento de águas residuais industriais, por lixiviamento de aterros sanitários, entre outros (TRAN; REINHARD; GIN, 2018). Alguns CEs, como produtos farmacêuticos e de cuidados pessoais, atuam como desreguladores endócrinos, que são compostos capazes de alterar as funções normais dos hormônios, provocando uma variedade de efeitos à saúde (EPA, 2023; NILSEN et al., 2019).

Portanto, estudos relacionados a remoção desses contaminantes em diferentes compartimentos ambientais são de interesse de muitos pesquisadores. O uso de novos materiais, levando-se em consideração uma metodologia sustentável e de baixo custo são normalmente alvos de pesquisas. Nesse contexto, destaca-se o uso de biocarvão para remoção de contaminantes emergentes do meio ambiente. O biocarvão é um material de carbono poroso produzido para as mais diferentes aplicações, principalmente pela sua excelente capacidade de adsorção de compostos orgânicos e inorgânicos. O biocarvão leva vantagem em relação a outros adsorventes, pois é considerado um adsorvente sustentável e econômico (JHA *et al.*, 2023). Além disso, a inclusão de propriedades magnéticas no biocarvão possibilitam uma separação eficiente do adsorvente da matriz em estudo. Desta forma, este capítulo visa descrever as principais características do uso de biocarvão para remoção de contaminantes emergentes em amostras ambientais.

## 2. CONTAMINANTES EMERGENTES (CEs)

O desenvolvimento de técnicas analíticas mais sensíveis revelou a presença de contaminantes emergentes (ECs, do inglês *Emerging contaminants*) em diferentes compartimentos ambientais, o que vem despertando o interesse para essa problemática (PURI; GANDHI; KUMAR, 2023).

Os ECs formam um grupo diversificado de compostos com composição química complexa, como produtos farmacêuticos e de cuidados pessoais, filtros UV, drogas ilícitas, pesticidas, entre outros (VELÉZ et al., 2019). Em suma, trata-se de contaminantes que estão presentes no ambiente em concentrações muito baixas, mas ainda assim são considerados nocivos à saúde de animais e seres humanos. São compostos que já foram utilizados por vários anos, mas não tínhamos conhecimento sobre efeitos adversos e novas substâncias que estão surgindo com o avanço tecnológico.

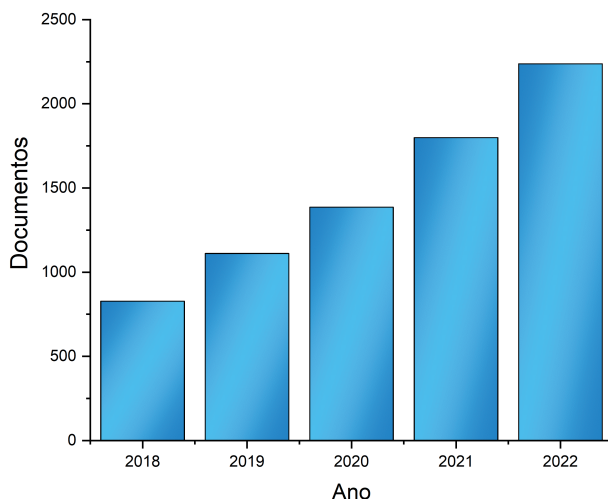
A presença de CEs no meio ambiente está relacionada ao desenvolvimento da indústria, urbanização desordenada, atividades de saúde, agricultura e transporte, onde incluem uma gama de substâncias produzidas pelo homem e que são consideradas indispensáveis para sociedade (VASILACHI *et al.*, 2021). Como são substâncias amplamente utilizadas pelos seres humanos, estas estão sendo introduzidas de forma contínua no ambiente aquático (LÓPEZ-ORTIZ *et al.*, 2018).

Foi realizada uma pesquisa na base de dados *Scopus* (Figuras 1-3), com o uso da palavras-chave “emerging contaminants” entre os anos de 2018-2022. O algoritmo

de busca utilizado foi: TITLE-ABS-KEY (Emerging contaminants) AND (LIMIT-TO (PUBYEAR,2022) OR LIMIT-TO (PUBYEAR,2021) OR LIMIT-TO (PUBYEAR,2020) OR LIMIT-TO (PUBYEAR,2019) OR LIMIT-TO (PUBYEAR,2018)).

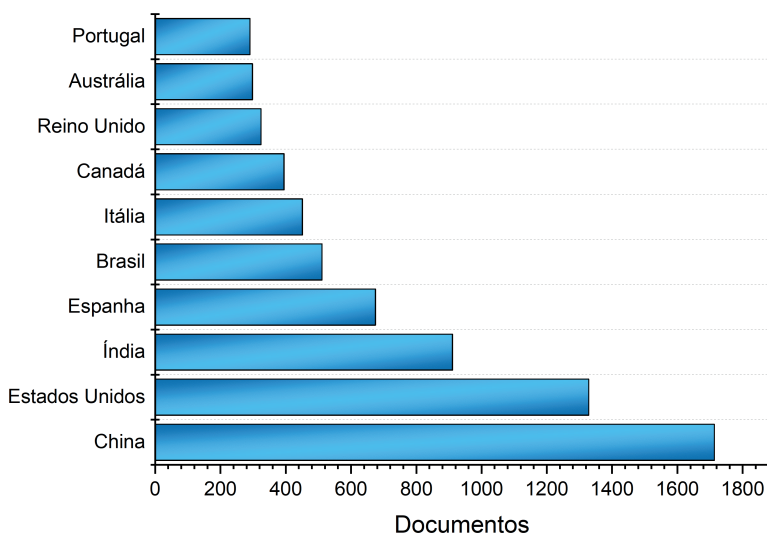
A busca revelou um total de 7361 resultados, onde verifica-se um aumento progressivo no número de publicações ao longo dos anos (Figura 1).

**Figura 1-** Número de publicações durante os últimos cinco anos (2018-2022). De acordo com pesquisa realizada na base de dados Scopus com o uso da palavra-chave “emerging contaminants”



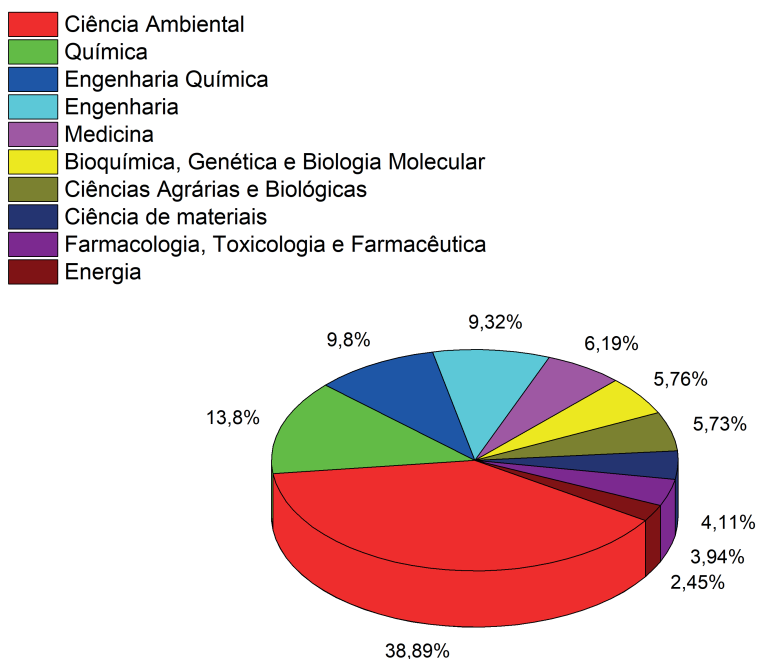
No *ranking* de países com maiores números de publicações estão a China com um total de 1713, Estados Unidos com 1328 e Índia com 911 publicações. O Brasil aparece na quinta posição no número de publicações, totalizando 511 (Figura 2).

**Figura 2-** *Ranking* de países como maiores números de publicações. De acordo com pesquisa realizada na base de dados Scopus com o uso da palavra-chave “emerging contaminants”.



A pesquisa demonstra, ainda, os principais países/territórios que mais publicam sobre a temática dos contaminantes emergentes (Figura 3), com destaque para Ciência Ambiental (38,89%), Química (13,8%) e Engenharia Química (9,8%).

**Figura 3-** Principais países/territórios que mais publicam sobre a temática dos contaminantes emergentes. De acordo com pesquisa realizada na base de dados Scopus com o uso da palavra-chave “emerging contaminants”.



Os dados representados na Figuras 1, 2 e 3 evidenciam a importância e preocupação de pesquisadores sobre a temática “contaminantes emergentes”. É importante ressaltar que a pesquisa filtrou resultados dos últimos quatro anos, levando-se em consideração a plataforma utilizada, ou seja, o número encontrado ainda é muito inferior a realidade de artigos já publicados. O que demonstra o quanto o assunto é atual e merece destaque para os pesquisadores e sociedade.

### 3. MÉTODOS PARA REMOÇÃO DE CONTAMINANTES EMERGENTES

Os principais métodos para remoção de CEs da água incluem o microbiano, eletroquímico, adsorção, processo de membrana e de oxidação química (CHENG *et al.*, 2021). A técnica de adsorção é considerada promissora para o tratamento de água, em virtude da sua natureza universal, operação simples e baixo custo, com capacidade de remoção de poluentes orgânicos de até 99,9% (ALI; ASIM; KHAN, 2012). O processo

de adsorção é um fenômeno de interação de superfície (ZBAIR; BENNICI, 2021), onde segundo Shahid et al., (2021) são utilizados adsorventes para adsorver determinados contaminantes (adsorvato) por meio de forças intermoleculares. O mecanismo de adsorção envolve interações  $\pi$ - $\pi$ , forças de Van der Waals, atração eletrostática e outras interfaces hidrofóbicas. Dentre as principais vantagens da adsorção temos o esquema operacional simplificado, baixo custo e ampla disponibilidade de adsorventes (SOPHIA A.; LIMA, 2018). É comum na literatura estudos relacionados a aplicação de diferentes adsorventes para remoção de contaminantes emergentes conforme destacado na Figura 4.

**Figura 4-** Categorias de adsorventes usados para remoção de contaminantes emergentes.



Fonte: Adaptado de Vasilachi et al., 2021

Portanto, diferentes métodos já foram otimizados para redução dos impactos causados pelos CEs, porém, na maioria dos casos, há a necessidade de uso de equipamentos sofisticados, reagentes de alto custo e técnicas laboriosas. Sendo assim, a busca por materiais inovadores, de baixo custo e ambientalmente amigáveis são os principais alvos de investigações dos pesquisadores mundialmente. Nesse contexto, o uso de biocarvão (do inglês *biochar*) é considerado uma alternativa viável para usos ambientais, devido a sua alta área superficial específica, alta capacidade de adsorção, capacidade de troca iônica e microporosidade (UDAY *et al.*, 2022).

#### 4. BIOCARVÃO

O biocarvão é um subproduto formado a partir de uma grande quantidade de matéria orgânica (biomassa), quando esta é aquecida em atmosfera limitada de oxigênio (SRIVATSAV *et al.*, 2020). O biocarvão pode ser preparado por diferentes técnicas, como o método hidrotérmico, gaseificação e pirólise (QIAN *et al.*, 2015), porém, a pirólise é considerada o processo mais utilizado (AMALINA *et al.*, 2022). Durante a pirólise a biomassa

é convertida em três produtos: bio-óleo, biogás e biocarvão (MATRAPAZI; ZABANIOTOU, 2020).

No processo de obtenção do biocarvão por pirólise, ocorre a decomposição da biomassa por influência do aumento da temperatura em ambientes com baixa concentração de oxigênio (MANYÀ; AZUARA; MANSO, 2018). Entre os tipos de pirólise, pirólise lenta e pirólise rápida, a pirólise lenta é amplamente aplicada pois favorece a produção eficiente do material (AL ARNI, 2018; KAN; STREZOV; EVANS, 2016; QIAN *et al.*, 2015), onde o biocarvão obtido é rico em átomos de carbono.

O biocarvão rico em carbono e apresenta uma excelente capacidade de adsorção, o que permite a remoção de contaminantes orgânicos e inorgânicos de águas residuais (AMBAYE *et al.*, 2021). Para Tan e colaboradores (2015), com relação as propriedades específicas do biocarvão, pode-se destacar sua estrutura porosa, grande área superficial específica, componentes minerais e grupos funcionais de superfície enriquecidos, tornando-o um adsorvente adequado para remoção de poluentes em soluções aquosas. Características como ser um material sustentável, de baixo custo e de fácil produção, tem dado grande visibilidade ao biocarvão (ELAIGWU *et al.*, 2014; QIAN *et al.*, 2015). Outro ponto crucial é que o biocarvão pode ser obtido a partir de diferentes fontes de biomassas, como resíduos agrícolas, resíduos florestais, esterco e resíduos provenientes de processos alimentícios (GUPTA *et al.*, 2022; SUTAR; PATIL; JADHAV, 2022). O biocarvão é também considerado uma alternativa para amenizar os problemas de emissão de gases do efeito estufa já que o processo de produção acontece em uma atmosfera limitada de oxigênio impedindo a formação de gás carbônico (CO<sub>2</sub>). Essas qualidades tem atraindo a atenção de pesquisadores para estudos na área de produção e aplicação em tratamentos ambientais (ENAIME *et al.*, 2020).

## 5. BIOCARVÃO MAGNÉTICO

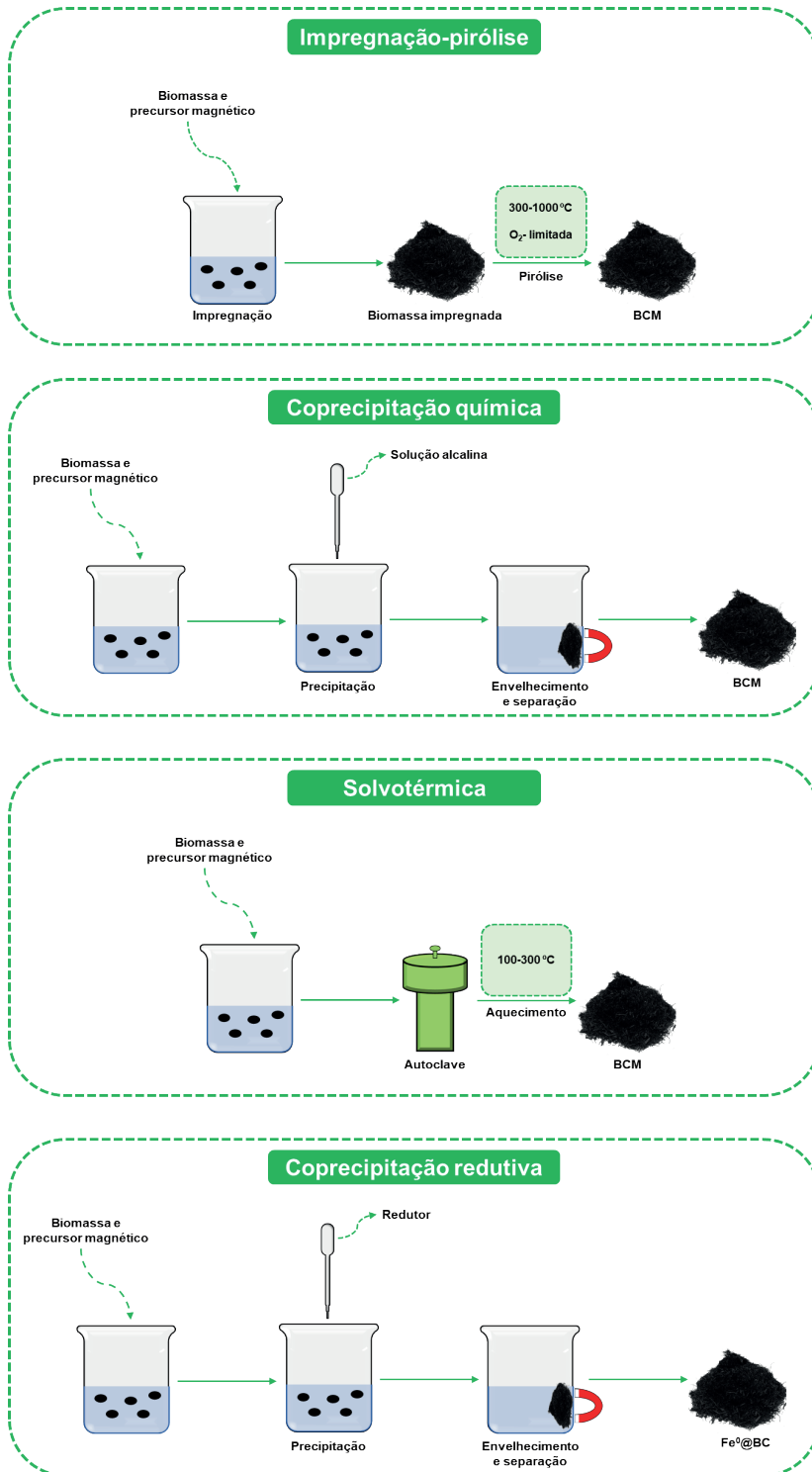
Apesar da eficiência de adsorção e propriedades especiais do biocarvão, problemas como o tamanho pequeno das partículas, capacidade de separação e reutilização do material após a adsorção dos CE's da água são problemas que precisam ser solucionados (LI *et al.*, 2020).

O biocarvão magnético (BCM) é um material composto de biocarvão carregado com partículas magnéticas, onde incorpora as propriedades do biocarvão e propriedades de separação magnética, logo o material é facilmente removido do meio aquoso (YI *et al.*, 2020). Segundo FENG e colaboradores (2021), três tipos de precursores magnéticos são utilizados para preparação do BCM: óxidos de ferro, sais de metais de transição e minérios de ferro naturais. Como o sal de metal de transição não é magnético por si só, este precisa de uma reação química de precipitação ou reação de redução térmica para transformá-los em uma substância magnética. Segundo os mesmos autores, atualmente, existem quatro

métodos mais utilizados para preparação do BCM: impregnação-pirólise, coprecipitação química, solvotérmica e coprecipitação redutora.

- Na impregnação-pirólise, a biomassa é impregnada na solução precursora magnética e, posteriormente, esta é colocada em ambiente sem ou limitado de oxigênio para tratamento térmico.
- Na coprecipitação química, o biocarvão é disperso na solução precursora magnética e, em seguida deixa-se cair uma solução alcalina na solução, onde ocorre uma precipitação magnética na superfície do biocarvão.
- No método solvotérmico, à mistura contendo o biocarvão e precursores magnéticos é colocada em uma autoclave a 100-300 °C. Normalmente são adicionados aos métodos solvotérmicos redutores, sais alcalinos e surfactantes.
- No método de coprecipitação redutora ocorre a adição de uma solução mista de sal de ferro e biocarvão, onde o  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Fe}^{2+}$  é reduzido a ferro de valência zero e depositado na superfície do biocarvão. A Figura 5 resume os métodos citados.

Figura 5- Diagrama esquemático dos principais métodos de preparo do biocarvão magnético



Fonte: Adaptado de Feng et al., 2021.



O uso de BCM para remediação ambiental é uma alternativa promissora, pois o preparo é simples e diversificado, como visto na Figura 5, além disso é rápido, econômico e ecologicamente correto, em virtude, principalmente, da separação eficiente do adsorvente da amostra aquosa.

## 6. Usos gerais do biocarvão e perspectivas

A busca por materiais para remoção eficientes de contaminantes emergentes em diferentes compartimentos ambientais é sem dúvida uma preocupação atual que merece destaque mundial, em decorrência principalmente dos efeitos nocivos que estes causam ao meio ambiente e seres humanos. Porém, atualmente, o material precisa apresentar características significativas que vão além da eficiência de remoção de determinados contaminantes, como métodos de preparo rápidos, de baixo custo e ambientalmente amigáveis. O biocarvão une todas essas características e, portanto, vem se tornando um material promissor para as mais diferentes finalidades.

Nos dias atuais, vários autores buscam ainda mais melhorias para o biocarvão, como aumento da área superficial específica e porosidade, com ativação química ou física, uso de biocarvão magnético, entre outros. Em todos os casos, é notória a preocupação de pesquisadores em proporcionar melhorias ao biocarvão e utilizá-lo em pesquisas relacionadas ao meio ambiente.

## REFERÊNCIAS

AL ARNI, S. Comparison of slow and fast pyrolysis for converting biomass into fuel. **Renewable Energy**, vol. 124, p. 197–201, 1 Aug. 2018. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2017.04.060>.

ALI, I.; ASIM, M.; KHAN, T. A. Low cost adsorbents for the removal of organic pollutants from wastewater. **Journal of Environmental Management**, vol. 113, p. 170–183, 30 Dec. 2012. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2012.08.028>.

AMALINA, F.; RAZAK, A. S. A.; KRISHNAN, S.; ZULARISAM, A. W.; NASRULLAH, M. A comprehensive assessment of the method for producing biochar, its characterization, stability, and potential applications in regenerative economic sustainability – A review. **Cleaner Materials**, vol. 3, 1 Mar. 2022. <https://doi.org/10.1016/j.clema.2022.100045>.

AMBAYE, T. G.; VACCARI, M.; VAN HULLEBUSCH, E. D.; AMRANE, A.; RTIMI, S. Mechanisms and adsorption capacities of biochar for the removal of organic and inorganic pollutants from industrial wastewater. **International Journal of Environmental Science and Technology**, vol. 18, no. 10, p. 3273–3294, 1 Oct. 2021. <https://doi.org/10.1007/s13762-020-03060-w>.

BO, L.; SHENGEN, Z.; CHANG, C.-C. Emerging Pollutants - Part II: Treatment. **Water Environment Research**, vol. 88, no. 10, p. 1876–1904, 3 Sep. 2016. <https://doi.org/10.2175/106143016x14696400495857>.

CHENG, N.; WANG, B.; WU, P.; LEE, X.; XING, Y.; CHEN, M.; GAO, B. Adsorption of emerging contaminants from water and wastewater by modified biochar: A review. **Environmental Pollution**, vol. 273, 15 Mar. 2021. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2021.116448>.

ELAIGWU, S. E.; ROCHER, V.; KYRIAKOU, G.; GREENWAY, G. M. Removal of Pb<sup>2+</sup> and Cd<sup>2+</sup> from aqueous solution using chars from pyrolysis and microwave-assisted hydrothermal carbonization of *Prosopis africana* shell. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, vol. 20, no. 5, p. 3467–3473, 25 Sep. 2014. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2013.12.036>.

ENAIME, G.; BAÇAOUI, A.; YAACOUBI, A.; LÜBKEN, M. Biochar for wastewater treatment-conversion technologies and applications. **Applied Sciences (Switzerland)**, vol. 10, no. 10, 1 May 2020. <https://doi.org/10.3390/app10103492>.

FENG, Z.; YUAN, R.; WANG, F.; CHEN, Z.; ZHOU, B.; CHEN, H. Preparation of magnetic biochar and its application in catalytic degradation of organic pollutants: A review. **Science of the Total Environment**, vol. 765, 15 Apr. 2021. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.142673>.

GUPTA, M.; SAVLA, N.; PANDIT, C.; PANDIT, S.; GUPTA, P. K.; PANT, M.; KHILARI, S.; KUMAR, Y.; AGARWAL, D.; NAIR, R. R.; THOMAS, D.; THAKUR, V. K. Use of biomass-derived biochar in wastewater treatment and power production: A promising solution for a sustainable environment. **Science of the Total Environment**, vol. 825, 15 Jun. 2022. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.153892>.

JHA, S.; GAUR, R.; SHAHABUDDIN, S.; TYAGI, I. Biochar as Sustainable Alternative and Green Adsorbent for the Remediation of Noxious Pollutants: A Comprehensive Review. **Toxics**, vol. 11, no. 2, 1 Feb. 2023. <https://doi.org/10.3390/toxics11020117>.

KAN, T.; STREZOV, V.; EVANS, T. J. Lignocellulosic biomass pyrolysis: A review of product properties and effects of pyrolysis parameters. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, vol. 57, p. 1126–1140, 1 May 2016. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.12.185>.

LI, X.; WANG, C.; ZHANG, J.; LIU, J.; LIU, B.; CHEN, G. Preparation and application of magnetic biochar in water treatment: A critical review. **Science of the Total Environment**, vol. 711, 1 Apr. 2020. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.134847>.

LÓPEZ-ORTIZ, C. M.; SENTANA-GADEA, I.; VARÓ-GALVAÑ, P. J.; MAESTRE-PÉREZ, S. E.; PRATS-RICO, D. Effect of magnetic ion exchange (MIEX®) on removal of emerging organic contaminants. **Chemosphere**, vol. 208, p. 433–440, 1 Oct. 2018. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.05.194>.

MANYÀ, J. J.; AZUARA, M.; MANSO, J. A. Biochar production through slow pyrolysis of different biomass materials: Seeking the best operating conditions. **Biomass and Bioenergy**, vol. 117, p. 115–123, 1 Oct. 2018. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2018.07.019>.

MATRAPAZI, V. K.; ZABANIOTOU, A. Experimental and feasibility study of spent coffee grounds upscaling via pyrolysis towards proposing an eco-social innovation circular economy solution. **Science of the Total Environment**, vol. 718, 20 May 2020. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.137316>.

NILSEN, E.; SMALLING, K. L.; AHRENS, L.; GROS, M.; MIGLIORANZA, K. S. B.; PICÓ, Y.; SCHOENFUSS, H. L. Critical review: Grand challenges in assessing the adverse effects of contaminants of emerging concern on aquatic food webs. **Environmental Toxicology and Chemistry**, vol. 38, no. 1, p. 46–60, 1 Jan. 2019. <https://doi.org/10.1002/etc.4290>.


PURI, M.; GANDHI, K.; KUMAR, M. S. Emerging environmental contaminants: A global perspective on policies and regulations. **Journal of Environmental Management**, vol. 332, 15 Apr. 2023. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2023.117344>.

- QIAN, K.; KUMAR, A.; ZHANG, H.; BELLMER, D.; HUHNKE, R. Recent advances in utilization of biochar. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, vol. 42, p. 1055–1064, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.10.074>.
- SHAHID, M. K.; KASHIF, A.; FUWAD, A.; CHOI, Y. Current advances in treatment technologies for removal of emerging contaminants from water – A critical review. **Coordination Chemistry Reviews**, vol. 442, 1 Sep. 2021. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2021.213993>.
- SOPHIA A., C.; LIMA, E. C. Removal of emerging contaminants from the environment by adsorption. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, vol. 150, p. 1–17, 15 Apr. 2018. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2017.12.026>.
- SRIVATSAV, P.; BHARGAV, B. S.; SHANMUGASUNDARAM, V.; ARUN, J.; GOPINATH, K. P.; BHATNAGAR, A. Biochar as an eco-friendly and economical adsorbent for the removal of colorants (Dyes) from aqueous environment: A review. **Water (Switzerland)**, vol. 12, no. 12, 1 Dec. 2020. <https://doi.org/10.3390/w12123561>.
- SUTAR, S.; PATIL, P.; JADHAV, J. Recent advances in biochar technology for textile dyes wastewater remediation: A review. **Environmental Research**, vol. 209, 1 Jun. 2022. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2022.112841>.
- TAN, X.; LIU, Y.; ZENG, G.; WANG, X.; HU, X.; GU, Y.; YANG, Z. Application of biochar for the removal of pollutants from aqueous solutions. **Chemosphere**, vol. 125, p. 70–85, 1 Apr. 2015. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.12.058>.
- TRAN, N. H.; REINHARD, M.; GIN, K. Y. H. Occurrence and fate of emerging contaminants in municipal wastewater treatment plants from different geographical regions-a review. **Water Research**, vol. 133, p. 182–207, 15 Apr. 2018. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.12.029>.
- UDAY, V.; HARIKRISHNAN, P. S.; DEOLI, K.; ZITOUNI, F.; MAHLKNECHT, J.; KUMAR, M. Current trends in production, morphology, and real-world environmental applications of biochar for the promotion of sustainability. **Bioresource Technology**, vol. 359, 1 Sep. 2022. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2022.127467>.
- VASILACHI, I. C.; ASIMINICESEI, D. M.; FERTU, D. I.; GAVRILESCU, M. Occurrence and fate of emerging pollutants in water environment and options for their removal. **Water (Switzerland)**, vol. 13, no. 2, 2 Jan. 2021. <https://doi.org/10.3390/w13020181>.
- VÉLEZ, V. P. P.; ESQUIVEL-HERNÁNDEZ, G.; CIPRIANI-AVILA, I.; MORA-ABRIL, E.; CISNEROS, J. F.; ALVARADO, A.; ABRIL-ULLOA, V. Emerging contaminants in trans-American waters. **Revista Ambiente & Água**, v. 14, 2019 <https://doi.org/10.4136/ambi-agua.2436>
- YI, Y.; HUANG, Z.; LU, B.; XIAN, J.; TSANG, E. P.; CHENG, W.; FANG, J.; FANG, Z. Magnetic biochar for environmental remediation: A review. **Bioresource Technology**, vol. 298, 1 Feb. 2020. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.122468>.
- ZBAIR, M.; BENNICI, S. Survey summary on salts hydrates and composites used in thermochemical sorption heat storage: A review. **Energies**, vol. 14, no. 11, 1 Jun. 2021. <https://doi.org/10.3390/en14113105>.


# PESQUISAS DA PÓS-GRADUAÇÃO: QUÍMICA EM FOCO

AMAZÔNIA LEGAL, BIODIVERSIDADE  
E DESENVOLVIMENTO SUSTENTÁVEL

 [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)

  
Doutorado  
em Química  
Associação IFMA-UFMA

  
PPGQ  
PROGRAMA DE  
PÓS-GRADUAÇÃO  
EM QUÍMICA


  
INSTITUTO FEDERAL DE  
EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA  
MARANHÃO  
Campus São Luís - Monte Castelo

  
Atena  
Editora  
Ano 2024

# PESQUISAS DA PÓS-GRADUAÇÃO: QUÍMICA EM FOCO

AMAZÔNIA LEGAL, BIODIVERSIDADE  
E DESENVOLVIMENTO SUSTENTÁVEL

 [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)



  
Ano 2024