

Cleiseano Emanuel da Silva Paniagua
(Organizador)

Química

qualidade, produtividade
e inovação tecnológica

Cleiseano Emanuel da Silva Paniagua
(Organizador)

Química

qualidade, produtividade
e inovação tecnológica

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

Diagramação: Ellen Addressa Kubisty
Correção: Yaidy Paola Martinez
Indexação: Amanda Kelly da Costa Veiga
Revisão: Os autores
Organizador: Cleiseano Emanuel da Silva Paniagua

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)	
Q6	Química: qualidade, produtividade e inovação tecnológica / Organizador Cleiseano Emanuel da Silva Paniagua. – Ponta Grossa - PR: Atena, 2024. Formato: PDF Requisitos de sistema: Adobe Acrobat Reader Modo de acesso: World Wide Web Inclui bibliografia ISBN 978-65-258-2729-2 DOI: https://doi.org/10.22533/at.ed.292241508 1. Química. I. Paniagua, Cleiseano Emanuel da Silva (Organizador). II. Título. CDD 540
Elaborado por Bibliotecária Janaina Ramos – CRB-8/9166	

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

DECLARAÇÃO DOS AUTORES

Os autores desta obra: 1. Atestam não possuir qualquer interesse comercial que constitua um conflito de interesses em relação ao artigo científico publicado; 2. Declaram que participaram ativamente da construção dos respectivos manuscritos, preferencialmente na: a) Concepção do estudo, e/ou aquisição de dados, e/ou análise e interpretação de dados; b) Elaboração do artigo ou revisão com vistas a tornar o material intelectualmente relevante; c) Aprovação final do manuscrito para submissão.; 3. Certificam que os artigos científicos publicados estão completamente isentos de dados e/ou resultados fraudulentos; 4. Confirmam a citação e a referência correta de todos os dados e de interpretações de dados de outras pesquisas; 5. Reconhecem terem informado todas as fontes de financiamento recebidas para a consecução da pesquisa; 6. Autorizam a edição da obra, que incluem os registros de ficha catalográfica, ISBN, DOI e demais indexadores, projeto visual e criação de capa, diagramação de miolo, assim como lançamento e divulgação da mesma conforme critérios da Atena Editora.

DECLARAÇÃO DA EDITORA

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

O e-book: “Química: qualidade, produtividade e inovação” é constituído por seis capítulos de livros, a saber: *i*) experimentação no ensino de química; *ii*) produção de nanopartículas de prata com atividade antimicrobiana; *iii*) obtenção de catalisadores atômicos a base de nitreto de carbono; *iv*) análise de crisina em *Passiflora caerulea* empregando o método *QuEChERS* e detecção por HPLC-DAD; *v*) quantificação de cobre em amostras de sedimentos utilizando a espectroscopia de absorção atômica e; *vi*) influência da adição do lodo biológico na atividade microbiana e em resíduos de pesticida no cultivo do tomate.

O primeiro capítulo investigou a utilização de uma oficina pedagógica intitulada “Fabricação de geleia para banho” como forma de contextualizar o processo de ensino-aprendizagem em química. Os autores concluíram que a experimentação científica facilitou o processo de contextualização de diferentes temas abordados em química, bem como o processo de ensino-aprendizagem na mesma ciência.

O capítulo 2 avaliou a síntese de nanopartículas de prata (AgNPs) utilizando fungos endofíticos da espécie *Penicillium spp.* a partir de um caldo fermentado contendo 1 mL de AgNO_3 (1mM), bem como sua atividade antimicrobiana. Os resultados apontaram que o processo de síntese de AgNPs, a partir de organismos biológicos são ecologicamente mais sustentáveis e oferecem bons resultados. O terceiro capítulo apresentou uma revisão da literatura em relação a utilização de nitreto de carbono grafítico ($\text{g-C}_3\text{N}_4$) como suportes para obtenção de catalisadores atômicos. Os autores concluíram que inúmeros trabalhos são reportados na literatura, que apontam que o $\text{g-C}_3\text{N}_4$ possui características que o tornam atrativo e com um enorme potencial de aplicação.

O capítulo 4 analisou a viabilidade de aplicação de um método *QuEChERS* e quantificação por meio de HPLC-DAD do flavonoide crisina encontrado no maracujá (*Passiflora caerulea*). Os resultados apontaram que o método apresenta simplicidade e eficácia, possuindo elevada viabilidade para aplicação. Os autores apontam uma grande lacuna a ser preenchida com estudos de outras partes do maracujá (folhas, verdes e maduras, polpa e casca verde e madura) do flavonoide em estudo. Além disso, a utilização do HPLC-DAD como instrumentação analítica aumenta ainda mais sua viabilidade, visto que se encontra presente em grande parte dos laboratórios que trabalham com cromatografia líquida.

O quinto capítulo investigou a concentração de cobre em amostras provenientes de sedimentos do canal de drenagem pluvial do município de Pelotas/RS utilizando a técnica de Espectroscopia de Absorção Atômica (EAA). Os resultados apontaram um limite de quantificação de 0,3 mg/kg e de detecção de 0,1 mg/kg o que evidencia a disposição inadequada de resíduos

sólidos provenientes de lixo doméstico, em especial os eletroeletrônicos. Por fim, o capítulo 6 avaliou a influência do uso de lodo biológico proveniente de uma ETE (indústria de arroz) na concentração residual do pesticida tebuconazol e na atividade microbiana do solo empregado no cultivo de tomate. Os pesquisadores concluíram que o uso do lodo aumenta a qualidade do solo e, conseqüentemente, a atividade microbiana, não sendo observado nenhuma mudança significativa na concentração residual do pesticida investigado.

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

Cleiseano Emanuel da Silva Paniagua

CAPÍTULO 1 1**GELEIA DE MARACUJÁ PARA BANHO: PROPOSTA DE AULA EXPERIMENTAL NO FORMATO DE OFICINA PEDAGÓGICA**

Marcelo Padilha Pinheiro de Mattos

Esther Saraiva Areas

Waldiney Cavalcante de Mello

Letícia Dutra Ferreira

Elizabeth Teixeira de Souza

 <https://doi.org/10.22533/at.ed.2922415081>**CAPÍTULO 2 13****ANTIMICROBIAL ACTIVITY OF SILVER NANOPARTICLES PRODUCED BY GREEN SYNTHESIS FROM ENDOPHYTIC FUNGI PENICILLIUM SPP**

Laisa Adriana de Paula Luizon

Larissa de Cássia Barbosa

Marcelo de Assis

Cristina Paiva de Sousa

 <https://doi.org/10.22533/at.ed.2922415082>**CAPÍTULO 3 19****NITRETO DE CARBONO GRAFÍTICO (G-C₃N₄) COMO EFICIENTES SUPORTES PARA OBTENÇÃO DE CATALISADORES ATÔMICOS**

Roberto de Oliveira Fernandes

Vinicius Gomes da Costa Madriaga

Ruan Stevan de Almeida Ribeiro

Thiago de Melo Lima

 <https://doi.org/10.22533/at.ed.2922415083>**CAPÍTULO 4 37****POSSIBILIDADES DE ANÁLISE DE CRISINA EM PASSIFLORA CAERULEA POR MÉTODO QUECHERS E HPLC-DAD**

Caroline Tuchtenhagen Rockembach

Carlos Borges Filho

Magali Kemmerich

Cristiano Ragagnin de Menezes

 <https://doi.org/10.22533/at.ed.2922415084>**CAPÍTULO 5 47****DETERMINAÇÃO DE NÍVEIS DE COBRE EM AMOSTRAS DE SEDIMENTOS DE CANAL DE DRENAGEM PLUVIAL-PELOTAS -RS POR ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA**


Michele Espinosa da Cunha

Ana Paula Stefanelo e Silva

Lucas Patrick Zillmer Santos

Pedro José Sanches Filho

 <https://doi.org/10.22533/at.ed.2922415085>

CAPÍTULO 6	56
USO DE LODO BIOLÓGICO NO CULTIVO DE TOMATE E SUA INFLUÊNCIA NA CONCENTRAÇÃO RESIDUAL DE TEBUCONAZOL E NA ATIVIDADE MICROBIANA	
Giani Mariza Britzius Barwald	
Daniel Ricardo Arsand	
Sabrina Manke Schwanz	
 https://doi.org/10.22533/at.ed.2922415086	
SOBRE O ORGANIZADOR	69
ÍNDICE REMISSIVO	70

GELEIA DE MARACUJÁ PARA BANHO: PROPOSTA DE AULA EXPERIMENTAL NO FORMATO DE OFICINA PEDAGÓGICA

Data de submissão: 31/05/2024

Data de aceite: 01/08/2024

Marcelo Padilha Pinheiro de Mattos

Universidade do Estado do Rio de Janeiro
Rio de Janeiro - RJ
<https://l1nq.com/bP8IU>

Esther Saraiva Areas

Universidade do Estado do Rio de Janeiro
Instituto de Aplicação Fernando Rodrigues da Silveira, Departamento de Ciências da Natureza
Rio de Janeiro - RJ
<https://encr.pw/mwCwQ>

Waldiney Cavalcante de Mello

Universidade do Estado do Rio de Janeiro
Instituto de Aplicação Fernando Rodrigues da Silveira, Departamento de Ciências da Natureza
Rio de Janeiro - RJ
<https://encr.pw/s4TxO>

Letícia Dutra Ferreira

Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Instituto de Aplicação Fernando Rodrigues da Silveira, Departamento de Ciências da Natureza
Rio de Janeiro - RJ
<https://l1nq.com/TgDao>

Elizabeth Teixeira de Souza

Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Instituto de Aplicação Fernando Rodrigues da Silveira, Departamento de Ciências da Natureza
Rio de Janeiro - RJ
<https://bitly.cc/uwD>

RESUMO: O Programa Internacional de Avaliação de Estudantes (PISA) é um estudo realizado a cada três anos e informa o desempenho dos estudantes na faixa dos 15 anos em leitura, matemática e ciências objetivando melhorar a qualidade da aprendizagem. Verificou-se em 2015, que menos de 1% dos estudantes brasileiros atingiu os níveis mais elevados da escala de proficiência em ciências. Já os exames realizados em 2019 e 2022, apontam que o Brasil obteve um resultado para a área de ciências abaixo da média mundial da OCDE. A experimentação surge como uma opção complementar no ensino de ciências para amenizar essa problemática, pois é um exemplo de metodologia ativa, que apresenta a Química como uma ciência experimental, necessitando dessa abordagem prática para melhor compreensão dos fenômenos. O trabalho propõe a fabricação de geleia para banho no formato de oficina pedagógica, com os ingredientes: goma xantana; glicerina; lauril, água, nipaguard, corante e essência de maracujá. É possível abordar, no Ensino Médio, temas como polaridade, soluções, saponificação, entre outros. Logo, a química é apresentada como um instrumento facilitador da vida em sociedade pois o aluno

saberá a função de cada ingrediente podendo ajustar as medidas para sua necessidade além de usar materiais de baixo custo e fácil acesso.

PALAVRAS-CHAVE: geleia para banho, experimentação, cosméticos, metodologias ativas.

ABSTRACT: The Program for International Student Assessment (PISA) is a study carried out every three years and reports on the performance of 15-year-old students in reading, mathematics and science with the aim of improving the quality of learning. In 2015, less than 1% of Brazilian students reached the highest levels of the science proficiency scale. The 2019 and 2022 exams show that Brazil's results in science are below the OECD world average. Experimentation has emerged as a complementary option in science teaching to alleviate this problem, as it is an example of active methodology, which presents chemistry as an experimental science, requiring this practical approach for a better understanding of phenomena. The work proposes the manufacture of bath jelly in the format of an educational workshop, using the following ingredients: Xanthan Gum; Glycerin; Lauryl and Water. It is possible to address topics such as polarity, solutions, saponification, among others, in high school. Chemistry is presented as an instrument that facilitates life in society because students will know the function of each ingredient and can adjust the measurements to their needs, as well as using low-cost materials that are easily accessible.

KEYWORDS: bath jelly, experimentation, cosmetics, active methodologies.

INTRODUÇÃO

O PISA é o Programme for International Student Assessment, ou seja, Programa Internacional de Avaliação de Estudantes e tem como objetivo estudar o desempenho dos estudantes de 15 anos de 38 países e outros países colaboradores ao redor do mundo em matemática, leitura e ciências, que fazem parte da Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Econômico (OCDE) (PORTO, 2024). Os resultados permitem que cada país estime os conhecimentos e as habilidades de seus estudantes, em comparação com os de outros países; aprenda com as políticas e práticas aplicadas em outros lugares; e formule suas políticas e programas educacionais visando à melhoria da qualidade e da equidade dos resultados de aprendizagem (BRASIL, 2020).

Este evento ocorre a cada 3 anos e desde 2000 já ocorreram 8 edições e o Brasil participou de todas elas. Constatou-se que em 2015, menos de 1% dos estudantes brasileiros atingiu os níveis mais elevados da escala de proficiência em ciências. A edição mais recente, de 2022, teve a participação de 690.000 estudantes de 81 países e no Brasil a prova foi realizada por 10.798 estudantes de 599 escolas. Tanto a edição de 2022 quanto a anterior de 2019, apontam que o Brasil obteve um resultado para a área de ciências abaixo da média mundial da OCDE (BRASIL, 2020).

Este resultado negativo apresentado pelos estudantes brasileiros em várias edições deste exame pode ser devido ao forte caráter tradicional do ensino de Química na educação básica, com poucas ou nenhum uso de metodologias ativas, como a experimentação (PORTO, 2024).

A análise dos dados do PISA só reforça a necessidade de novos rumos para a educação básica não só no ensino da química, mas de todas as disciplinas presentes no bloco de ciências da natureza.

A experimentação surge como uma opção complementar no ensino de ciências para amenizar essa problemática, pois é um tipo de metodologia ativa, que apresenta a química como uma ciência experimental. As referidas aulas facilitam a construção do conhecimento por meio da prática e valorizam a participação dos alunos, incentivando a reflexão e análise dos conceitos estudados, estimulando a curiosidade e despertando a criticidade.

Diante disso, a preocupação deste capítulo do presente livro desdobra-se em duas direções. Numa delas, oferece-se uma alternativa relacionada à produção de uma geleia para banho e, na outra, discute-se uma alternativa pedagógica para impulsionar sua popularização a partir do ensino da Química (ao mesmo tempo em que busca fortalecer esse ensino como instrumento de desenvolvimento da cidadania).

O trabalho divide-se em sete seções, além desta introdução. A próxima apresenta uma abordagem teórica sobre os geis. A segunda seção trata de aspectos da função de limpeza do sabão. A terceira discute como a experimentação é abordada na BNCC. A seção quarta indica os materiais e o método proposto para produção. A quinta seção resume os resultados, a sexta levanta algumas discussões e a sétima e última conclui o capítulo.

A QUÍMICA POR TRÁS DAS GELEIAS COSMÉTICAS

O gel é um sólido aparentemente, pois possui uma estrutura sólida tridimensional que envolve a fase líquida, juntamente com algum grau de elasticidade. É formado por uma dispersão coloidal, em que a fase dispersa apresenta-se no estado líquido, e o meio dispersante no estado sólido. Basicamente, os geis se comportam como sólido e líquido, dependendo do nível de cisalhamento (PADWAL, M. B., 2021).

A geleia alimentícia, que é um gel natural, participa da história humana desde as mais antigas civilizações, sendo utilizada para a preservação de alimentos e para fins medicinais. Apesar de não se ter registros exatos sobre onde surgiu a geleia, acredita-se que os primeiros a produzi-la foram os povos antigos do Oriente Médio, tendo relatos também de que havia receitas de sua produção na Roma e Grécia antigas, cozinhando-se frutas junto com mel e especiarias originárias da Índia (OLIVEIRA, L., 2018).

A produção de geleia se intensificou e popularizou com a descoberta do açúcar, pois as pessoas começaram a substituir o mel pelo açúcar, sendo o período das Cruzadas o marco histórico para tal popularização, pois nelas os soldados traziam esse novo ingrediente para o Ocidente. Entretanto, pelo fato do açúcar ser muito mais caro, as geleias passaram a ser privilégio apenas dos nobres e da realeza (FREYRE, G., 2007).

Os geis cosméticos e dermatológicos são dispersões semi-sólidas que se liquefazem ao contato com a pele, deixando uma camada fina não gordurosa, e são obtidos por mistura

de materiais naturais ou sintéticos na água ou mistura de solventes em um processo chamado de geleificação. Esse processo é utilizado não apenas para a formação de geis, mas também para melhorar a absorção de água, efeitos espessantes, fixação de partículas, e estabilizar emulsões e espumas (PEREIRA, J. F., 2019).

A geleia de banho proposta pelo presente trabalho pode ser produzida artesanalmente a partir de uma mistura de materiais, sendo eles: goma xantana; glicerina; lauril líquido; água; nipaguard; essência; corante. Sendo estes cinco primeiros reagentes essenciais e estes dois últimos para fins apenas decorativos.

A Goma Xantana é um biopolímero (polímero natural) produzido em processos fermentativos por micro-organismos do gênero *Xanthomonas* espécie *X. campestris*, sua estrutura consiste em uma cadeia principal de (1,4) β -D-glicose com estrutura muito parecida à da celulose, como mostra a figura 1 (SOBENE G. J., 2015). Este polissacarídeo hidrossolúvel é um aditivo alimentar utilizado em diversos produtos, principalmente como agente espessante, emulsificante e estabilizante. Na indústria cosmética, é muito utilizada para encorpar produtos como cremes, hidratantes e shampoo, servindo como agente espessante e mantendo a uniformidade do produto (PEREIRA, J. F., 2019).

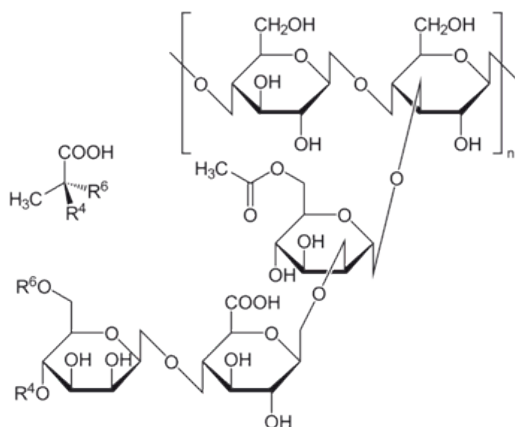


Figura 1 - Estrutura química da Goma Xantana.

Fonte: NUSSINOVITCH A.

A Glicerina (Figura 2a), ou Glicerol, é um composto orgânico líquido, incolor e viscoso, presente em praticamente todos os óleos e gorduras de origem animal e vegetal. A Glicerina está presente em diversos produtos cosméticos, pois ela possui propriedades, umectantes, lubrificantes e higroscópicas, então quando dissolvida em água e combinada a outros materiais, promove funções benéficas de hidratação e maciez em produtos para a pele ou cabelo (BEATRIZ, A., 2011).

O Lauril Éter Sulfato de Sódio (Figura 2b), o lauril líquido, é um tensoativo suave responsável por reduzir a tensão superficial da água, permitindo que ela interaja mais facilmente com outras substâncias (BARBOSA, A. B., 1995). Também é um agente de limpeza com um alto poder espumógeno (formação de espumas), sendo assim, muito utilizada em produtos higiênicos, tais como sabonetes, shampoo, creme de barbear, entre outros, possuindo alta função desengordurante e a propriedade de limpar a pele levando mais espuma aos produtos de banho. Este surfactante é uma substância química orgânica, podendo ser apresentado na forma líquida com a estrutura de Lauril Éter Sulfato de Sódio e pode ser encontrado na sua forma mais usual como um pó branco sólido com a estrutura de Lauril Sulfato de Sódio (Figura 2c) (FELIPE, L. O., 2017).

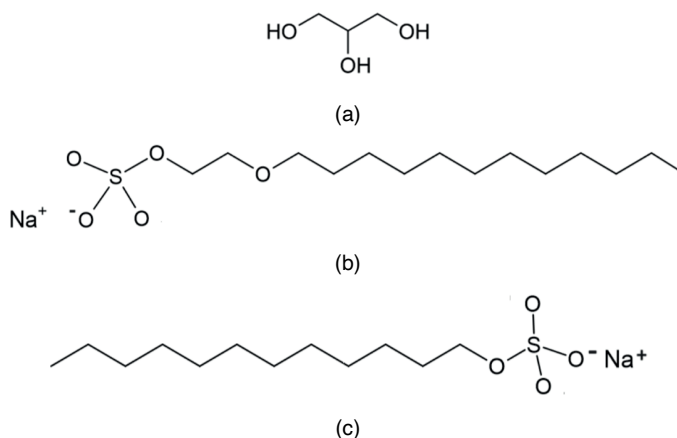


Figura 2 – Estrutura química da Glicerina (a), Lauril Éter Sulfato de Sódio (b) e Lauril Sulfato de Sódio (c). Elab: autora.

A água mineral terá a função de hidratar e dar maior volume a consistência da geleia, dissolvendo também a glicerina, permitindo-a desempenhar suas devidas funções. Quando o produto estiver sendo produzido com a adição de água, deve-se adicionar o conservante nipaguard à sua composição (LANINGAN, R. S., 2002). Ele caracteriza-se por ser um agente antimicrobiano, composto por propanodiol (Figura 3a), ácido benzoico (Figura 3b) e Sorbitan Caprylate (Figura 3c).

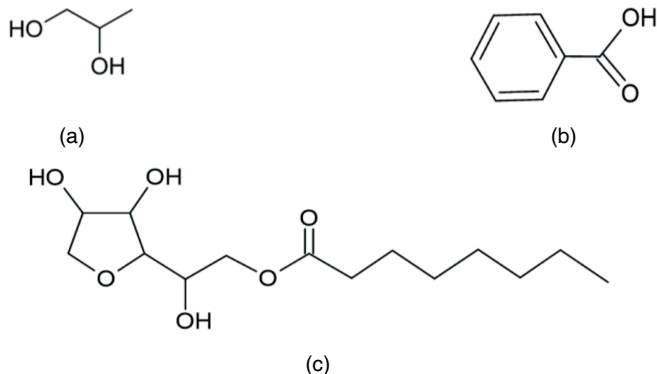


Figura 3 – Representação da estrutura química do propanodiol (a), ácido benzoico (b) e Sorbitan Caprylate (c). Elab: autora.

As essências são compostos orgânicos aromáticos presentes em flores, frutas, especiarias, entre outros, e são responsáveis por atribuir fragrância ao produto. Esses compostos aromáticos podem ser do tipo natural ou sintético, sendo extraídos em forma de óleos essenciais por meio de processos laboratoriais como, por exemplo, destilação por arraste à vapor. Os corantes, assim como as essências, podem ser naturais ou sintéticos, e possuem a finalidade apenas decorativa para os produtos, para dar uma cor mais apresentável ao produto.

O FUNCIONAMENTO DO SABÃO E SUA AÇÃO DE LIMPEZA

Atualmente, o uso de sabões para a limpeza é algo tão comum que as pessoas nem param para pensar sobre como exatamente ele funciona e o porquê ao combinar-se com a água eles têm essa capacidade de remover os diferentes tipos de sujeiras encontrados no dia a dia, e o porquê apenas o uso de água não é o bastante para a remoção de tais sujeiras. Isso ocorre pois algumas dessas sujeiras possuem natureza apolar, como, por exemplo, os óleos, enquanto a água possui natureza polar, não sendo capaz de interagir com essas substâncias apolares (BARBOSA, A. B., 1995).

O sabão é capaz de interagir com substâncias de ambas as naturezas, tanto polares quanto apolares, pois sua estrutura é dividida em uma parte apolar e outra polar. Dessa maneira, ocorre a formação de micelas, onde moléculas de gordura ficam encapsuladas por moléculas de sabão em um processo chamado de emulsificação, como mostra a figura 4. Os sabões são substâncias tensoativas, isto é, diminuem a tensão superficial formada entre dois líquidos. Desta forma, a água e as gorduras deixam de ter a capacidade de se manterem separadas, o que faz com que os sabões sejam instrumentos muito úteis para a limpeza em geral no cotidiano (BARBOSA, A. B., 1995).

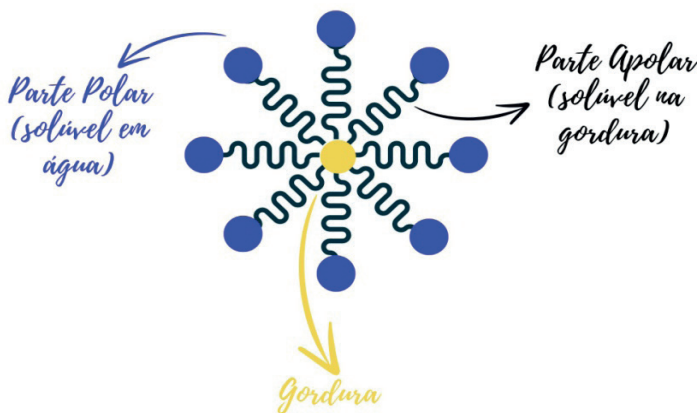
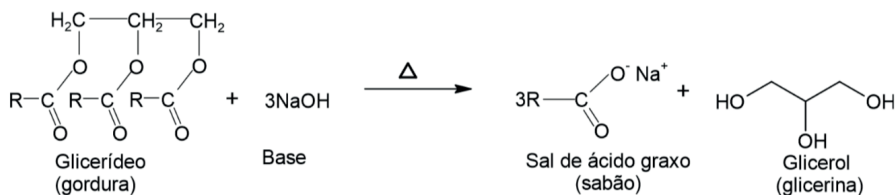
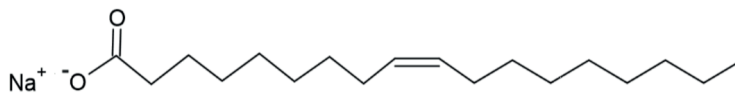


Figura 4 – Esquema representativo de uma micela. Elab: autora.

A reação de saponificação é aquela em que ocorre a formação de sabão, sendo caracterizada pela reação entre um éster e uma base forte, em meio aquoso (Figura 5a). Os produtos dessa reação consistem em um álcool e um sal orgânico, que é o sabão desejado. A representação da estrutura química de um sal orgânico que caracteriza o sabão, considerando a trioleína como principal componente do óleo de soja, é apresentada na Figura 5b. Em geral, a reação de saponificação é realizada utilizando-se ésteres obtidos a partir de ácidos graxos, pois esses ácidos possuem cadeias longas, que serão a parte apolar dos sabões obtidos ao final de todo o processo (BORGES, R., 2021).



(a)



(b)

Figura 5 – Esquema representativo de uma reação de saponificação (a) e de um sal orgânico orgânico (sabão) (b). Elab: autora.

A EXPERIMENTAÇÃO E A BNCC

As Ciências da Natureza possuem uma grande necessidade de se comprovar suas teorias, sendo estas testadas a partir de experimentos e a Química, dentre todas, é a Ciência mais experimental que existe. Portanto, torna-se essencial a utilização de laboratórios e realização de experimentos para promover o ensino de Química na educação básica, fazendo com que a Química deixe de ser um conteúdo tão abstrato e se torne mais “palatável” aos alunos, sendo a experimentação um instrumento incentivador para o aprendizado.

Na Base Nacional Comum Curricular (BNCC), que é um documento de caráter normativo e referência nacional para a formulação dos currículos dos sistemas e redes de ensino na Educação Básica, mostra-se importante a utilização de metodologias ativas no ensino, tal como a experimentação. Isso é evidente quando trata-se da organização dos currículos do Ensino Médio a partir da oferta de diferentes itinerários formativos levando-se em consideração os 4 eixos estruturantes definidos pela BNCC.

Os itinerários visam garantir a apropriação de métodos cognitivos e a utilização de metodologias que promovam o protagonismo juvenil. No ensino de Química, podemos relacionar o uso da experimentação aos seguintes eixos estruturantes organizados pelos itinerários formativos:

“I – investigação científica: supõe o aprofundamento de conceitos fundantes das ciências para a interpretação de ideias, fenômenos e processos para serem utilizados em procedimentos de investigação voltados ao enfrentamento de situações cotidianas e demandas locais e coletivas, e a proposição de intervenções que considerem o desenvolvimento local e a melhoria da qualidade de vida da comunidade;

II – processos criativos: supõem o uso e o aprofundamento do conhecimento científico na construção e criação de experimentos, modelos, protótipos para a criação de processos ou produtos que atendam a demandas para a resolução de problemas identificados na sociedade” (BRASIL, 2018, p.478).

A dimensão investigativa das Ciências da Natureza necessita ser ressaltada no Ensino Médio, acercando os estudantes dos procedimentos e instrumentos de investigação, por exemplo: detectar problemas, elaborar questões, verificar informações ou variáveis significativas, levantar e avaliar hipóteses, criar argumentos e explicações, escolher e usar instrumentos de medida, programar e fazer atividades experimentais e pesquisas de campo, relatar, julgar e informar conclusões e desenvolver ações de intervenção, com base na análise de dados e informações referentes às temáticas da área (BRASIL, 2018).

A abordagem investigativa também deve permitir o protagonismo dos estudantes na aprendizagem e na aplicação de processos, práticas e procedimentos, com base nos quais o conhecimento científico e tecnológico é construído. Nessa etapa da escolarização, ela deve ser desencadeada a partir de desafios e problemas abertos e contextualizados, para incentivar a curiosidade e a criatividade na elaboração de procedimentos e na procura por explicações de cunho teórico e/ou prático (BRASIL, 2018).

MATERIAIS E MÉTODO PROPOSTO

O presente trabalho propõe uma oficina com enfoque demonstrativo para ser realizada em algum evento escolar ou feira de Ciências. O foco da aplicação desta oficina seria para as turmas de ensino médio, pois nelas os alunos já têm contato com as aulas de química e apresentam alguns conceitos químicos assimilados. A tabela 1 enumera alguns tópicos da disciplina que são possíveis de abordar. É indicado aplicar o experimento em pequenos grupos, para facilitar a visualização e a explicação, obtendo assim um melhor controle da turma.

Ano de escolaridade	Tópicos
1º ano	Relações numéricas: Massa atômica e molecular, mol; Tipos de fórmulas químicas; Geometria molecular; Polaridade; Interações Intermoleculares.
2º ano	Funções Orgânicas; Soluções/Diluição; Unidades de concentração; Misturas; Classificação de Carbono e cadeia.
3º ano	Biomoléculas; Saponificação; Misturas.

Tabela 1: Sugestões de tópicos para serem abordados no Ensino Médio.

Ao dividir-se a turma em um pequeno grupo, enquanto o restante pode participar de alguma outra atividade da feira de Ciências, realiza-se uma contextualização introdutória com abordagem histórica e explicação sobre os ingredientes para a produção de geleia para banho, e, então, inicia-se o experimento utilizando os materiais necessários com suas respectivas quantidades: 2g de goma Xantana, 7 mL de glicerina, 17 mL de lauril líquido, 100 mL de água, 5 mL de nipaguard, 15 mL de essência e corante (o quanto necessário). Dependendo do número de alunos no grupo, realiza-se os ajustes proporcionais para as quantidades a serem utilizadas, tendo-se como base que esse roteiro rende cerca de 120 mL de produto final.

O procedimento experimental será: (1) Com o auxílio de uma balança, pesar cerca de 2g de goma Xantana e adicioná-la a um recipiente; (2) medir cerca de 7 mL de glicerina com um béquer ou proveta e em seguida adicioná-la ao mesmo recipiente com a goma Xantana; (3) misturar bem até se obter uma mistura bem homogênea; (4) Em seguida, medir cerca de 17 mL de lauril líquido e 100 mL de água; (5) inserir o lauril e a água ao recipiente com a mistura homogênea e misturá-los até engrossar; (6) adicionar 5 mL de nipaguard; (7) medir 15 mL da essência de maracujá e acrescentá-la ao recipiente; (8) e, por fim, acrescentar corante amarelo e sementes de maracujá secas o quanto for necessário para finalizar o produto (Figura 6).



Figura 6: Fotos do produto final.

Após feita a geleia, verter em frascos com tampa para que os alunos possam levar para casa. Em seguida, poderá ser realizado um questionário para que os alunos preencham, com perguntas do tipo: 1) O que é um gel? 2) Qual a função orgânica presente na glicerina? 3) A goma Xantana é que tipo de biomolécula? 4) Qual a função da água nesse processo? 5) O lauril é um tensoativo, o que isso quer dizer?

Vale ressaltar que a proposta de questionário acima pode ser ajustada à medida que o professor desejar abordar um tópico específico da química.

RESULTADOS

É esperado que a oficina proposta seja bem recebida pelos alunos e que eles se envolvam na atividade experimental e compreendam melhor como a química está presente no cotidiano e sua importância na sociedade, como cidadão crítico e consciente.

A expectativa é que os discentes apresentem interesse no assunto sobre cosméticos, demonstrem entusiasmo em produzir os cosméticos propostos na oficina. E também que o alunado observe com atenção o processo de experimentação e, por fim, evidenciem se assimilaram o conteúdo, o processo experimental demonstrado, e se conseguiram responder o questionário com facilidade.

O produto final foi confeccionado e testado pela equipe do projeto e o resultado foi satisfatório, apresentou um aspecto real de geleia de maracujá comestível, com a mesma consistência, cor e aroma, além de fornecer maciez a pele e produção de espuma ideal. Com isso, usando pouca quantidade de produto já é possível obter a ação de limpeza desejada para um banho. O produto também apresentou $\text{pH}=6$, que é um valor ideal, visto que o pH normal da pele é ácido, variando de 4 a 6, conhecido como manto ácido, que protege o corpo contra a proliferação de microorganismos (MELO T. G., 2020).

DISCUSSÃO

A experimentação gera um ambiente descontraído e investigativo e isso não apenas torna a aprendizagem mais atraente, mas também, prepara os alunos para se tornarem cidadãos críticos e engajados. Eles são capacitados a analisar problemas complexos, buscar soluções inovadoras e contribuir de maneira significativa para a sociedade, auxiliando assim, na realização da avaliação do PISA, podendo conduzir a resultados mais satisfatórios para o Brasil.

Quanto ao uso de oficinas pedagógicas, sabe-se que, em geral, abarcam uma temática relacionada ao dia a dia do alunado, além de tornar os conhecimentos químicos mais significativos e aplicáveis ao dia a dia das pessoas, desperta também o senso crítico e a capacidade de relacionar eventos, bem como a capacidade de discutir assuntos mesmo depois da realização das atividade.

É possível destacar também o incentivo ao trabalho em grupo, que tanto as oficinas quanto a experimentação trazem. Neste âmbito cada um atua na produção do item proposto, unindo forças, com isso, os educandos trabalham em colaboração, aprendendo uns com os outros, trocando o benefício de se ter diferentes habilidades trabalhando em prol do mesmo objetivo.

Por fim, é possível constatar que propostas metodológicas plurais podem contribuir de forma significativa nos processos de ensino e de aprendizagem, já que em uma sala de aula atendemos a um público diverso.

CONCLUSÕES

Vislumbra-se que os discentes possam perceber a utilidade da Química como uma ferramenta facilitadora, que ajuda a melhorar a vida em sociedade, reconhecendo-se que o laboratório proporciona um ambiente descontraído e investigativo de aprendizagem baseado no diálogo, indagação e discussão. Portanto, nessa abordagem de ensino a partir de experimentação e aulas práticas, o tema, cosméticos, se apresenta como um ótimo instrumento contextualizador no ensino de química.

É importante destacar que quando se produz artesanalmente um item pode-se ajustar a quantidade dos ingredientes, como o Lauril, que se usado em excesso, como nos sabonetes industriais (para gerar muita espuma), pode causar ressecamento da pele e futuras alergias indesejadas. Portanto, o incentivo ao resgate de atividades artesanais têm suma importância, não só para a saúde, mas também na preservação do meio ambiente.

E por fim, pode-se concluir que o uso de oficinas pedagógicas, pode ser uma ótima alternativa complementar ao ensino tradicional, pois são capazes de promover um ensino baseado na contextualização e no diálogo em sala de aula, conduzindo a uma aprendizagem significativa.

REFERÊNCIAS

- BARBOSA, A. B; DA SILVA, R. R. **Xampus**. Química Nova na Escola, n. 2, p. 3-6,1995.
- BEATRIZ, A., ARAÚJO, Y. J. K., LIMA, D. P. **Glicerol: um breve histórico e aplicação em sínteses estereosseletivas**. Química nova, n. 2, v. 34, p. 306-319, 2011.
- BORGES, R., COLOMBO, K., FAVERO, T., BORGES, J. H. **Uma visão multi e interdisciplinar a partir da prática de saponificação**. Química nova na escola, n. 3, v. 43, p. 305-314, 2021.
- BRASIL. Ministério da Educação. **Base Nacional Comum Curricular**. Brasília, 2018.
- BRASIL. Instituto Nacional de Estudos e Pesquisas Educacionais Anísio Teixeira. **Brasil no Pisa 2018 [recurso eletrônico]**. Brasília, 2020.
- FELIPE, L. O., DIAS, S. C. **Surfactantes sintéticos e biossurfactantes: vantagens e desvantagens**. Química Nova na Escola, n. 3, v. 39, p. 228-236, 2017.
- FREYRE, G. **Açúcar: uma sociologia do doce, com receitas de bolos e doces do nordeste do Brasil**, Editora Global, 5ª ed. p. 272, 2007.
- LANINGAN, R. S., YAMARIK, T. A. **Final Report on the Safety Assessment of Sorbitan Caprylate**. International journal of toxicology, v. 21, p. 93-112, 2002.
- MELO, T. G., RASVAILER, M. S. C., CARVALHO, V. O., **Bathing, make-up, and sunscreen: which products do children use?** Rev Paul Pediatr, v. 38, p. 1-6, 2020.
- NUSSINOVITCH A. **Hydrocolloid applications:gum technology in the food and other industries**. U.S.A: Blackie Academic & Professional; 1997.
- OLIVEIRA, E. N. A., FEITOSA, B. F., SOUZA, R. L. A. **Tecnologia e processamento de frutas: doces, geleias e compota**. Natal: IFRN, 2018.
- PADWAL, M. B., NATAN, B., MISHRA, D. P. **Gel propellants**. Progress in Energy and Combustion Science, v. 83, p. 1-143, 2021.
- PEREIRA, J. F. MARIM, B. M. MALI, S. **Desenvolvimento de filmes orodispersíveis biopoliméricos à base de amido, goma xantana e gelatina**. Iniciação científica cesumar, n. 1, v. 21, p. 61-70, 2019.
- PORTO, P. A. QUEIROZ, S. L. Pisa 2022: **Brasil segue no pelotão de trás**. Química nova na escola, São Paulo, n. 46, v. 1, p. 3-4, 2024.
- SOBENE, G. J., ALEGRE, R. M. **Produção de goma xantana por X. Campestris ATCC 13951 utilizando soro de queijo desproteinado**. Revista Íon, Bucaramanga/ Colombia, n. 28, v. 2, p. 69-77, 2015.

ANTIMICROBIAL ACTIVITY OF SILVER NANOPARTICLES PRODUCED BY GREEN SYNTHESIS FROM ENDOPHYTIC FUNGI *PENICILLIUM* SPP

Data de aceite: 01/08/2024

Laisa Adriana de Paula Luizon

Laboratory of Microbiology and Biomolecules, Department of Morphology and Pathology - UFSCar (São Carlos, SP, Brazil)

Larissa de Cássia Barbosa

Laboratory of Microbiology and Biomolecules, Department of Morphology and Pathology, Biotechnology Graduation Program - UFSCar (São Carlos, SP, Brazil)

Marcelo de Assis

Center for Development of Functional Materials, Chemistry Department - UFSCar (São Carlos, SP, Brazil)

Cristina Paiva de Sousa

Laboratory of Microbiology and Biomolecules, Department of Morphology and Pathology, Biotechnology Graduation Program - UFSCar (São Carlos, SP, Brazil)

ABSTRACT: The increase in bacterial resistance to antimicrobials has become a major problem for public health in recent decades. Endophytic fungi, that lives in mutualistic association with plants, are a rich

source of bioprospecting for such bioactive compounds. The objective of the present project was to synthesize silver nanoparticles through green synthesis, an ecologically sustainable approach that uses biological organisms as biofactories to the production of metallic nanoparticles. The utilization of metallic nanoparticles can be applied in the study of the control of resistance to traditional antimicrobials using inhibition as prevention of microbial diseases. The endophytic filamentous fungi *Penicillium* spp., isolated from *Polygala paniculata* a plant collected in Brazil, were used in the biosynthesis of silver nanoparticles. The synthesis of AgNPs were conducted utilizing the *Penicillium* spp. fermentation broth with 1 mL de AgNO_3 (1mM). To conduct the characterization of AgNPs the 1,5 mL of reactional solution was submitted to the UV-Vis (200 and 800 nm) in 72, 144 and 216 h incubation, and fermentation broth without AgNO_3 as control. Subsequently, the nanoparticles were submitted to evaluative assays to test their antimicrobial, effects. The nanoparticles presented inhibition of *Escherichia coli* and *Staphylococcus aureus*, with better results for the Gram negative bacterium. The results show that the green synthesis is a good method to produce metallic nanocomposites utilizing endophytic *Penicillium* spp.

KEYWORDS: *Penicillium* spp., endophytes, green synthesis, metallic nanoparticles, AgNO₃, microbial inhibition

EXPERIMENTAL

The use of polymers as metallic nanoparticles is an important and innovative tool, since the generated data can achieve better results when the subject is the study of the microbial resistance to traditional antimicrobials. This protocol can impact directly the resistance as a major public health concern, giving new highlight into the microbial diseases.

To proceed with the development of the endophyte, *Penicillium* spp. (isolated from *Polygala paniculata* Cruz et al., 2021) was submitted to the fermentation broth that was cultivated in BDA, in the absence of light at 28°C, during 10 days incubation (Fig. 1).

The synthesis of AgNPs, was done utilizing 100 mL of fermentation broth with 1 mL of AgNO₃, to final concentration of 1 mM. The silver ions were reduced as visualized by color reactional change. The characterization of AgNPs was made utilizing UV-Vis in CDMF, Chemistry Department. The reactional solution was submitted to double beam spectrophotometry, operating in 200 and 800 nm in 72, 144 and 216 h of incubation time. Fermentation broth without AgNO₃ was used as the negative control. The evaluation of AgNPs antimicrobial activity were made using the diffusion method in solid media. To do the characterization of AgNPs (CDMF/UFSCar) 1,5 mL of reactional solution was submitted to the UV-Vis (200 and 800 nm) in 72, 144 and 216 h incubation, and fermentation broth without AgNO₃ as control (Verassami et al., 2011).

To conduct the bioguided tests, we used the bacterial pathogens *Escherichia coli* and *Staphylococcus aureus* as Gram positive and negative, respectively. The bacterial padronization was made using spectrophotometer at 620 nm and an OD between 0,08 e 0,10.

RESULTS AND DISCUSSION

Figure 1 show the studied organism, *Penicillium* spp. In this picture, it can be seen the morphologic colony characteristic of the fungi. Table 1 shows the antimicrobial effect of AgNPs against *E. coli* and *S. aureus*, that were similar, but higher to *S. aureus* with the identified inhibition zones.



Figure 1. *Penicillium* spp. typical microbial morphology, growing in BDA plate dish.

Figures 2 and 3 shows the UV-vis spectre for the tested samples. AgNPs have unique optical properties due to superficial plasmon rressonance.

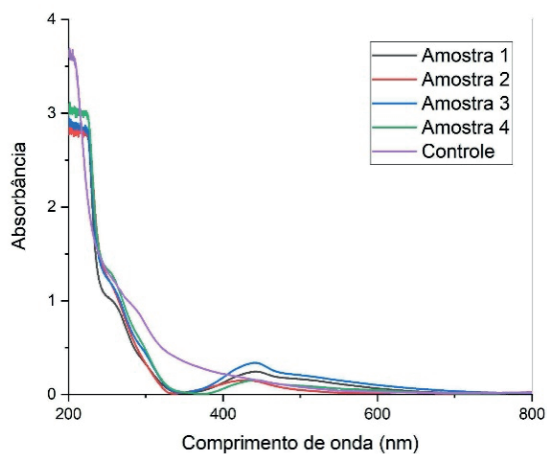


Figura 2. UV-vis spectre with pic near 450 nm in the reactiona solutions, indicating the presence of silver nanoparticles. Control solution showed one pic near 200 nm indicating the presence of reductor molecules in the broth fermentation.

Figure 3 shows the UV-vis spectre with results from sample 3 in different incubation times. It can be seen that was a considerable pic after 72 hours of incubation. However, after 144 hours, the pic presented a little growth indicating that the synthesis was approaching the end time.

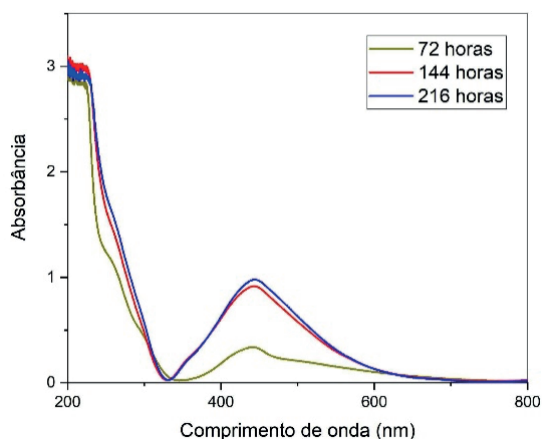


Figure 3. UV-vis spectre results from sample 2 in different incubation times.

Based on literature (Halkai et al., 2017), it is expected that the NPs synthesised from the *Penicillium* spp. fermentation broth presents morphology with 16-40 nm and spherical aspect.

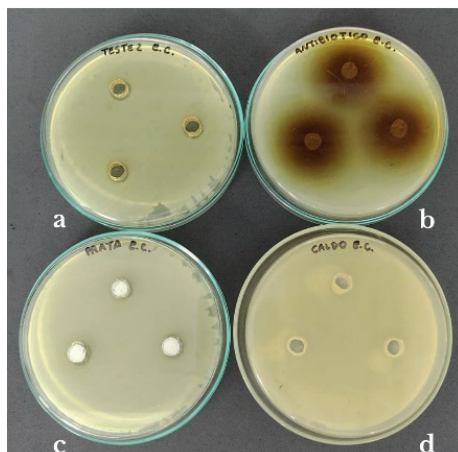
The results presented in Table 1 shows the presence of halos numbers and data is similar to work conducted by Jaidev and Narasimha (2010).

Samples	<i>E. coli</i>	<i>S. aureus</i>
AgNPs	1	2-4
AgNO3	1	1
Fermentation broth (- control)	-	-

Table 1. Nanoparticles inhibition zones (mm) synthesized by *Penicillium* spp. broth fermentation against *E. coli* and *S. aureus*.

In Figure 4 it is showed the inhibition halos against *Escherichia coli*. DA MOTA et al., (2018) worked with Gram negative bacteria and these authors results are similar to this presented here.

The Figure 4 shows the bioguided test with inhibition halos. Plates with *E. coli* in the a) AgNPs reactional solution, b) tetracilin, c) AgNO3 and d) fermentation broth.



Source: Authors

In the figure 5, the results show the evaluation of AgNPs with characteristic results. These data present some difference from Bogas et al., 2022.

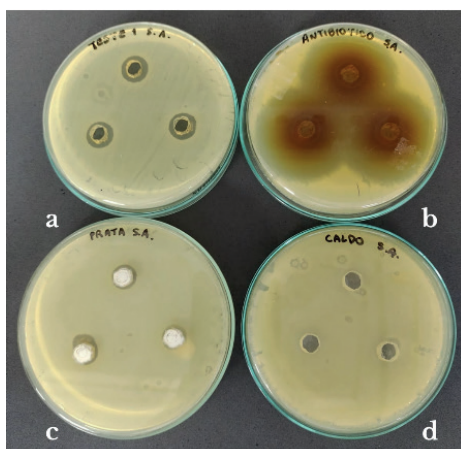


Figure 5. *S. aureus* plates with (a) AgNPs reactional solution (b) tetracyclin, (c) AgNO₃ solution and (d) fermentation broth.

Source: Authors

There was a small inhibition halo formation in the fermentation broth plate (a) and no halo in the tetracyclin (b). In the others tests the inhibition halo was present.

As can be seen in Figures 2 and 3, the plates with the AgNPs showed inhibition halos for both pathogens, with better results for *S. aureus*. On the other hand, the plates with AgNO₃ (1 mM) had a small inhibition halo and the plates with fermentation broth presented no halo, as expected.

CONCLUSION

The extracellular synthesis of AgNPs from *Penicillium* fermentation broth was done successfully.

The antimicrobial activity of nanoparticles presented activity against *E. coli* and *S. aureus*. The green synthesis can provide good results and an ecologically sustainable approach that uses biological organisms as biofactories in the production of metallic nanoparticles.

ACKNOWLEDGEMENTS

We thank FAPESP for grants numbers [2016/13423-5](#) and [2022/12836-5](#)

REFERENCES

- R. Veerasamy, et al. Journal of Saudi Chemical Society 2011, 15, 2, 113-120. <https://doi.org/10.1016/j.jscs.2010.06.004>
- K. Halkai, K. Rahul et al. Journal of Clinical and Diagnostic Research 2017 11. doi: 10.7860/JCDR/2017/29434.10681
- L. R; Jaidev, G. Narasimha. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces 2010, 81, 430-433. [10.1016/j.colsurfb.2010.07.033](https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2010.07.033)
- A. C. Bogas; S. H. Rodrigues; M. O. Gonçalves; M. Assis; E. Longo; Sousa. C.P. Frontiers in Nanotechnology, 2022, [10.3389/fnano.2022.823236](https://doi.org/10.3389/fnano.2022.823236).
- A. C. Bogas; F. P. N. Cruz; P. T. Lacava; C. P. Sousa. Endophytic fungi: an overview on biotechnological and agronomic potential. Brazilian Journal of Biology, v.84, p. e258557, 2024. doi: [10.1590/1519-6984.258557](https://doi.org/10.1590/1519-6984.258557)
- F. P. N. Cruz; A. F. Paula; C. T. Nogueira; P. H. M. Andrade; L. M. Borges; P. T. Lacava; I.L.B.C, Camargo; FF Anibal; C. P. Sousa. Discovery of a novel lineage *Burkholderia cepacia* ST 1870 endophytically isolated from medicinal *Polygala paniculata* shows potent in vitro antileishmanial and antimicrobial effects. International Journal of Microbiology. P 1-17, 2021. [10.1155/2021/6618559](https://doi.org/10.1155/2021/6618559).

NITRETO DE CARBONO GRAFÍTICO ($G-C_3N_4$) COMO EFICIENTES SUPORTES PARA OBTENÇÃO DE CATALISADORES ATÔMICOS

Data de aceite: 01/08/2024

Roberto de Oliveira Fernandes

Grupo de Catálise e Valorização da Biomassa, Departamento de Química Inorgânica, Universidade Federal Fluminense, Campus do Valonguinho, Niterói, RJ

Vinicius Gomes da Costa Madriaga

Grupo de Catálise e Valorização da Biomassa, Departamento de Química Inorgânica, Universidade Federal Fluminense, Campus do Valonguinho, Niterói, RJ

Ruan Stevan de Almeida Ribeiro

Grupo de Catálise e Valorização da Biomassa, Departamento de Química Inorgânica, Universidade Federal Fluminense, Campus do Valonguinho, Niterói, RJ

Thiago de Melo Lima

Grupo de Catálise e Valorização da Biomassa, Departamento de Química Inorgânica, Universidade Federal Fluminense, Campus do Valonguinho, Niterói, RJ

Dentro do contexto industrial para a produção de bens de consumo, a catálise se tornou uma ferramenta indispensável para a obtenção de diferentes produtos de forma mais rápida e eficiente. A maior parte dos processos industriais modernos utilizam-se de algum tipo de catalisador para se tornar viáveis economicamente, desde a indústria do petróleo até a indústria alimentícia e agropecuária. Entretanto, em termos científicos, muitos avanços relevantes ainda podem ser produzidos nessa área, o que traz destaque ao estudo e confecção de catalisadores mais eficientes e resistentes aos diferentes processos químicos, bem como, seus estudos aplicados a diferentes tipos de reação que possam viabilizar processos que ainda estão em fase inicial de estudo.

Uma das classificações mais comuns para catalisadores é referente a sua solubilidade no meio reacionais, dividindo-se em catalisadores homogêneos e heterogêneos. Os catalisadores homogêneos são aqueles em que o material se encontra totalmente dissolvido

no meio reacional; já na catálise heterogênea, há a formação de mais de uma fase, separando o catalisador do meio reacional, de forma que a reação ocorra na interface (IUPAC, 2012; RAHMAN et al., 2020). Os dois tipos de catalisadores apresentam papéis muito importantes em diferentes aplicações industriais, e cada uma delas apresentam vantagens e desvantagens que devem ser consideradas em suas utilizações (CUI et al., 2018; CHEN et al., 2018^(a)). Os catalisadores homogêneos geralmente são mais eficientes em comparação com os heterogêneos, além disso, esse tipo de sistema reacional permite um contato maior do catalisador com as moléculas do reagente (ZHANG et al., 2018^(c)). Por outro lado, os catalisadores heterogêneos usualmente são menos nocivos ao meio ambiente e seus processos de separação e reutilização são mais baratos e fáceis em relação aos catalisadores homogêneos, o que na prática, tornam a catálise heterogênea mais viável em um contexto industrial. (CHEN et al., 2018^(a); RAHMAN et al., 2020).

Os maiores requerimentos exigidos na produção dos catalisadores é que eles sejam eficientes, seletivos e, ambientalmente seguros (YAN et al., 2018). Além disso, há um grande interesse em catalisadores possam unir as vantagens dos catalisadores homogêneos e heterogêneos de forma simultânea, ou seja, que sejam muito eficientes e possam ter um uso industrial mais conveniente. Durante décadas, isso se demonstrou um desafio (ZHANG et al., 2018^(a); CHEN et al., 2018^(a)), no entanto, com o avanço da ciência de materiais e suas caracterizações, se tornou possível a obtenção de catalisadores com sítios ativos altamente dispersos e suportados em diferentes tipos de estruturas, maximizando o contato destes sítios com o meio reacional, consequentemente aumentando a performance do catalisador. (CHEN et al., 2018^(a); CUI et al., 2018).

CATALISADORES ATÔMICOS

A diminuição do tamanho dos sítios ativos (especialmente sítios de composição metálica) na superfície de catalisadores heterogêneos, em conjunto com a sua maior dispersão em suportes tem demonstrado resultados promissores em diversos casos e tem sido amplamente estudado (WANG et al., 2019). Um exemplo disto foi realizado por um trabalho publicado por Zhang et al. 2005 que no qual investigaram a atividade de catalisadores de ouro suportados em zircônia com diferentes concentrações e tamanhos de partícula de ouro para a hidrogenação seletiva de 1,3-butadieno (ZHANG et al., 2005; YANG et al., 2013). A Figura 1 apresenta a atividade específica da reação em função da concentração e do tamanho das partículas de ouro.

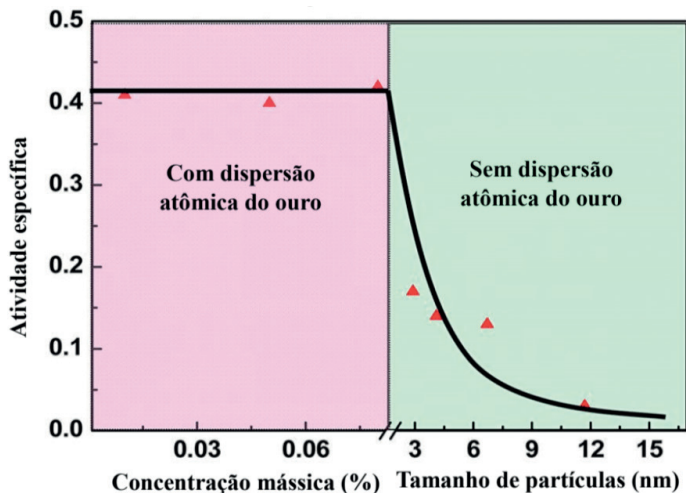


Figura 2: Atividade específica da hidrogenação seletiva de 1,3-butadieno em função da concentração mássica (lado rosa) e tamanho de partículas dos catalisadores (lado verde).

Fonte: Adaptado de YANG *et al.*, 2013.

Conforme se observa na Figura 1, baixas concentrações mássicas e pequenos tamanhos de partícula acarretam atividades maiores, especialmente quando as nanopartículas de ouro atingem dimensões atômicas. De acordo com os autores, isso pode ser atingido com controle dos parâmetros de síntese, em especial quando se utiliza concentrações mássicas inferiores a 0,2% (m/m). Além disso, é possível produzir catalisadores que sejam altamente dispersos mesmo variando as massas, controlando fatores como agitação, temperatura e propriedades do suporte. (ZHANG *et al.*, 2005; YANG *et al.*, 2013).

De acordo com a literatura, em 2011, Zhang e colaboradores utilizaram pela primeira vez o termo “*single-atom catalysts*”, traduzido para catalisadores atômicos, para se referir a uma nova classificação de catalisador que possui átomos isolados que atuam como sítios ativos dispersos sobre um suporte, sem formação de aglomerados. Neste caso, Zhang e colaboradores desenvolveram um catalisador atômico composto por átomos de platina ancorado à superfície de nanocristais de óxido de ferro (FeOx) com o objetivo de catalisar a oxidação de monóxido de carbono (QIAO *et al.*, 2011).

A terminologia *single-atom catalysts*, também conhecida pela sua sigla SACs, começou a ser adotada na literatura para se referir a este tipo de catalisador suportado, e então vários estudos de materiais semelhantes surgiram nessa área. O gráfico da Figura 2 apresenta o número de publicações de artigos com o uso do termo *single-atom catalysts*, de acordo com os dados da plataforma *Web of Science*, e os resultados apresentados mostram que o número de pesquisas relacionados a esta área vem crescendo enormemente nesses últimos anos.

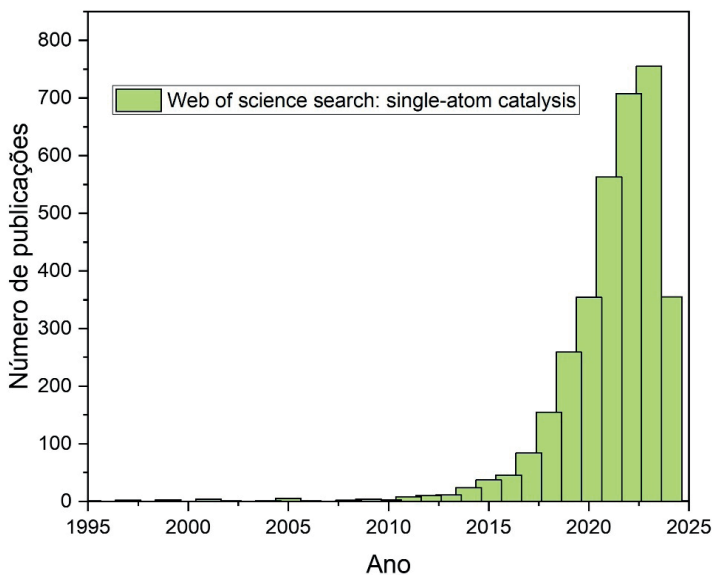


Figura 2: Número de publicações do termo “*single-atom catalysis*”.

Fonte: Web of Science

Vale ressaltar que Zhang e colaboradores não foram os primeiros a produzir SACs, outros pesquisadores já haviam sintetizado esse tipo de catalisador anteriormente. Temos como exemplos, uma pesquisa publicada em 1999 por Iwasawa e colaboradores que conseguiram depositar átomos de platina dispersos em MgO através de métodos de impregnação, com o objetivo de catalisar processos de combustão de propano (ASAKURA et al., 1999); e outra publicada em 2003, por Flytzani-Stephanopoulos e colaboradores que sintetizaram materiais feitos de CeO₂ com ouro e platina atômicamente dispersos para catalisar reações de deslocamento gás-água (FU et al., 2003). Apesar disso, é difícil estimar quando o primeiro catalisador atômico foi produzido, principalmente devido à instrumentação disponível na época para caracterizar tais catalisadores, e com isso, verificar se realmente se encontram dispersos atômicamente, além disso, a ausência de uma norma de classificação desses materiais também torna esse processo mais complicado. Contudo, é provável que as primeiras investigações e tentativas de produções de SACs devam ter começado nos anos 60 (BOUDART et al., 1969).

CARACTERÍSTICAS DOS CATALISADORES ATÔMICOS

Os catalisadores atômicos podem ser definidos, portanto, como catalisadores nos quais todas as espécies metálicas se apresentam em escala atômica, isoladas e estabilizadas por um suporte ou por uma liga com outro metal (ZHANG et al., 2018^(c)). Estes catalisadores conseguem comportar simultaneamente diversas vantagens dos catalisadores homogêneos e heterogêneos, uma vez que o tamanho atômico de partícula propicia um contato máximo entre reagentes e sítios ativos. Eles possuem boa estabilidade térmica e fácil reutilização, como um catalisador heterogêneo, e apresentam alta eficiência e dispersão, podendo ser quase tão uniformes quanto um catalisador homogêneo (ZHANG et al., 2018^(c); TAO et al., 2019). Diversos autores interpretam que os conceitos de catálise atômica servem como uma ponte para conectar a catálise heterógena com a homogênea (ZHANG et al., 2018^(a); CUI et al., 2018; CHEN et al., 2020; CHENG et al., 2019; SU et al., 2019; WANG et al., 2019). A Tabela 1 apresenta uma comparação da catálise homogênea, heterogênea e as vantagens da atômica.

Catálise homogênea		Catálise atômica		Catálise heterogênea
Alta exposição de sítios ativos	→	Alta exposição de sítios ativos		Baixa exposição de sítios ativos
Sítios uniformes	→	Sítios uniformes		Sítios ativos não uniformes
Baixa estabilidade		Boa estabilidade	←	Boa estabilidade
Difícil recuperação		Fácil recuperação	←	Fácil recuperação

Tabela 1: Comparação da catálise homogênea, heterogênea e atômica.

Por apresentarem sítios atômicos bem definidos, estes catalisadores servem como sistemas de modelos ideais para realizar estudos computacionais, para assim obter uma ideia em nível atômico dos sítios ativos e dos mecanismos de reação catalítica correspondentes. As análises teóricas obtidas com base em estudos computacionais utilizam como base os conceitos da Teoria do Funcional da Densidade (também conhecido pelo seu termo em inglês, *Density Functional Theory*), que no qual podem fornecer orientações fundamentais e previsões razoáveis do desempenho desses materiais em diferentes condições (LI et al., 2020).

A escala atômica dos sítios ativos pode apresentar características que um agrupamento nanoparticulado não apresentaria, como por exemplo, uma interação mais forte entre o metal e o suporte, o que evita que esses sítios se agreguem, uma maior eficiência na coordenação de moléculas do reagente nestes sítios, bem como um caminho reacional de menor energia no processo reacional em si. (ZHANG et al., 2018) A Figura 3 apresenta, de forma ilustrativa, as mudanças nos níveis de energia eletrônica em função do arranjo dos átomos. As configurações de coordenação e a maior definição dos orbitais, que agora são orbitais atômicos, são um dos principais fatores que possibilitam de forma mais eficaz a realização das análises computacionais teóricas (LI et al., 2020).

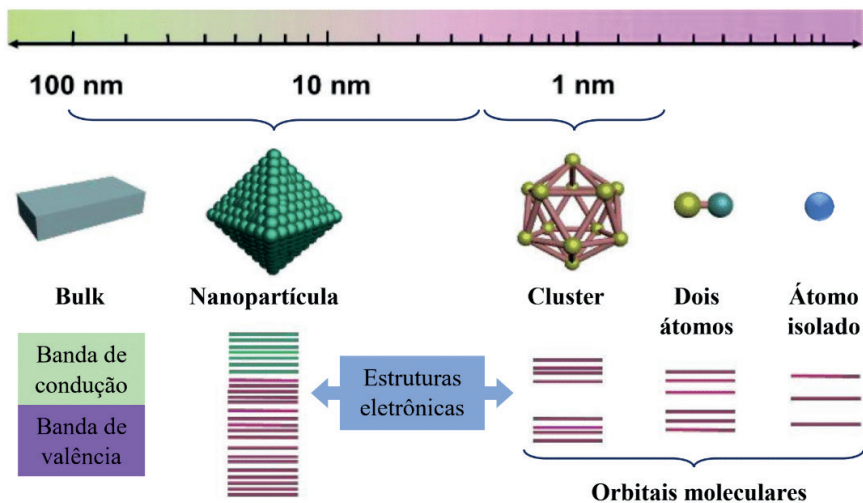


Figura 3 Mudanças no nível de energia eletrônica em função do arranjo dos átomos

Fonte: Adaptado de HOU et al., 2020

PRODUÇÃO DE CATALISADORES ATÔMICOS

Os principais componentes utilizados para a síntese dos catalisadores atômicos são: o precursor metálico, sendo este podendo ser um sal metálico ou um complexo organometálico; e o suporte que no qual irá acoplar as espécies metálicas. A partir dos componentes, são aplicados diversos tipos de técnicas que possam introduzir os componentes metálicos dispersos atômicamente dentro do suporte, sendo um destes, por via química úmida. Este método é um dos mais utilizados para a produção de catalisadores atômicos, por ser considerado, principalmente, um método de fácil operação, de baixo custo e com possibilidade de ser aplicado em larga escala (CHEN et al., 2018; KAISER et al., 2020; SUN et al., 2020). Este tipo de rota, na maioria dos casos, consiste nas seguintes etapas:

- I. As espécies metálicas são introduzidas nos suportes na presença de um solvente, por diversos tipos de interações, como por exemplo: impregnação, adsorção e deposição-precipitação. Este tipo de método é ajustado através da manipulação da temperatura, pH do meio e pela escolha do solvente (KAISER et al., 2020; SUN et al., 2020);
- II. O material passa por um processo de secagem (SUN et al., 2020);
- III. Por fim, é aplicado um pós-tratamento, que representa uma etapa de ativação do catalisador. Esta etapa pode envolver processos de redução, oxidação e /ou ativação térmica e tem a finalidade de remover os ligantes dos sítios metálicos e produzir os sítios ativos de maneira estável (KAISER et al., 2020).

A Figura 4 ilustra as etapas descritas para formação de um catalisador atômico via rota química úmida utilizando um suporte com características do $g-C_3N_4$. Um dos principais requerimentos e desafios para a produção de catalisadores atômicos é garantir a dispersão atômica dos metais nos suportes, sem que haja uma aglomeração. Esse fenômeno de aglomeração ocorre devido a energia livre da superfície dos metais que aumentam conforme se diminui a escala das partículas. Para que isso aconteça, é necessário que as interações entre os metais e o suporte sejam fortes o suficiente para evitar que os átomos do metal interajam entre si, mas sem comprometer a atividade do catalisador (YANG et al., 2013; CHEN et al., 2017; CHENG et al., 2019). Ademais, é importante que o suporte tenha uma alta área específica de superfície que possa comportar, de forma estável, os átomos metálicos (LIANG et al., 2015). A Figura 5 ilustra a relação ideal entre uma espécie metálica com o suporte:

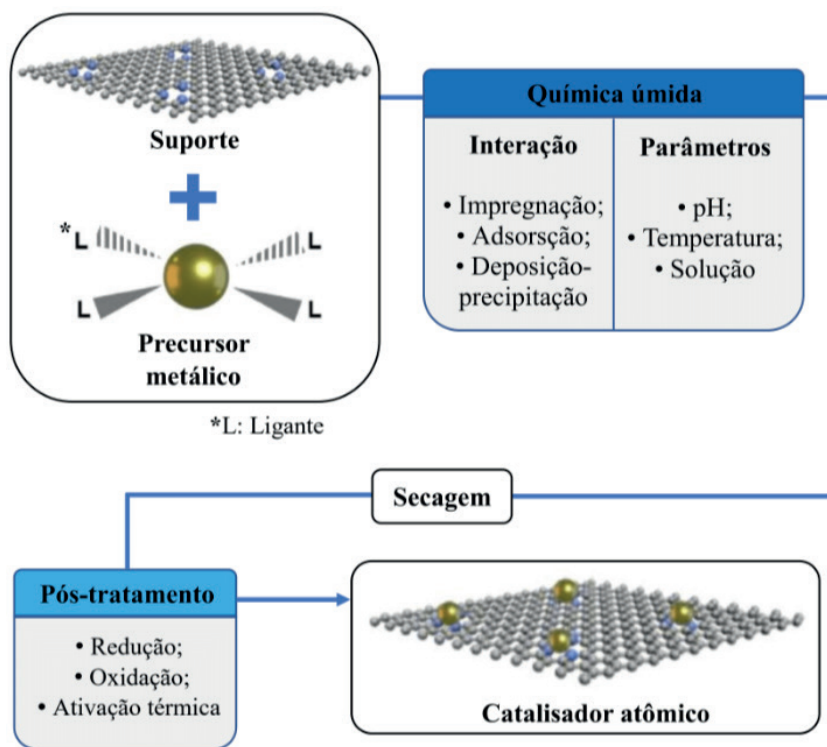


Figura 4: Principais etapas de produção de catalisadores atômicos via química-úmida.

Fonte: KAISER et al., 2020; SUN et al., 2020

A obtenção de um catalisador atômico estável depende da escolha do suporte e a sua respectiva interação com os átomos isolados. Existem diferentes tipos de estratégias para fortalecer a interação entre esses dois componentes, e dependendo do tipo de estrutura do suporte e o as propriedades dos sítios metálicos envolvidos, cada um desses métodos pode apresentar um resultado mais adequado para o catalisador em questão. Em geral, os métodos são divididos em três princípios: a dopagem do suporte, a inserção de defeitos na estrutura do material ou o confinamento espacial dos sítios ativos (KAISE et al., 2020).

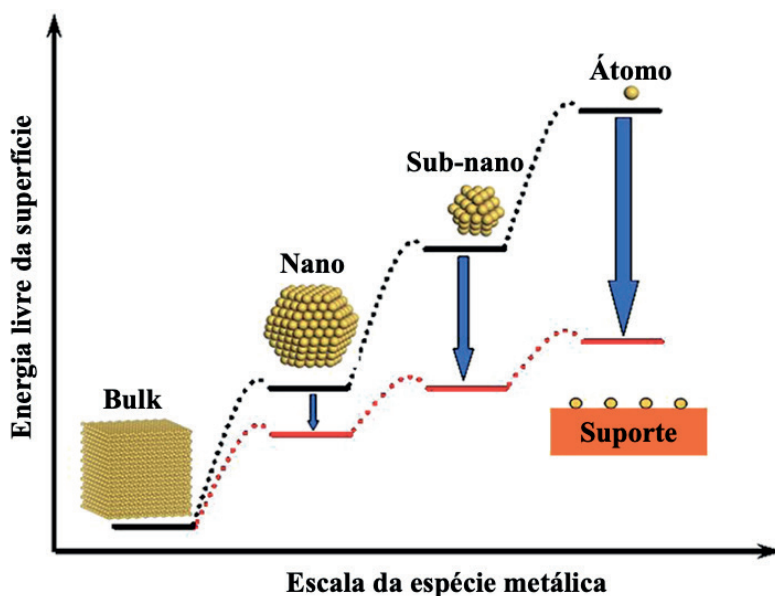


Figura 5: Relação entre a escala de uma espécie metálica e a sua energia livre específica, com e sem a presença do suporte.

Fonte: Adaptado de YANG et al., 2013.

I. Dopagem:

Neste método há a substituição de parte dos átomos da estrutura isomórfica ou dos defeitos intersticiais do suporte por heteroátomos que irão atuar na estabilização através da interação com o sítio ativo (KAISE et al., 2020). Os heteroátomos mais utilizados são o oxigênio, nitrogênio e enxofre, eles são usualmente introduzidos em estruturas de carbono, como grafeno ou nitretos de carbono. Esses heteroátomos são selecionados devido a presença de pares de elétrons livres da estrutura ligante com os carbonos, que no qual permitem, por intermédio deles, a possibilidade de coordenação ligante direta com os metais que atuarão como sítios catalíticos, estabilizando-os. (KAISE et al., 2020; ZHANG et al., 2020).

II. Inserção de defeitos estruturais:

Uma outra estratégia de produção estável de catalisadores atômicos é a formação controlada de defeitos nos suportes, essa é uma forma eficaz de impedir a migração dos átomos metálicos nos suportes, evitando agregação. A existência dos defeitos pode alterar a estrutura eletrônica ao redor desta região e o ambiente de coordenação do suporte, no qual acarretam a aparição de estruturas não preenchidas (também chamadas de “buracos”) e sítios de coordenação não saturados. Esses defeitos vão ser úteis para haver a captura dos compostos precursores dos metais e, por fim, ancorar os átomos metálicos durante o pós-tratamento, já que possuem o ambiente eletronicamente e fisicamente propício (CHEN et al., 2018). A remoção de cátions metálicos, oxigênio, enxofre e carbono da estrutura do suporte produzem defeitos e são as aplicações mais comuns que utilizam esta técnica para comportar os sítios atômicos (LIU et al., 2020).

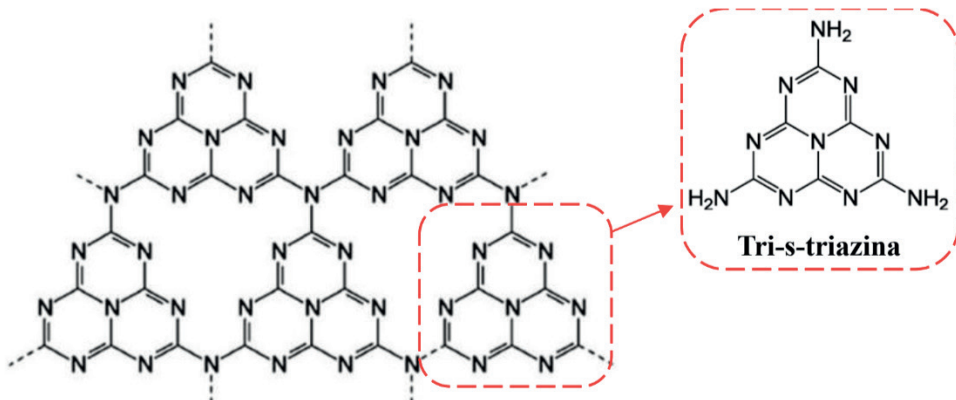
III. Confinamento espacial:

O encapsulamento espacial de átomos metálicos dentro da estrutura de um suporte pode ajudar a evitar a agregação destes por meio de uma separação física (ZHANG et al., 2020). Para a aplicação deste tipo de técnica, são utilizados suportes com microporos distribuídos de forma uniforme e com cavidades de tamanhos adequados para aprisionar e isolar as espécies metálicas em escala atômica (LIU et al., 2020). Os materiais porosos podem ser zeólitas, MOFs, estruturas orgânicas covalentes e nitretos de carbono grafíticos (KAISE et al., 2020). a inserção dos sítios de forma uniforme e atômica distribuída através de um *template* na estrutura porosa do suporte, e uma posterior remoção desse ligante com a calcinação do material. Em alguns casos, é comum a síntese do supor no entorno desse precursor metálico, de forma a aprisioná-lo de maneira mais uniforme. (CHEN et al., 2018; LIU et al., 2020).

NITRETO DE CARBONO GRAFÍTICO COMO SUPORTE PARA SACS

O nitreto de carbono grafítico ($g-C_3N_4$) é um material que, em recentes pesquisas, vem sendo utilizado na produção de catalisadores atômicos. Ele é um composto com baixa toxicidade, livre de metais e estável em ar atmosférico. Além disso, o nitreto de carbono apresenta diversas formas alotrópicas, sendo as principais o $\alpha-C_3N_4$, $\beta-C_3N_4$, cúbico- C_3N_4 , pseudocúbico- C_3N_4 e $g-C_3N_4$; entretanto, a forma mais estável em condições ambiente é o nitreto grafítico (XU et al., 2015; SIDDIQUEE et al., 2020).

O arranjo estrutural do $g-C_3N_4$ se assemelha ao grafite em termos estruturais, sendo constituído de carbono e nitrogênio, composto por unidades básicas e repetitivas de tris-s-triazina. (XU et al., 2015). O $g-C_3N_4$ é composto por camadas de polímeros bidimensionais adjacentes que interagem entre si por forças de Van der Waals, enquanto os átomos de carbono e nitrogênio dispostos nos planos são hibridizados com ligações do tipo sp^2 , formando um sistema conjugado π altamente deslocalizado (FU et al., 2020). A Figura 6 apresenta a estrutura molecular do nitreto de carbono grafítico e a sua unidade básica.



Nitreto de carbono grafítico

Figura 6: Estrutura molecular do nitreto de carbono grafítico e a sua unidade básica.

Além disso, o $g\text{-C}_3\text{N}_4$ possui propriedades de um semiconductor orgânico livre de metais. Este polímero apresenta banda de absorção de energia dentro da região da luz visível, com valor de *band gap* em torno de 2,7 eV, cujas bandas de valência e de condução se encontram em -1,1 eV e +1,6 eV, respectivamente. Este tipo de característica permite aplicabilidade para as áreas de fotocatalise, como a elaboração de células solares e da produção de hidrogênio a partir de reação do tipo *water splitting*, por exemplo (WANG et al., 2009; AI et al., 2015; LI et al., 2016; RIBEIRO et al., 2020).

O primeiro relato científico de síntese de nitreto de carbono (C_3N_4), de acordo com a literatura, data em 1834, pelos pesquisadores Berzelius e Liebig, que os quais produziram um polímero linear à base de tri-s-triazina e o nomearam como “Melon”. (PANDIKUMAR; RAMESHKUMAR, 2020; SIDDIQUEE, 2020). Franklin, em 1922, descobriu a composição química do “Melon” e que o nitreto carbônico do tipo $(\text{C}_3\text{N}_4)_n$ poderia ser o produto final da polimerização do “Melon” após processos de aquecimento (ONG et al., 2016; RIDHWAN et al., 2019; PANDIKUMAR; RAMESHKUMAR, 2020). Em 1937, Pauling e Sturdivant, através de estudos de difração de raios-X, mostraram que as unidades coplanares tri-s-triazina eram unidades estruturais elementares de todos os derivados poliméricos (LIAO et al., 2019). Em 1940, Redemann e Lucas descobriram que o composto “Melon” pode apresentar uma estrutura de grafite estável (RIDHWAN et al., 2019).

Ademais, tem sido constatado em recentes pesquisas a aplicabilidade do nitreto de carbono grafítico em diversas áreas da catálise. Em 2006, foi descoberta pela primeira vez a sua aplicação como catalisador heterogêneo adequado para reações de Friedel-Crafts (FREDERIC et al., 2006). Enquanto, em 2009, foi demonstrado o seu desempenho como fotocatalisador livre de metal para a produção de H_2 a partir de água, com auxílio da luz visível (WANG et al., 2009). Em 2016, Li e colaboradores aplicaram este material para a produção de catalisadores atômicos, nessa pesquisa foi dispersado platina em escala

atômica na matriz polimérica do g-C₃N₄, que no qual, também foi utilizado para a produção fotocatalítica de H₂ a partir de água, sob luz visível (LI et al., 2016). A Figura 7 apresenta um resumo, em forma de linha temporal, sobre o histórico de descobertas relacionadas ao composto.

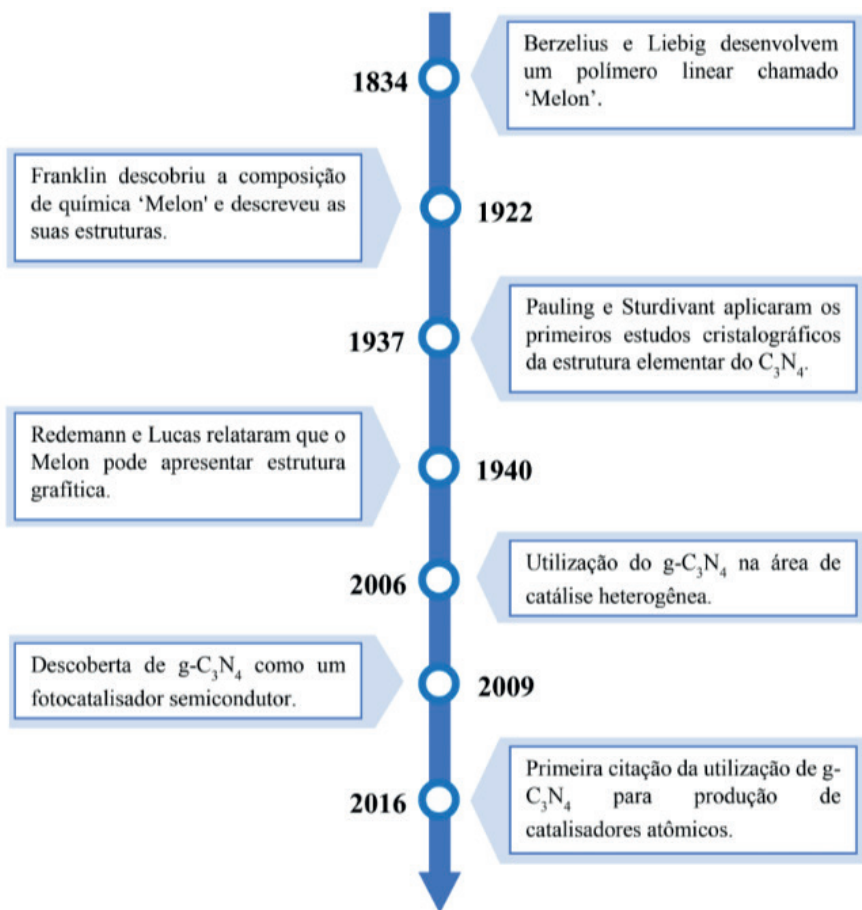


Figura 7: Linha do tempo das descobertas sobre g-C₃N₄.

A Figura 8 apresenta o número de publicações relacionadas ao nitreto de carbono grafítico e o nitreto de carbono, no site *Web of Science*, no intervalo de 1990 até 2024. Os recolhimentos dos dados no site foram realizados na opção de pesquisa avançada e a base de busca para nitreto de carbono grafítico e nitreto de carbono foram respectivamente: TS=(*graphitic-carbon-nitride* OR *g-c3n4*) e TS=(*carbon-nitride* OR *c3n4*). As buscas foram realizadas nestas condições pois é recorrente o uso de tais termos na literatura para se referir a esse material. Vale ressaltar que todo o conjunto de citações de nitreto de carbono grafítico está contido no conjunto de nitreto de carbono.

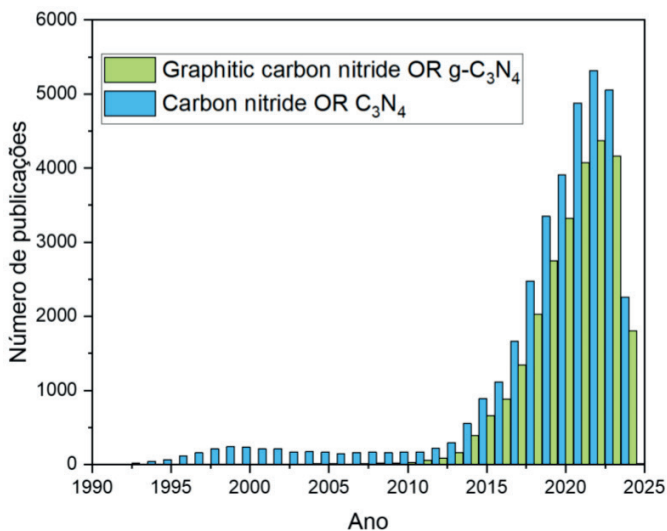


Figura 8: Número de publicações de nitreto de carbono grafítico e nitreto de carbono no intervalo de 1990 até 2024.

Fonte: Web of Science

Devido ao fato do g-C₃N₄ ser a forma alotrópica mais estável em condições ambientes, isso faz com que seja o nitreto de carbono mais estudado (XU et al., 2015). A Figura 9 apresenta a busca realizada no Web of Science para o uso de nitreto de carbono para catalisadores atômicos (termo: carbon nitride single-atom). É notável o número crescente de publicações utilizando formas do C₃N₄ para a síntese de SACs, principalmente nos últimos

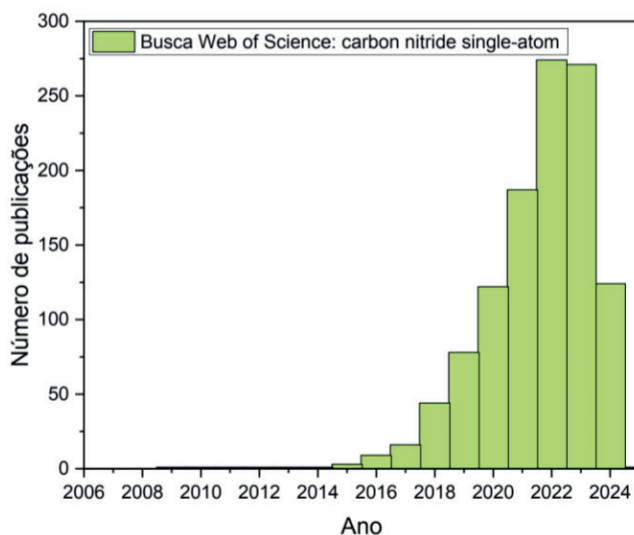
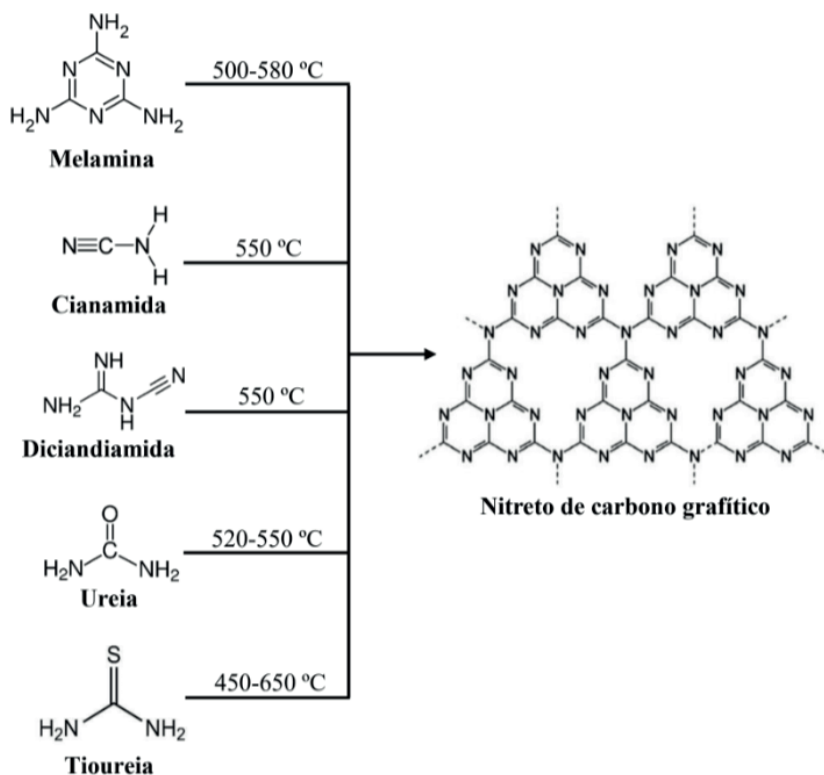


Figura 9: Número de publicações envolvendo o uso de nitreto de carbono para obtenção de SACs no intervalo de 1990 até 2024.

Fonte: Web of Science

O nitreto de carbono grafítico pode ser sintetizado através de tratamentos térmicos controlados. O Esquema 1 apresenta os principais precursores orgânicos para a obtenção do polímero, sendo eles a melamina, cianamida, dicianidamida, ureia e tioureia, junto com os seus respectivos parâmetros comumente aplicados de acordo com a literatura (ONG et al., 2016).



Esquema 1: Parâmetros de síntese de nitreto de carbono grafítico a partir de melamina, cianamida, dicianidamida, ureia e tioureia como precursores.

Fonte: Adaptado de ONG et al., 2016.

De acordo com a literatura, um dos precursores mais indicados para a produção de nitreto de carbono grafítico para a área catalítica, em relação aos demais reagentes, é a ureia. O nitreto de carbono obtido a partir da ureia costuma ter maior área específica e volumes de poros devido a maior perda de gases (NH_3 e CO_2) e vapor d'água durante o aquecimento, isso garante uma maior quantidade de defeitos superficiais no polímero obtido, o que torna esse material mais adequado para aplicação catalítica (ZHANG et al., 2013; ONG et al., 2016). O $\text{g-C}_3\text{N}_4$ possui propriedades eletrônicas e arranjo molecular que permitem coordenar metais em suas cavidades nitrogenadas, que é a característica fundamental para a elaboração de catalisadores atômicos. A Figura 10 apresenta algumas propriedades do $\text{g-C}_3\text{N}_4$ (CHEN et al., 2018^(b)).

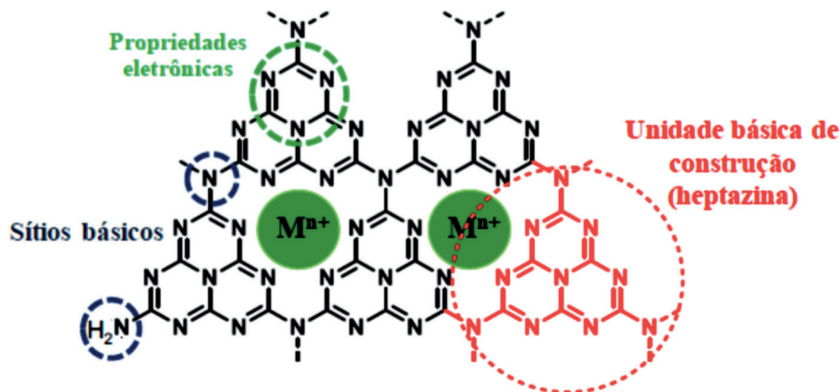
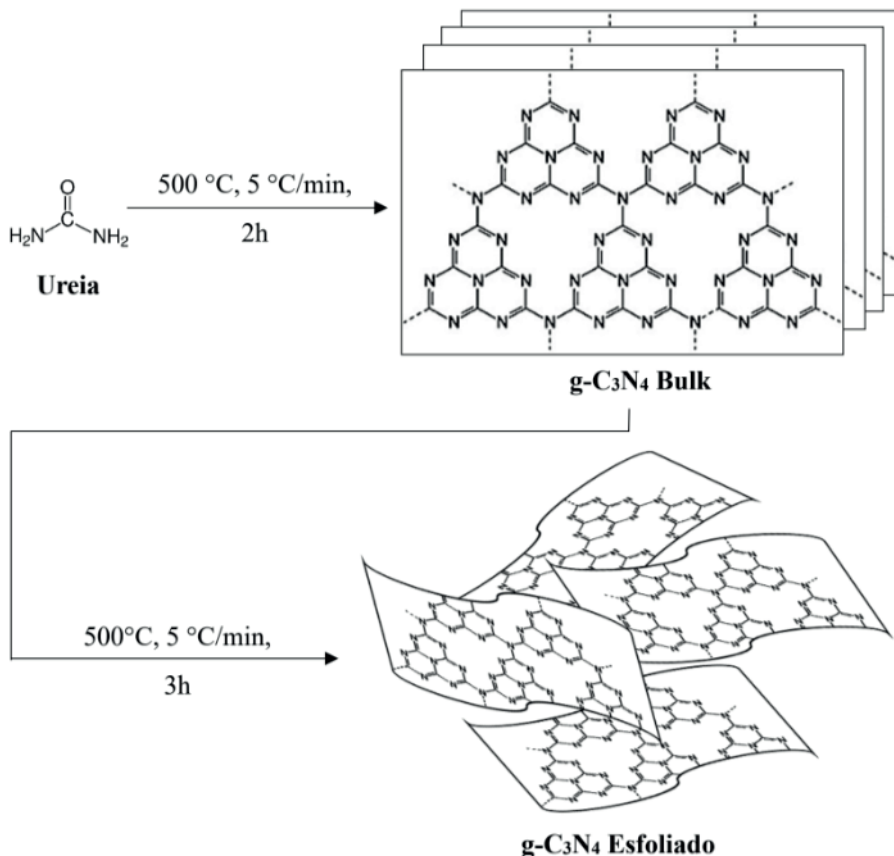


Figura 10: Propriedades do $g\text{-C}_3\text{N}_4$ e a sua capacidade de isolamento de íons metálicos em suas cavidades.

Os átomos de nitrogênio presentes nas unidades de heptazina (tris-s-triazina) são ricos em pares de elétrons isolados e podem confinar os átomos de metais altamente ativos, resultando em catalisadores atômicos baseados em $g\text{-C}_3\text{N}_4$ estáveis, conforme é visto na Figura 10. Uma forma de otimizar a performance do nitreto de carbono é através do processo de esfoliação no polímero, pois a partir desta técnica é possível isolar as unidades de nitreto, desfazendo a interação entre as folhas, aumentando a sua **área específica** e volume de poros, e, conseqüentemente, otimizando a exposição de sítios ativos em processos catalíticos. Dentre as principais formas de se realizar esse procedimento, é comum a utilização da esfoliação térmica, que consiste na calcinação do material em seu estado agregado (bulk) promovendo uma desorganização na estrutura, isolando as folhas de nitreto. Esse método é bastante utilizado, pois ele promove modificações na estrutura gráfica que impedem que o nitreto volte a se reorganizar na forma de material bulk após o procedimento (SANKIR; SANKIR, 2017; FU et al., 2020). O Esquema 2 apresenta os parâmetros de síntese do $g\text{-C}_3\text{N}_4$ Bulk e Esfoliado, a partir da ureia e as suas conformidades moleculares teóricas.



Esquema 2: Parâmetros de produção (temperatura, taxa de aquecimento e tempo) para síntese de g-C₃N₄ Bulk e Esfoliado.

Fonte: GHOSH; RAMAPRABHU, 2017.

Os catalisadores de átomos isolados demonstram atividades catalíticas e seletividades significativamente superior em comparação aos tradicionais sistemas nanométricos, devido às suas propriedades eletrônicas e geométricas únicas. A eficiência atômica maximizada, inerente a esses materiais, promove a sustentabilidade em diversos processos e possibilita a redução de custos. As combinações potenciais entre átomos isolados e suportes, como o nitreto de carbono grafítico, são ferramentas essenciais na construção de catalisadores eficientes para uma ampla gama de reações, desde as tradicionais conversões de moléculas derivadas do petróleo até reações contemporâneas de grande interesse, como a produção de hidrogênio via eletrocatalise e a conversão de moléculas orgânicas provenientes de fontes renováveis.

Assim, os catalisadores atômicos emergiram como sistemas potenciais com características atraentes para diversas aplicações. A facilidade de ancorar átomos isolados na matriz por meio de abundantes sítios nitrogenados no g-C₃N₄, que estabilizam os sítios

ativos na sua forma atômica, facilitou o desenvolvimento de uma variedade de SACs para aplicações em diferentes domínios da catálise. Abordagens convencionais para a síntese de SACs baseados em g-C₃N₄, como a redução química em meio úmido, tratamento térmico de precursores em alta temperatura sob atmosfera inerte e técnicas de auto-organização supramolecular são consideradas vantajosas. No entanto, a interação aumentada entre metal e suporte, embora benéfica para a estabilidade do catalisador, muitas vezes prejudica a atividade catalítica devido à dessorção desfavorável dos produtos. Portanto, é necessário estabelecer um equilíbrio entre a estabilidade e a atividade do catalisador, sendo essencial uma análise aprofundada da interação metal-suporte e dos caminhos mecanísticos de reação.

REFERÊNCIAS

- AI, B.; DUAN, X.; SUN, H.; QIU, X.; WANG, S. Metal-free graphene-carbon nitride hybrids for photodegradation of organic pollutants in water. *Catalysis Today*, v. 258, p. 668–675, 2015.
- ASAKURA, K.; NAGAIHIRO, H.; ICHIKUNI, N.; IWASAWA, Y. Structure and catalytic combustion activity of atomically dispersed Pt species at MgO surface. *Applied Catalysis A: General*, v. 188, n. 1–2, p. 313–324, 1999.
- BOUDART, M. Catalysis by Supported Metals. *Advances in Catalysis*. v. 20, p.153–166, 1969.
- CHEN, F.; JIANG, X.; ZHANG, L.; LANG, R.; QIAO, B. Single-atom catalysis: Bridging the homo- and heterogeneous catalysis. *Cuihua Xuebao/Chinese Journal of Catalysis*, v. 39, n. 5, p. 893–898, 2018. (a)
- CHEN, F.; LI, T.; PAN, X.; GUO, Y.; HAN, B.; LIU, F.; QIAO, B.; WANG, A.; ZHANG, T. Pd₁/CeO₂ Single-Atom Catalyst for Alkoxy carbonylation of Aryl Iodides. *Science China Materials*, v. 63, n. 6, p. 959-964, 2020.
- CHEN, Y.; JI, S.; CHEN, C.; et al. Single-Atom Catalysts: Synthetic Strategies and Electrochemical Applications. *Joule*, v. 2, n. 7, p. 1242–1264, 2018.
- CHEN, Z.; MITCHELL, S.; VOROBYEVA, E.; et al. Stabilization of Single Metal Atoms on Graphitic Carbon Nitride. *Advanced Functional Materials*, v. 27, n. 8, p. 1605785, 2017.
- CHEN, Z.; VOROBYEVA, E.; MITCHELL, S.; et al. Single-atom heterogeneous catalysts based on distinct carbon nitride scaffolds. *National Science Review*, v. 5, n. 5, p. 642–652, 2018. (b)
- CHENG, N.; ZHANG, L.; DOYLE-DAVIS, K.; SUN, X. Single-Atom Catalysts: From Design to Application. *Electrochemical Energy Reviews*, v. 2, n. 4, p. 539–573, 2019.
- CUI, X.; LI, W.; RYABCHUK, P.; JUNGE, K.; BELLER, M. Bridging homogeneous and heterogeneous catalysis by heterogeneous single-metal-site catalysts. *Nature Catalysis*, v. 1, n. 6, p. 385–397, 2018.
- FU, J.; WANG, S.; WANG, Z.; et al. Graphitic carbon nitride based single-atom photocatalysts, *Frontiers of Physics*, v. 15, n. 3, p. 28–30, 2020.

FU, Q.; SALTSBURG, H.; FLYTZANI-STEPHANOPOULOS, M. Active Nonmetallic Au and Pt Species on Ceria-Based Water-Gas Shift Catalysts. *Science*, v. 301, n. 5635, p. 935–938, 2003.

GHOSH, S.; RAMAPRABHU, S. “High-pressure investigation of ionic functionalized graphitic carbon nitride nanostructures for CO₂ capture”, *Journal of CO₂ Utilization*, v. 21, p. 89–99, 2017.

HOU, C. C.; WANG, H. F.; LI, C.; et al. From metal-organic frameworks to single/dual-atom and cluster metal catalysts for energy applications. *Energy and Environmental Science*, v. 13, n. 6, p. 1658–1693, 2020.

IUPAC. Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed. (the “Gold Book”), Online version, 2012.

JI, S.; CHEN, Y.; WANG, X.; et al. Chemical Synthesis of Single Atomic Site Catalysts. *Chemical Reviews*, v. 120, n. 21, p. 11900–11955, 2020.

KAISER, S. K.; CHEN, Z.; FAUST AKL, D.; MITCHELL, S.; PÉREZ-RAMÍREZ, J. Single-Atom Catalysts across the Periodic Table. *Chemical Reviews*, v. 120, n. 21, p. 11703–11809, 2020.

LI, J.; STEPHANOPOULOS, M. F.; XIA, Y. Introduction: Heterogeneous Single-Atom Catalysis. *Chemical Reviews*, v. 120, n. 21, p. 11699–11702, 2020.

LI, X.; BI, W.; ZHANG, L.; et al. Single-Atom Pt as Co-Catalyst for Enhanced Photocatalytic H₂ Evolution. *Advanced Materials*, v. 28, n. 12, p. 2427–2431, 2016.

LIANG, S.; HAO, C.; SHI, Y. The Power of Single-Atom Catalysis. *ChemCatChem*, v. 7, n. 17, p. 2559–2567, 2015.

LIAO, G.; GONG, Y.; ZHANG, L.; et al. Semiconductor polymeric graphitic carbon nitride photocatalysts: the “holy grail” for the photocatalytic hydrogen evolution reaction under visible light, *Energy & Environmental Science*, v. 12, n. 7, p. 2080–2147, 2019.

LIU, W.; ZHANG, H.; LI, C.; et al. Non-noble metal single-atom catalysts prepared by wet chemical method and their applications in electrochemical water splitting. *Journal of Energy Chemistry*, v. 47, p. 333–345, 2020.

ONG, W. J.; TAN, L. L.; NG, Y. H.; et al. Graphitic Carbon Nitride (g-C₃N₄)-Based Photocatalysts for Artificial Photosynthesis and Environmental Remediation: Are We a Step Closer To Achieving Sustainability?, *Chemical Reviews*, v. 116, n. 12, p. 7159–7329, 2016.

PANDIKUMAR, A.; RAMESHKUMAR, P. Nanostructured, Functional, and Flexible Materials for Energy Conversion and Storage Systems. 1 ed. USA: Elsevier, 2020.

QIAO, B.; WANG, A.; YANG, X.; ALLARD, L. F.; JIANG, Z.; CUI, Y.; LIU, J.; LI, J.; ZHANG, T. Single-atom catalysis of CO oxidation using Pt₁/FeOx. *Nature Chemistry*, v. 3, n. 8, p. 634–641, 2011.

RAHMAN, M. M.; ARA, M. G.; RAHMAN, M. S.; et al. Recent Development of Catalytic Materials for Ethylbenzene Oxidation. *Journal of Nanomaterials*, v. 2020, n. VIII, p. 1–20, 2020.

RIBEIRO, R. S. A.; FERREIRA, L. E. M.; ROSSA, V.; LIMA, C. G. S.; PAIXÃO, M. W.; VARMA, R. S.; LIMA, T. M. Graphitic Carbon Nitride-Based Materials as Catalysts for the Upgrading of Lignocellulosic Biomass-Derived Molecules. *ChemSusChem*, v. 13, n. 16, p. 3992–4004, 2020.

SANKIR, M.; SANKIR, N. D. *Hydrogen Production Technologies*: 1. Ed. USA: Editora John Wiley & Sons, 2017.

SIDDIQUEE, S.; HONG, M. G. J.; RAHMAN, M. *Composite Materials: Applications in Engineering, Biomedicine and Food Science*: 1. Ed. Editora Springer International Publishing, 2020

SU, X.; YANG, X. F.; HUANG, Y.; LIU, B.; ZHANG, T. Single-Atom Catalysis toward Efficient CO₂ Conversion to CO and Formate Products. *Accounts of Chemical Research*, v. 52, n. 3, p. 656–664, 2019.

SUN, M.; WU, T.; HUANG, B. Designing the future atomic electrocatalyst for efficient energy systems. *Engineering Reports*, v. 2, n. 12, p. 1–28, 2020.

TAO, H.; CHOI, C.; DING, L. X.; *et al.* Nitrogen Fixation by Ru Single-Atom Electrocatalytic Reduction. *Chem*, v. 5, n. 1, p. 204–214, 2019.

WANG, M.; FENG, B.; LI, HUI; LI, HEXING. Controlled Assembly of Hierarchical Metal Catalysts with Enhanced Performances. *Chem*, v. 5, n. 4, p. 805–837, 2019.

WANG, X.; MAEDA, K.; CHEN, X.; *et al.* Polymer Semiconductors for Artificial Photosynthesis: Hydrogen Evolution by Mesoporous Graphitic Carbon Nitride with Visible Light, *Journal of the American Chemical Society*, v. 131, n. 5, p. 1680–1681, 2009.

XU, H. Y.; WU, L. C.; ZHAO, H.; *et al.* Synergic Effect between Adsorption and Photocatalysis of Metal-Free g-C₃N₄ Derived from Different Precursors, *PLOS ONE*, v. 10, n. 11, p. 1–20, 2015.

YAN, H.; SU, C.; HE, J.; CHEN, W. Single-atom catalysts and their applications in organic chemistry. *Journal of Materials Chemistry A*, v. 6, n. 19, p. 8793–8814, 2018.

YANG, X. F.; WANG, A.; QIAO, B.; *et al.* Single-Atom Catalysts: A New Frontier in Heterogeneous Catalysis. *Accounts of Chemical Research*, v. 46, n. 8, p. 1740–1748, 2013.

ZHANG, H.; LIU, G.; SHI, L.; YE, J. Single-Atom Catalysts: Emerging Multifunctional Materials in Heterogeneous Catalysis. *Advanced Energy Materials*, v. 8, n. 1, p. 1701343, 2018. (a)

ZHANG, J.; DONG, K.; LUO, W.; GUAN, H. Selective Transfer Hydrogenation of Furfural into Furfuryl Alcohol on Zr-Containing Catalysts Using Lower Alcohols as Hydrogen Donors. *ACS Omega*, v. 3, n. 6, p. 6206–6216, 2018.

ZHANG, L.; REN, Y.; LIU, W.; WANG, A.; ZHANG, T. Single-atom catalyst: a rising star for green synthesis of fine chemicals. *National Science Review*, v. 5, n. 5, p. 653–672, 2018. (c)

ZHANG, Q.; GUAN, J. Recent Progress in Single-Atom Catalysts for Photocatalytic Water Splitting. *Solar RRL*, v. 4, n. 9, p. 2000283, 2020.

ZHANG, W.; ZHANG, Q.; DONG, F.; *et al.* The multiple effects of precursors on the properties of polymeric carbon nitride, *International Journal of Photoenergy*, v. 2013, 2013.

ZHANG, X.; SHI, H.; XU, B. Q. Catalysis by Gold: Isolated Surface Au³⁺ Ions are Active Sites for Selective Hydrogenation of 1,3-Butadiene over Au/ZrO₂ Catalysts. *Angewandte Chemie International Edition*, v. 44, n. 43, p. 7132–7135, 2005.

POSSIBILIDADES DE ANÁLISE DE CRISINA EM PASSIFLORA CAERULEA POR MÉTODO QUECHERS E HPLC-DAD

Data de aceite: 01/08/2024

Caroline Tuchtenhagen Rockembach

Universidade Federal do Pampa
Itaqui - RS
<http://lattes.cnpq.br/6470222289708676>

Carlos Borges Filho

Universidade Federal do Pampa
Itaqui - RS
<http://lattes.cnpq.br/8122733865747113>

Magali Kemmerich

Universidade Federal da Fronteira Sul
Erechim - RS
<http://lattes.cnpq.br/1096743335037955>

Cristiano Ragagnin de Menezes

Universidade Federal de Santa Maria
Santa Maria - RS
<http://lattes.cnpq.br/1755735245826251>

entre as quais se destaca a *Passiflora caerulea*, uma planta abundante na América do Sul, porém pouco explorada para consumo humano ou outros fins. Assim, este capítulo visa apresentar estudos sobre a viabilidade de determinação de crisina de *Passiflora caerulea*, por um método simples e eficaz. Para isso, o capítulo está dividido em quatro seções. A primeira seção apresentará uma síntese dos estudos sobre a determinação de crisina. A segunda seção discutirá brevemente os flavonoides, com ênfase na crisina. A terceira seção abordará as possibilidades de extração e determinação de crisina. Por fim, a última seção apresentará as perspectivas futuras e considerações finais sobre o estudo.

PALAVRAS-CHAVE: cromatografia, preparo de amostra, maracujá, crisina.

RESUMO: A crisina, um flavonoide pertencente à classe das flavonas, tem suscitado crescente interesse devido aos seus diversos e promissores efeitos bioativos, que incluem propriedades antioxidantes, anticonvulsivantes, anti-hipertensivas, anti-inflamatórias, antineoplásicas e antidepressivas. Este composto é encontrado de forma natural no mel e em algumas espécies de plantas,

POSSIBILITIES OF ANALYZING CHRYSLIN IN PASSIFLORA CAERULEA USING QUECHERS METHOD AND HPLC-DAD

ABSTRACT: Chrysin, a flavonoid belonging to the flavone class, has garnered increasing interest due to its diverse and promising bioactive effects, which include antioxidant, anticonvulsant, antihypertensive, anti-

inflammatory, antineoplastic, and antidepressant properties. This compound is naturally found in honey and in some plant species, among which *Passiflora caerulea* stands out, a plant abundant in South America yet underexplored for human consumption or other uses. Thus, this chapter aims to present studies on the feasibility of determining chrysin from *Passiflora caerulea* using a simple and effective method. To this end, the chapter is divided into four sections. The first section will provide a synthesis of studies on the determination of chrysin. The second section will briefly discuss flavonoids, with an emphasis on chrysin. The third section will explore the methods of extraction and determination of chrysin. Finally, the last section will present future perspectives and final considerations on the study.

KEYWORDS: chromatography, sample preparation, passion fruit, chrysin.

INTRODUÇÃO

A crisina (5,7-Dihydroxiflavona) pertence à classe flavona de flavonoides e tem sido apresentada como tendo inúmeros e promissores efeitos bioativos, como atividade antioxidante (Pushpavalli et al., 2010), anticonvulsivante (Medina et al., 1990), antihipertensiva (Villar et al., 2002), anti-inflamatória (Bae et al., 2011), antineoplásica (Pichichero et al., 2011), anti-hiperlipidêmica (Zarzecki et al., 2014) e, especialmente associada a este trabalho, atividade antidepressiva (Borges Filho et al. 2015; 2016a; 2016b; Bortolotto et al., 2018). A crisina é encontrada naturalmente em mel, própolis, e várias espécies de plantas, incluindo espécies do gênero *Passiflora* (Nabavi et al., 2015).

Apesar disso, a maioria dos bioensaios com crisina não utiliza fontes naturais para sua obtenção, sendo adquirida na forma de pó com alta pureza em empresas especializadas, elevando o custo dos experimentos e deixando de explorar produtos naturais. Entre outros fatores, isso se deve à escassez de trabalhos que demonstrem com precisão o teor de crisina em fontes naturais e meios adequados para sua extração. Isso ocorre porque a maior ênfase nos estudos com crisina é na sua biotividade, ficando muitas vezes em segundo plano a sua extração e quantificação.

O maracujá *Passiflora caerulea* é uma espécie do gênero *Passiflora* abundante e de fácil acesso na América do Sul, ocorrendo em campos, beiras de estradas e bordas de florestas (Mondin et al., 2011), sendo raramente utilizada para consumo humano ou qualquer outra finalidade. Embora os estudos sobre o *Passiflora caerulea* sejam escassos, já se sabe que suas folhas contém o flavonoide crisina (Medina et al., 1990; El-Askary et al., 2017), possuindo potencial bioativo promissor (Ozarowski et al., 2018). Assim, estabelecer um método analítico que quantifique os níveis de crisina nas folhas de *Passiflora caerulea* pode ser um grande passo para avanços nos estudos deste produto natural. Além disso, é interessante analisar o teor de crisina e o potencial bioativo das demais partes da planta, que são a polpa e a casca, que ainda não foram estudadas.

Em relação à análise de crisina em matrizes vegetais, uma etapa importante é a preparação da amostra, que geralmente consiste em uma etapa que requer várias horas e/ou alto consumo de energia para execução. Gharari et al. (2020) mostraram a

determinação de crisina em raízes e parte aérea de quatro espécies de *Scutellaria*, com secagem do material em temperatura ambiente e moagem seguidas de 48h de extração com metanol. Em seguida, o extrato foi armazenado a 4°C por 48h antes da injeção no sistema de cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC). Hadas et al. (2017) e Ozarowski et al. (2018) avaliaram o perfil químico de folhas de *Passiflora caerulea* e, para isso, as folhas foram secas com circulação de ar (25°C, 24h), e posteriormente extraídas com metanol por 1h (n=3) e concentradas sob vácuo. Portanto, é necessário buscar alternativas mais rápidas, que também tenham baixo custo e impacto ambiental. Além disso, ainda não existem métodos validados para quantificação da crisina em outras matrizes vegetais, como polpa e casca. Em 2003, Anastassiades et al. desenvolveram o método QuEChERS (rápido, fácil, barato, efetivo, robusto e seguro (do inglês *quick, easy, cheap, effective, rugged and safe*)), com o objetivo de minimizar o manuseio de amostras, o tempo e melhorar as recuperações para determinação de pesticidas em matrizes alimentares. Estudos recentes também relataram o uso bem sucedido do método QuEChERS para determinação de compostos fenólicos em diferentes matrizes alimentares (Rotta et al., 2019; Nicácio et al., 2021). Porém, esta metodologia ainda não foi aplicada para a análise da crisina em nenhuma matriz. O QuEChERS destaca-se ainda por possuir uma etapa de limpeza, favorecendo a identificação dos compostos e diminuindo possíveis danos causados pelos co-eluentes ao sistema cromatográfico. Já nos métodos até então usados para análise de crisina, esta etapa de limpeza não ocorre.

Quanto à quantificação de crisina, a cromatografia líquida de alta eficiência com detector de arranjo de diodos (HPLC-DAD) é uma excelente escolha, pois fornece limites de quantificação (LOQ) mais baixos, análise simples e de baixo custo (Gharari et al., 2020; Oroian et al., 2017; Giacomeli et al., 2020). Além disso, muitos trabalhos relataram o uso de HPLC-DAD para análise de compostos fenólicos em matrizes alimentares (Kebal et al., 2022; Rahman et al., 2022; Bueno-Herrera et al., 2020).

FLAVONOIDES

Os compostos fenólicos derivados de plantas são divididos em diversas categorias, como fenóis simples, ácidos fenólicos, cumarinas, flavonoides, taninos condensados e hidrolisáveis, lignanas e ligninas (Nacz & Shahidi, 2004). Os flavonoides são divididos em vários grupos, incluindo flavonas, flavanonas, antocianidinas, flavanóis, flavonóis e isoflavonas, de acordo com o grau de oxidação no anel C central, a hidroxilação dos anéis, e a substituição na posição 3 (Maher et al., 2019) (Figura 1). Dentro de cada grupo, a diversidade é gerada pelo arranjo dos grupos hidroxila combinados com a glicosilação ou alquilação (Talebi et al., 2021). Os flavonoides são compostos presentes em alimentos e bebidas de origem vegetal e que têm despertado interesse em decorrência da bioatividade destes compostos. Nesse contexto, flavonoides isolados de plantas, como luteolina,

hesperidina, apigenina, rutina, quercetina e crisina têm demonstrado efeitos protetores e terapêuticos em diversos transtornos, como doenças cardíacas, circulatórias, renais, hepáticas, cerebrais, e neoplásicas (Sequeto et al., 2012; Borges Filho et al., 2016a, 2016b; Talebi et al., 2021).

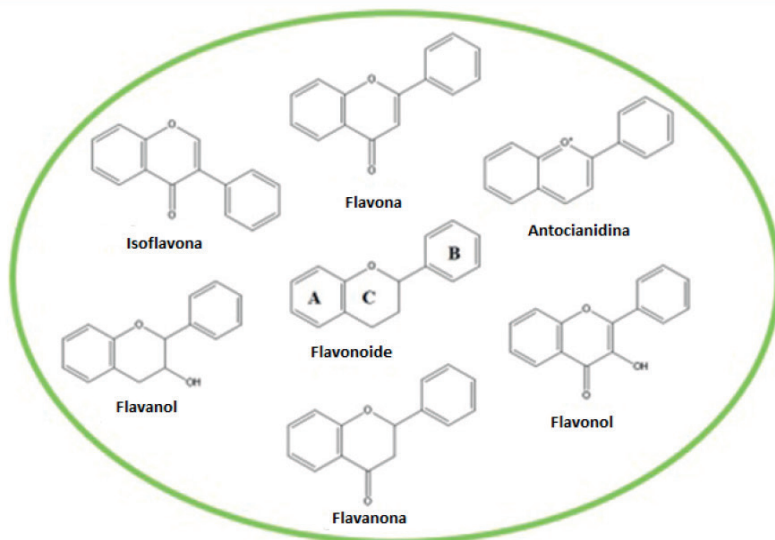


Figura 1 - Estrutura básica das principais classes de flavonoides.

Fonte: Adaptada de Talebi et al. (2021)

A crisina (5,7-Dihidroxi flavona) pertence à classe flavona de flavonoides, e é formada por dois anéis de benzeno duplos (A e B) e um anel central heterocíclico pirano contendo oxigênio (C) (Figura 2).

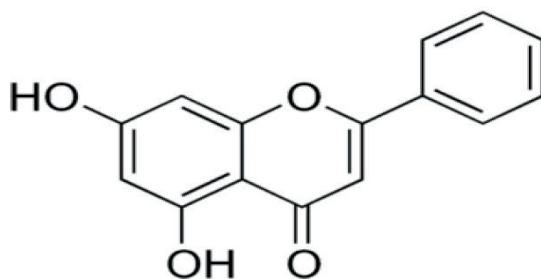


Figura 2 - Estrutura química do flavonoide crisina.

Fonte: Adaptada de Talebi et al. (2021)

O flavonoide crisina possui inúmeros efeitos bioativos. Apesar de estar presente em fontes naturais, a maioria dos bioensaios não utiliza fontes naturais para obtenção da crisina. Isto decorre da falta de trabalhos que demonstrem o teor de crisina em fontes naturais e métodos analíticos adequados. A crisina é encontrada naturalmente em mel, própolis, e várias espécies de plantas, incluindo espécies do gênero *Pelargonium*, *Passiflora* e da família *Pinaceae* (Nabavi et al., 2015). Estudos anteriores avaliaram as concentrações de crisina em vários méis. O teor de crisina é de 0,10 mg/kg em mel de melada, 5,3 mg/kg em méis florestais, e chega a 28g/L no própolis (Hadjmohammadi et al., 2010; Pichichero et al., 2010). Outra importante fonte de crisina é a planta *Passiflora caerulea*, da qual foi isolada em 1990 e apresentada como um composto com propriedades anticonvulsivantes (Medina et al., 1990). Quanto à *Passiflora caerulea*, é uma espécie do gênero *Passiflora* abundante e de fácil acesso na América do Sul, ocorrendo em campos, beiras de estradas e bordas de florestas (Mondin et al., 2011), e é considerada uma planta ornamental comestível que possui fruto adocicado. Embora seja raramente utilizada para consumo com fins alimentícios ou medicinais na maioria dos países em que é encontrada, folhas de *Passiflora caerulea* são comercializadas como erva para infusão na Argentina, com a alegação de possuírem efeito ansiolítico (Minteguiaga et al., 2021).

Embora os estudos sobre *Passiflora caerulea* sejam escassos, já se sabe que suas folhas contém o flavonoide crisina (Medina et al., 1990; El-Askary et al., 2017), e possuem potencial bioativo promissor (Ozarowski et al., 2018). Assim, estabelecer um método analítico que quantifique os níveis de crisina nas folhas de *Passiflora caerulea* pode ser um grande passo para avanços nos estudos deste produto natural. Além disso, é interessante analisar o teor de crisina e o potencial bioativo das demais partes da planta, que são a polpa e a casca, que ainda não foram estudadas.

ANÁLISE

Em relação à análise de crisina em matrizes vegetais, uma etapa importante é a preparação da amostra, que geralmente consiste em uma etapa que requer várias horas e/ou alto consumo de energia para execução. Gharari et al. (2020) mostraram a determinação de crisina em raízes e parte aérea de quatro espécies de *Scutellaria*, com secagem do material em temperatura ambiente e moagem seguidas de 48h de extração com metanol. Em seguida, o extrato foi armazenado a 4°C por 48h antes da injeção no sistema HPLC. Hadas et al. (2017) e Ozarowski et al. (2018) avaliaram o perfil químico de folhas de *Passiflora caerulea* e, para isso, as folhas foram secas com circulação de ar (25°C, 24h), e posteriormente extraídas com metanol por 1h (n=3) e concentradas sob vácuo. Portanto, é necessário buscar alternativas mais rápidas, que também tenham baixo custo e impacto ambiental. Além disso, ainda não existem métodos validados para quantificação da crisina em outras matrizes vegetais.

Procurando reduzir custos, tempo e impacto ambiental na análise de compostos fenólicos, têm sido demonstradas adaptações do método QuEChERS para a quantificação destes compostos em diferentes matrizes. O QuEChERS foi apresentado em 2003, por Anastassiades et al., com o objetivo de minimizar o manuseio de amostras, o tempo e melhorar as recuperações para determinação de pesticidas em matrizes alimentares. O método QuEChERS compreende uma etapa de extração/partição e uma etapa de limpeza, que proporcionam a extração dos compostos da amostra para um solvente orgânico apropriado por meio de extração com sais, onde é promovido um equilíbrio entre uma camada aquosa e uma orgânica, seguida de etapa de limpeza por extração dispersiva em fase sólida (d-SPE), para remoção de pigmentos ou interferentes (Rotta et al., 2019). Estudos recentes relataram o uso bem sucedido do método QuEChERS para determinação de compostos fenólicos em diferentes matrizes alimentares (Rotta et al., 2019; Nicácio et al., 2021). Porém, esta metodologia ainda não foi aplicada para a análise da crisina em nenhuma matriz. Além dos benefícios relacionados ao baixo custo e rapidez do método, a possibilidade do uso do QuEChERS para análise de crisina destaca-se pela existência da etapa de limpeza, que diminui substancialmente o potencial de dano ao sistema cromatográfico causado por pigmentos e interferentes. Observe-se que esta etapa de limpeza não ocorre nas metodologias já citadas na literatura para análise de crisina. Em relação à quantificação de crisina, Gharari et al. (2020) apresentaram um método analítico determinando crisina e outros compostos em plantas por cromatografia líquida de alta eficiência com detector de arranjo de diodos (HPLC-DAD), em 262nm, coluna C8, usando metanol como solvente e água-acetonitrila-metanol-ácido orfofosfórico (60:38:30:1 v/v/v/v) como fase móvel. Oroian et al. (2017) demonstraram a determinação de crisina e outros flavonoides em mel por HPLC, com detector UV na faixa de 200 a 210nm, coluna C18, utilizando acetonitrila-água (48:52 v/v) como eluente. Giacomeli et al. (2020) quantificaram crisina em nanocápsulas lipídicas através de HPLC, com detector UV em 260nm, coluna RP-18, usando acetonitrila/água (70:30 v/v) como fase móvel. Desta forma, o uso de HPLC-DAD é uma excelente escolha para análise de crisina, pois fornece limites de quantificação (LOQs) baixos, análise simples e de baixo custo (Gharari et al., 2020; Oroian et al., 2017; Giacomeli et al., 2020). O método QuEChERS tem sido utilizado com sucesso para determinação de compostos fenólicos em diferentes matrizes alimentares, como frutas, vegetais, ervas, especiarias, mel e bebidas (Rotta et al., 2019; Nicácio et al., 2021).

A referida técnica se destaca por ser de excelência analítica na quantificação de diversos compostos, inclusive os flavonoides como a crisina, devido à sua alta sensibilidade e especificidade. Como já citado o uso de HPLC-DAD permite alcançar limites de quantificação extremamente baixos, o que para matrizes alimentares que possuem baixas concentrações dos analitos é crucial. Corroborando com isto, pesquisas recentes tem demonstrado que o uso do HPLC-DAD além de apresentar confiabilidade e versatilidade na identificação de componstos fenólicos de diversas matrizes, possui baixo custo operacional, o que evidencia

a importância do seu uso na pesquisa, segurança e controle de qualidade alimentar (Bueno-Herrera et al., 2020, Kebal et al., 2022 e Rahman et al., 2022).

Utilizando espectrofotômetro UV-Vis, é possível identificar a absorvância para análise de crisina. A varredura foi realizada entre 190 e 1100 nm, e o comprimento de onda com absorvância máxima adotado para análise da crisina foi 265 nm. O método QuEChERS pode ser considerado eficiente principalmente, por causa da etapa de limpeza do extrato. Em comparação com método disponível na literatura para análise de crisina em vegetais apresentado por Gharari et al. (2020) - 48h de extração com metanol seguida de filtração e injeção no sistema - o método QuEChERS não é apenas eficiente, mas também significativamente mais rápido.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Avaliando os métodos comumente utilizados para quantificação de crisina (Gharari et al., 2020), é possível identificar o potencial promissor na utilização do método QuEChERS na identificação e quantificação de compostos fenólicos, principalmente devido a etapa de limpeza. Este processo de limpeza da amostra diminui os danos ao sistema cromatográfico e por tanto pode apresentar maior rapidez em análises complexas, como matrizes vegetais. Além disso, o método destaca-se pela possibilidade de ser aplicado a muitos laboratórios de análises de HPLC, uma vez que em muitos casos o detector DAD é a única opção disponível em decorrência do seu baixo custo. Além das questões relacionadas a custo, tempo e impacto ambiental, o método QuEChERS apresenta excelente versatilidade, possibilitando, com algumas adaptações, realizar preparação de amostras em matrizes diferentes.

Embora naturalmente abundante, de fácil acesso e com um interessante conteúdo bioativo potencial, esta espécie de *Passiflora* é subutilizada. Dessa forma, estudos sobre a quantidade de crisina e outros compostos se torna muito importante para apoiar mais formas de inclusão em alimentos e/ou formulações nutracêuticas. Além disso, avaliar os níveis de crisina nas folhas, verdes e maduras polpa e casca verde e madura é uma forma importante de observar a distribuição deste flavonóide na planta e o comportamento da crisina no processo de maturação.

REFERÊNCIAS

Anastassiades, M.; Lehotay, S. J.; Štajnbaher, D.; Schenck, F. J. **Fast and easy multiresidue method employing acetonitrile extraction/partitioning and “dispersive solid-phase extraction” for the determination of pesticide residues in produce.** Journal of aoac international, 2, 412-431, 2003.

Bae, Y.; Lee, S.; Kim, S. H. **Chrysin suppresses mast cell-mediated allergic inflammation: involvement of calcium, caspase-1 and nuclear factor-kappab.** Toxicology and applied pharmacology, 254, 56-64, 2011.

Borges Filho, B.; Jesse, C. R.; Donato, F.; Del Fabbro, L.; Gomes, M. G. De; Goes, A. T. R.; Souza, L. C.; Boeira, S. P. **Chrysin promotes attenuation of depressive-like behavior and hippocampal dysfunction resulting from olfactory bulbectomy in mice.** *Chemico- biological interactions*, 260, 154-162, 2016b.

Borges Filho, B.; Jesse, C. R.; Donato, F.; Del Fabbro, L.; Gomes, M. G. De; Goes, A. T. R.; Souza, L. C.; Giacomeli, R.; Antunes, M.; Luchese, C.; Roman, S. S.; Boeira, S. P. **Neurochemical factors associated with the antidepressant-like effect of flavonoid chrysin in chronically stressed mice.** *European journal of pharmacology*, 791, 284-296, 2016a.

Borges Filho, C.; Jesse, C. R.; Donato, F.; Giacomeli, R.; Del Fabbro, L.; Antunes, M. Da S.; Gomes, M. G. De; Goes, A. T. R.; Boeira, S. P.; Prigol, M.; Souza, L. C. **Chronic unpredictable mild stress decreases bdnf and ngf levels and Na⁺,K⁺-atpase activity in the hippocampus and prefrontal cortex of mice: antidepressant effect of chrysin.** *Neuroscience*, 289, 367-80, 2015.

Bortolotto, V. C.; Pinheiro, F. C.; Araujo, S. M.; Poetini, M. R.; Bertolazi, B. S.; Paula, M. T. De; Meichtry, L. B.; Almeida, F. P. De; Couto, S. De F.; Jesse, C. R.; Prigol, M. **Chrysin reverses the depressive-like behavior induced by hypothyroidism in female mice by regulating hippocampal serotonin and dopamine.** *European journal of pharmacology*, 822, 78-84, 2018.

Bueno-Herrera, M.; Pérez-Magarino, S. **Validation of an extraction method for the quantification of soluble free and insoluble bound phenolic compounds in wheat by HPLC-DAD.** *Journal of cereal science*, 93, 2020.

El-Askary, H. I.; Haggag, M. Y.; Abou-Hussein, D. R.; Hussein, S. M.; Sleem, A. A. **Bioactivity-guided study of passiflora caerulea l. leaf extracts.** *Iranian journal of pharmaceutical research*, 16, 46-57, 2017.

Gharari, Z.; Bagheri, K.; Danafar, H.; Sharafi, A. **Simultaneous determination of baicalein, chrysin and wogonin in four iranian scutellaria species by high performance liquid chromatography.** *Journal of applied research on medicinal and aromatic plants*, 16, 2020.

Giacomeli, R.; Gomes, M. G. De; Reolon, J. B.; Haas, S. E.; Colomé, L. M.; Jesse, C. R. **Chrysin loaded lipid-core nanocapsules ameliorates neurobehavioral alterations induced by β -amyloid1-42 in aged female mice.** *Behavioural brain research*, 390, 2020.

Hadas, E.; Ozarowski, M.; Derda, M.; Thiem, B.; Cholewinski, M.; Skrzpczak, L.; Gryszczynska, A.; Piasecka, A. **The use of extracts from passiflora spp. in helping the treatment of acanthamoebiasis.** *Acta poloniae pharmaceutica-drug research*, 74, 921-928, 2017.

Hadjmohammadi, M. R.; Nazari, S. S. **Separation optimization of quercetin, hesperetin and chrysin in honey by micellar liquid chromatography and experimental design.** *Journal of separation science*, 33, 3144-3151, 2010.

Kebal, L.; Pokajewicz, K.; Djebli, N.; Mostefa, N.; Poliwoda, A.; Wieczored, P. P. **HPLC-DAD profile of phenolic compounds and in vitro antioxidant activity of ficus carica l. fruits from two algerian varieties.** *Biomedicine and pharmacotherapy*, 155, 2022.

Maher, P. **The potential of flavonoids for the treatment of neurodegenerative diseases.** *International journal of molecular sciences*, 20, 12, 2019.

Medina, J. H.; Paladini, A. C.; Wolfman, C.; Stein, M. L. De; Calvo, D.; Diaz, L. E. et al. **Chrysin (5,7-Di-oh-Flavone), A naturally-occurring ligand for benzodiazepine receptors, with anticonvulsivant properties.** *Biochemical pharmacology*, 40, 2227-2231, 1990.

Minteguiga, M.; Wallace, F.; Basile, P.; Ferreira, F.; Olivaro, C.; Dellacassa, E. **Passiflora caerulea L. in: medicinal and aromatic plants of south america.** Vol. 2: Argentina, Chile And Uruguay, 411-427, 2021.

Mondin, C. A.; Cervi, A. C.; Moreira, G. R. P. **Sinopse das espécies de passiflora L. (passifloraceae) do Rio Grande Do Sul, Brasil.** *Revista brasileira de biociências*, 9, 3-27, 2011.

Nabavi, S. F.; Braidy, N.; Habtemariam, S.; Orhan, I. E.; Daglia, M.; Manaiy, A.; Gortzi, O.; Nabavi, S. **Neuroprotective effects of chrysin: from chemistry to medicine.** *Neurochemistry international*, 90, 224-231, 2015.

Naczk, M.; Shahidi, F. **Extraction and analysis of phenolics in food.** *Journal of chromatography A*, 1054, 95-111, 2004.

Nicácio, A. E.; Rodrigues, C. A.; Visentainer, J. V.; Naldaner, L. **Evaluation of the quechers method for the determination of phenolic compounds in yellow (brassica alba), brown (brassica juncea), and black (brassica nigra) mustard seeds.** *Food Chemistry*, 340, 2021.

Oroian, M.; Sorina, R. **Honey authentication based on physicochemical parameters and phenolic compounds.** *Computers and electronics in agriculture*, 138, 148-156, 2017.

Ozarowski, M.; Piasecka, A.; Paszel-Jaworska, A.; Chaves, D. S. De A.; Romaniuk, A.; Rybczynska, M.; Gryszczynska, A.; Sawikowska, A.; Kachlicki, P.; Mikolajczak, P. L.; Seremak-Mrozikiewicz, A.; Klejewski, A.; Thiem, B. **Comparison of bioactive compounds content in leaf extracts of passiflora incarnata, p. caerulea and p. alata and in vitro cytotoxic potential on leukemia cell lines.** *Revista brasileira de farmacognosia*, 28, 2, 2018.

Pichichero, E.; Cicconi, R.; Mattei, M.; Canini, A. **Chrysin-induced apoptosis is mediated through p38 and bax activation in B16-F1 And A375 melanoma cells.** *International journal of oncology*, 38, 473-483, 2011.

Pushpavalli, G.; Kalaiarasi, P.; Veeramani, C.; Pugalendi, K. V. **Effect of chrysin on hepatoprotective and antioxidant status in d-galactosamine-induced hepatitis in rats.** *European journal of pharmacology*, 631, 36-41, 2010.

Rahman, M. M.; Abdullah, A. T. M.; Sharif, M.; Jahan, S.; Kabir, M. A.; Motolab, M.; Khan, T. A. **Relative evaluation of in-vitro antioxidant potential and phenolic constituents by hplc-dad of brassica vegetables extracted in different solvents.** *Heliyon*, 10, 2022.

Rotta, E. M.; Rodrigues, C. A.; Jardim, I. C. S. F.; Maldaner, L.; Visentainer, J. V. **Determination of phenolic compounds and antioxidant activity in passion fruit pulp (passiflora spp.) using a modified quechers method and uhplc-ms/ms.** *LWT*, 100, 397-403, 2019.

Sequeto, P. L. **Efeitos dos flavonoides naringina, crisina e ghesperidina e do extrato hidroalcoólico de helianthus annuus na carcinogênese experimental do cólon.** Tese (Doutorado em bioquímica agrícola). Universidade Federal De Viçosa. Viçosa. 185p. 2012.

Talebi, M.; Farkhondeh, T.; Kopustinskiene, D. M.; Gandara, J. S.; Bernatoniene, J.; Samarghandian, S. **An updated review on the versatile role of chrysin in neurological diseases: chemistry, pharmacology, and drug delivery approaches.** *Biomedicine & pharmacotherapy*, 141, 2021.

Villar, I. C.; Jimenez, R.; Galisteo, M.; Garcio-Saura, M. F.; Zarzuelo, A.; Luarte, J. **Effect of chronic chrysin treatment in spontaneously hypertensive rats.** *Planta Medica*, 68, 845-847, 2002.

Zarzecki, M. S.; Araujo, S. M.; Bortolotto, V. C.; De Paula, M. T.; Jesse, C. R.; Prigol, M. **Hypolipidemic action of chrysin on triton wr-1339-induced hyperlipidemia in female C57BL/6 mice.** *Toxicology Reports*, 1, 200-208, 2014.

DETERMINAÇÃO DE NÍVEIS DE COBRE EM AMOSTRAS DE SEDIMENTOS DE CANAL DE DRENAGEM PLUVIAL-PELOTAS -RS POR ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA

Data de aceite: 01/08/2024

Michele Espinosa da Cunha

Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Sul-rio-grandense -Pelotas/RS.
Grupo de Pesquisa em Contaminantes Ambientais –GPCA-IFSUL- Campus Pelotas

Ana Paula Stefanelo e Silva

Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Sul-rio-grandense -Pelotas/RS.
Grupo de Pesquisa em Contaminantes Ambientais –GPCA-IFSUL- Campus Pelotas

Lucas Patrick Zillmer Santos

Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Sul-rio-grandense -Pelotas/RS.
Grupo de Pesquisa em Contaminantes Ambientais –GPCA-IFSUL- Campus Pelotas

Pedro José Sanches Filho

Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Sul-rio-grandense -Pelotas/RS.
Grupo de Pesquisa em Contaminantes Ambientais –GPCA-IFSUL- Campus Pelotas

INTRODUÇÃO

A Estrada do Engenho é uma via que atravessa zonas residenciais e não urbanizadas na cidade de Pelotas/RS, próxima ao canal São Gonçalo. Sua requalificação foi planejada para tornar a via uma nova opção para o turismo, para possibilitar a preservação da área de proteção ambiental e, futuramente, como alternativa para acesso ao bairro Laranjal. Tal zona tem sido alvo da disposição irregular de resíduos sólidos urbanos principalmente eletroeletrônicos fontes em potencial para liberação de vários metais tóxicos entre eles o cobre. Este, mesmo estando naturalmente presente no meio ambiente e exercendo função vital em muitos organismos, em quantidades elevadas, leva a efeitos acumulativos e tóxicos (VAGHETTI et al. 2009). As principais fontes antropogênicas deste metal no meio ambiente advêm da mineração, resíduos urbanos, lançamento esgoto doméstico, queima de carvão para geração de energia, de produtos

PALAVRAS CHAVE: Metal tóxico, contaminação ambiental, Sedimento, resíduos eletroeletrônicos.

antiaderentes presentes em pinturas, produtos utilizados da agricultura entre outras (AZEVEDO et al., 2003).

Assim, a análise quantitativa deste metal no meio ambiente torna-se uma necessidade para a detecção e controle do mesmo, buscando a prevenção e remediação da contaminação por cobre em zonas urbanas e seus corpos hídricos, para proteção dos ecossistemas envolvidos bem como os habitantes de tais regiões.

Paralelo a estrada do engenho encontra-se um canal de drenagem pluvial que recebe águas do bairro Areal, levando estas diretamente ao canal São Gonçalo. Este canal intercomunica a Lagoa Mirim e a Lagoa dos Patos (laguna), se desenvolvendo normalmente no sentido SO-NE, com uma extensão de aproximadamente 70 km (CALLIARI, et al, 2009). Esse fluxo, no entanto, pode se inverter o que geralmente ocorre em períodos de estiagem, quando esta for maior na bacia da Lagoa Mirim, ocorrendo penetração de água salgada da Laguna dos Patos, ou devido às ações dos ventos (HARTMANN, 1990; VALADÃO et al, 2016).

A ingestão de sais de cobre causa vômito, letargia, anemia hemolítica aguda, dano renal e hepático e, em alguns casos, morte. A ingestão de água contendo altas concentrações do metal pode produzir náusea, vômito, dor abdominal e diarreia. As crianças são mais sensíveis aos efeitos da exposição ao cobre. A exposição prolongada a concentrações elevadas do metal em alimentos ou água pode causar dano ao fígado de crianças. (AZEVEDO et al., 2003).

A toxicidade do cobre varia em relação a aspectos do ambiente de exposição, da sua forma química e em relação ao organismo e espécies expostas. Os mecanismos pelo qual o cobre irá agir no organismo a ele submetido dependerão inicialmente de sua absorção, o que diretamente afetará sua toxicidade. Porém acredita-se que, uma vez absorvido, o cobre induza a vários danos que podem levar à morte do organismo. Pesquisas realizadas com a exposição de diversas espécies de peixes ao cobre demonstraram que não somente sua absorção, mas a luta contra a absorção do cobre causa distúrbios nestes organismos aquáticos. Existe grande influência do meio na absorção do cobre, pois ele compete com outros metais pelos sítios ativos de ligação nas brânquias. Há também a influência das características do meio aquático nas formas químicas do cobre, o que influencia diretamente sua biodisponibilidade e, indiretamente, seus efeitos nos organismos, pois irá interferir na captação do metal do meio. Os efeitos dos fatores físico-químicos que afetam a toxicidade do cobre são muitos e a especificidade química da água de exposição irá determinar se existirá efeito na especificidade do cobre e dos resultados da forte relação da toxicidade do cobre livre (SAMPAIO, 2013).

O objetivo do presente trabalho foi determinar os níveis de cobre em amostras de sedimento do canal de drenagem pluvial paralelo a estrada do Engenho em Pelotas RS.

A coleta de amostras do sedimento foi realizada no canal de drenagem pluvial localizado ao lado da estrada do Engenho Pelotas -RS, no bairro São Gonçalo na cidade de Pelotas/RS, em 28 de abril de 2017, em onze pontos, conforme Figura 1, assim distribuídos:

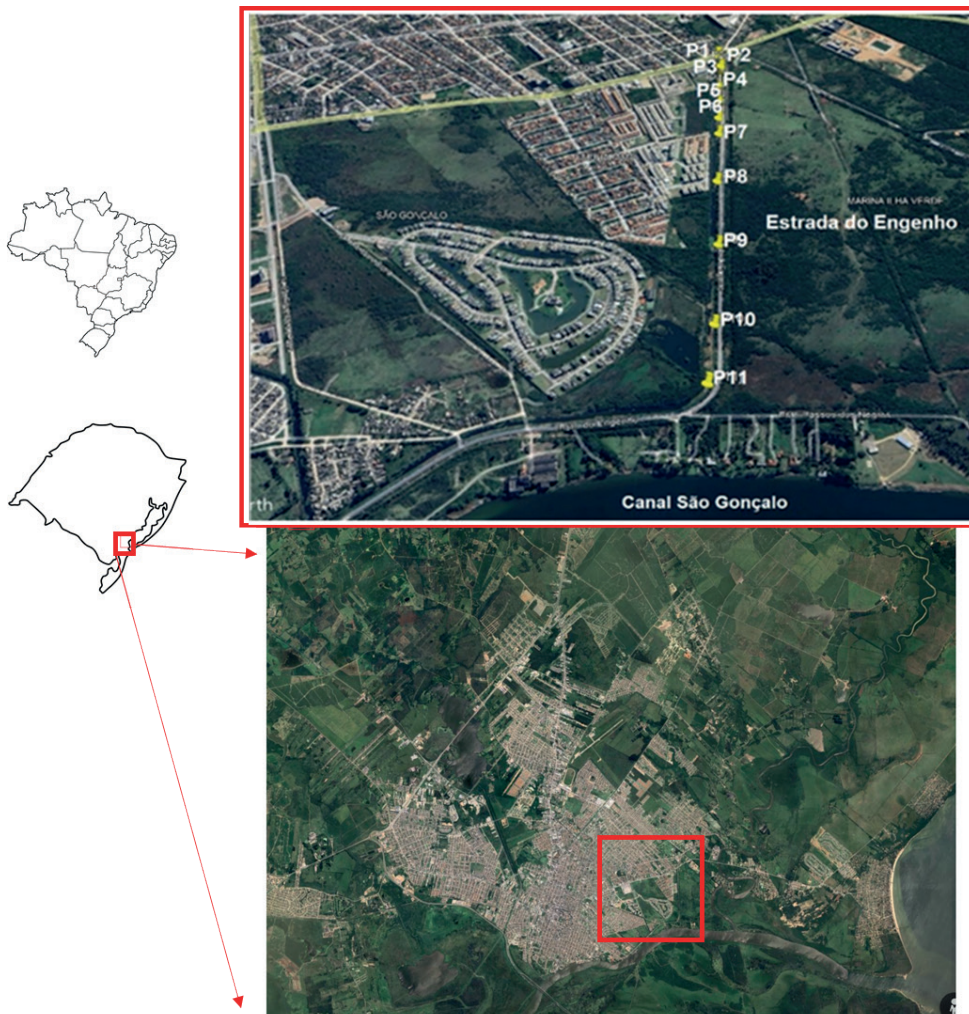


Figura 1 - Locais de coleta de amostras de sedimentos.

A escolha de tais pontos teve como base as características diferentes entre si, como exposição elevada a tráfego de veículos (P1), disposição irregular de resíduos doméstico e eletroeletrônicos (P2 a P7) e zona rural vegetação mais preservada (P8 a P11).

As amostras de sedimento superficial (cerca de 0-5 cm de profundidade) foram coletadas, com o auxílio de uma draga do tipo 'Van Veen'. O material foi retirado da porção central, sem contato com as paredes da mesma.

No momento da amostragem foram medidas a Condutividade com condutivímetro portátil marca INSTRUTHERM modelo CD-830. O pH do sedimento foi medido usando a mistura sedimento/água local na proporção de 1:2 descrito por Yoon et. al (2006).

Após coleta e análises preliminares, as amostras foram acondicionadas em frascos de polietileno, previamente descontaminados e conservado a 4°C. Na sequência, as

mesmas foram secas a 60 °C pelo período de 48 horas. 2 g da fração granulométrica menor que 0,075 mm foram digeridas com 4 mL de água régia (3 HCl:1 HNO₃), 4 mL de água ultrapura Milli-Q e 1 mL de HClO₄, HORTELLANI, et al, 2005). Este método de extração é considerado uma digestão pseudototal extraindo metais que possam vir a ser biodisponíveis não dissolvendo silicatos (U.S.EPA, 2012). Os extratos, filtrados e avolumados a 25,0 mL, foram analisados em um espectrômetro de absorção atômica (Espectrofotômetro de Absorção Atômica Avanta GBC 932 Plus), assim como padrões e brancos. As curvas de calibração variaram de 0,2 a 4 mg L⁻¹ e foram construídas a partir da diluição de soluções padrão do analito, marca Titrisol® Merck (1.000 mg L⁻¹). O metal tóxico analisado foi o Cobre, e as condições operacionais no espectrofotômetro, para o analito foram: comprimento de onda de 324,7 nm; energia de lâmpada de 15 mA e chama de ar-acetileno.

Para controle de qualidade dos resultados, foi analisado em conjunto, o material de referência certificado, NMCR#4, para solo e sedimento (obtido da Ultra Scientific Analytical Solutions) para avaliar a exatidão através da recuperação. Os limites de detecção (LD) e de quantificação (LQ) foram obtidos através de leituras do branco, baseados nas orientações da IUPAC (1997) que consiste na média das dez medidas do branco, calculando-se seu desvio padrão e multiplicando-se por três para o LD e por dez para o LQ dividindo-se pelo coeficiente angular da curva de calibração.

A análise granulométrica do sedimento foi realizada através de peneiramento, passando o sedimento por uma sequência de peneiras, classificando-o através do tamanho dos grãos peneirados (2mm; 1mm; 500µm; 250µm; 125µm; 63µm), conforme a escala de Wentworth. A partir da pesagem do material retido em cada uma das peneiras, foi realizado o cálculo determinando-se a porcentagem (%) granulométrica do sedimento, procedimento descrito por Suguio (1973).

A tabela 1 apresenta os valores de pH do sedimento condutividade da água, assim como as coordenadas de cada um dos pontos de amostragem

PONTO	COORDENADAS	PH SEDIMENTO	CONDUTIVIDADE $\mu\text{S}/\text{cm}25^\circ\text{C}$
1	Lat: -31° -45' -18" S Lon: -52° -18' -4" W	7,14	492,7
2	Lat: -31° -45' -21" S Lon: -52° -18' -4" W	7,03	574,5
3	Lat: -31° -45' -24" S Lon: -52° -18' -4" W	7,02	593,7
4	Lat: -31° -45' -26" S Lon: -52° -18' -4" W	7,08	584,3
5	Lat: -31° -45' -29" S Lon: -52° -18' -3" W	6,80	559,4
6	Lat: -31° -45' -32" S Lon: -52° -18' -3" W	6,82	604,6
7	Lat: -31° -45' -35" S Lon: -52° -18' -3" W	6,97	605,6
8	Lat: -31° -45' -43" S Lon: -52° -18' -3" W	6,83	620,7
9	Lat: -31° -45' -53" S Lon: -52° -18' -2" W	6,80	610,1
10	Lat: -31° -45' -4" S Lon: -52° -18' -1" W	6,70	548,0
11	Lat: -31° -46' -11" S Lon: -52° -18' -2" W	6,85	243,1

Tabela 1. Coordenadas e resultados para análises de pH e condutividade dos pontos de amostragem para determinação de cobre nos sedimentos do canal da Estrada do Engenho.

Os valores de pH encontram-se, próximos a neutralidade ou levemente ácidos, porem os dados de condutividade (Tabela 1) das águas, com valores entre 243,1 a 620,7 indicam uma alta carga de compostos transportados por este canal de águas pluviais. Em geral, níveis de água acima de 100 $\mu\text{S cm}^{-1}$ indicam ambiente afetado por escoamento superficial (BRASIL, Resolução CONAMA N°357).

Os resultados para as análises de granulometria podem ser vistos na Figura 2, que nos mostra de maneira geral que os pontos de P2 a P11 apresentam um predomínio de uma granulometria entre 0,250 a 00,63mm. Sedimentos com granulometria mais fina tendem a possuir a maior concentração de contaminantes, já que estes apresentam maior área superficial para adsorção, além de indicarem ambiente de baixa energia que favorecem deposição de material e suspensão transportado pelas águas (COTTA, 2006).

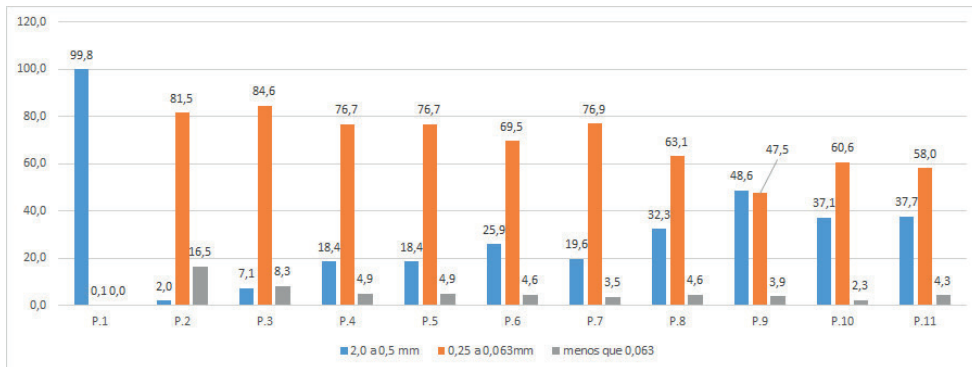


Figura 2. Distribuição granulométrica em % das frações dos pontos amostrais.

Quando avaliamos os níveis de cobre apresentados na tabela 2 observa-se que o P1 apresenta o menor valor, ponto que apresenta a fração entre 2,0 a 0,5 mm predominante, comportamento já descrito em outros trabalhos (Sanches Filho & Peil, 2015).

Pontos	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	P8	P9	P10	P11
Níveis	1,0	39,9	44,8	47,8	47,0	46,6	41,5	32,3	24,3	20,2	23,7
RSDs%	±22,5	±1,9	±2,9	±0,5	±2,8	±0,6	±3,8	±2,4	±5,3	±1,8	±2,6

Tabela 2. Níveis de cobre encontrados nos pontos de amostragem, em mg·Kg⁻¹ ± desvio padrão relativo em %.

Os níveis de cobre na porção do canal entre os pontos P2 a P7 ultrapassa o limite de 35,7 mg·Kg⁻¹ estabelecido pelo CONAMA (2012), para o metal cobre. Sendo os pontos próximos ao descarte de resíduos urbanos o que sugere a entrada deste metal no canal em estudo por lixiviação e arraste do material através do *run-off*.

Os níveis chamam atenção quando comparados a outros estudos desenvolvidos na mesma região apresentados na tabela 3, pois de forma geral apresentam-se superiores aos demais estudos.

Locais de amostragem	Níveis de Cu (mg kg ⁻¹ ± RSD %)	Referência	Data da coleta
Canal do pepino	5,1 ± 17,4 - 34,0 ± 3,5	SANCHES FILHO & PEIL; 2015	Verão 2009 (dezembro)
Canal São Gonçalo	12,68 ± 1,04 - 16,96 ± 1,06	PINTO, 2014	Verão 2013
Canal São Gonçalo	10,12 ± 0,77 - 102,03 ± 2,09	PINTO, 2014	Inverno 2013
Canal São Gonçalo	5,00 ± 4,6 – 22,90 ± 4,45	VALADÃO, et. al. 2016	Inverno 2011
Canal São Gonçalo	8,40 ± 10,47 – 12,00 ± 2,75	VALADÃO, et. al. 2016	Verão 2012
Saco do Laranjal	4,10 ± 3,17 - 6,70 ± 8,66	BETEMPS & SANCHES FILHO, 2012	Inverno 2009
Saco do Laranjal	4,70 ± 2,34 - 14,90 ± 0,20	BETEMPS & SANCHES FILHO, 2012	Verão 2010
Canal prolongamento da avenida Bento Gonçalves	0,60 ± 5,00 - 38,40 ± 5,68	RANGEL & SANCHES FILHO, 2014	Outono 2012

Tabela3: Níveis de cobre encontrados em outros estudos na região de Pelotas RS- mg·Kg⁻¹ ± desvio padrão relativo em %

Os resultados das análises foram considerados exatos e precisos com recuperações (para o material de referência certificado) de 95,2% e precisão inferiores a 5,3% (a partir dos RSDs%), em acordo com Jesus, et al,(2004) e INMETRO (2016) que considera recuperações entre 90 e 107% e precisões com RSDs menores que 5,3% aceitáveis, para faixa de de 100 mg kg⁻¹ , e recuperações de 80 a 110% e precisões com RSDs menores que 7,3% para níveis de 10 mg kg⁻¹ .

O limite de quantificação foi de 0,3 mg Kg⁻¹ e de detecção 0,1 mg Kg⁻¹, Valores em acordos com outros estudo que utilizaram o mesmo método (VALADÃO et al., 2016, BETEMPS e SANCHES 2012)

Este estudo comprovou a estreita relação dos níveis de cobre com a disposição inadequada de resíduos sólidos pela disposição irregular de resíduos doméstico e eletroeletrônicos. Tais dados são de extrema importância uma vez que esta região está sujeita a alagamentos o que favorece a migração deste metal, bem como outros contaminantes para importantes corpos hídricos da região, como o Canal São Gonçalo e a Lagoa dos Patos.

AGRADECIMENTOS

Agradecemos à PROPESP –IFSUL pela estrutura e financiamento

REFERENCIAS

AZEVEDO, F.A.; CHASIN, A.A.M. Metais: Gerenciamento da toxicidade. São Paulo: Editora Atheneu, 2003. 554p

BETEMPS, G. R.; FILHO, P. J. S.. Estudo sazonal de metais pesados no sedimento do Saco do Laranjal - Pelotas -RS. Journal of the Brazilian Society of Ecotoxicology, v.7, n.2, p.79-84. 2012. DOI: <http://doi.org/10.5132/jbse.2012.02.012>

BRASIL, Resolução CONAMA N°357, de 17 março de 2005, 2013. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências Accessed August Available: <http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf>.

CALLIARI, L. J.. Fine grain sediment transport and deposition in the Patos Lagoon–Cassino beach sedimentar system. Continental Shelf Research, v.29, n.3, p.515-529, 2009. DOI: <http://doi.org/10.1016/j.csr.2008.09.019>

CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução n° 454. 1° de novembro de 2012.

COTTA, J. A. O.; REZENDE, M. O. O.; PIOVANI, M. R.. Avaliação do teor de metais em sedimento do rio Betari no Parque Estadual Turístico do Alto Ribeira - PETAR, São Paulo, Brasil. Química Nova, v.29, n.1, p.40-45, 2006

HARTMANN, C.; HARKOT, P. F. C.. Influência do canal São Gonçalo no aporte de sedimentos para o estuário da Laguna dos Patos - RS. Revista Brasileira de Geociências, v.20, n.2, p.329-332, 1990.

HORTELLANI, M. A.. Evaluation of mercury contamination in sediments from Santos - São Vicente Estuarine System, São Paulo State, Brazil. Journal of the Brazilian Chemical Society, v.16, n.6, p.1140-1149, 2005

INMETRO - Instituto Nacional de Metrologia. Qualidade e Tecnologia. Orientação sobre validação de métodos analíticos. DOQ-CGCRE-008. 2016.

IUPAC. International Union of Pure and Applied Chemistry. Chemistry Compendium of Chemical Terminology. 2 ed.1997.

JESUS, H. C. Distribuição de metais pesados em sedimentos do sistema estuarino da Ilha de Vitória - ES. Química Nova, v.27, n.3, p.378-386, 2004.

PINTO, A. M. T. P. Desenvolvimento de método de preparo de amostra para determinação de Cu e Zn em sedimentos e avaliação do grau de contaminação do Canal São Gonçalo em Pelotas-RS. Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Pelotas, 2014.

VAGHETTI, J. C. P. Utilização de biossorventes para remediação de efluentes aquosos contaminados com íons metálicos UFRGS – Instituto de Química. 2009.

RANGEL, E. M.; SANCHES FILHO, P. J. Determinação de metais traço no sedimento do canal do prolongamento da Avenida Bento Gonçalves, Pelotas (RS). Revista Ibero-Americana de Ciências Ambientais, Aquidabã, v.5, n.1, p.229-241, 2014. DOI: <http://dx.doi.org/10.6008/SPC2179-6858.2014.001.0016>

SAMPAIO, F. G. O uso do sulfato de cobre em ecossistemas aquáticos: fatores que afetam sua toxicidade em peixes de água doce. Jaguariúna, SP: Embrapa Meio Ambiente, 2013. 101 p.

SANCHES FILHO, P. J.; PEIL, A. P. Q. Determinação de metais pesados em amostras de sedimento do Canal do Pepino - Pelotas (RS). Revista Ibero-Americana de Ciências Ambientais, Aquidabã, v.6, n.1, p.262-268, 2015. DOI: <http://dx.doi.org/10.6008/SPC2179-6858.2015.001.0020>

SUGUIO, K. Introdução à sedimentologia. Ed. Edgar Blucher, São Paulo, SP, 1973.

U.S.EPA. United States Environmental Protection Agency. Procedure for the derivation of Equilibrium Partitioning Sediment Benchmarks (ESBs) for the protection of benthic organisms: metal mixtures (cadmium, cooper, lead, nickel, silver and zinc). Office of Research and Development. Washington, 2005.

VALADÃO, L. S.; GARCIA, J. F. C.; SANCHES FILHO, P. J.; PINTO, A. M. T. P. Determinação de elementos traço no sedimento do canal São Gonçalo, Pelotas, Rio Grande do Sul. Revista Ibero-Americana de Ciências Ambientais, v.7, n.1, p.210-220, 2016. DOI: <http://doi.org/10.6008/SPC2179-6858.2016.001.0018>

YOON, J.; CAO, X.; ZHOU, Q.; MA, L. Q.. Accumulation of Pb, Cu, and Zn in native plants growing on a contaminated Florida site. Science of the Total Environment. v.368, p.456–464, 2006. DOI: <http://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2006.01.016>

USO DE LODO BIOLÓGICO NO CULTIVO DE TOMATE E SUA INFLUÊNCIA NA CONCENTRAÇÃO RESIDUAL DE TEBUCONAZOL E NA ATIVIDADE MICROBIANA

Data de submissão: 20/06/2024

Data de aceite: 01/08/2024

Giani Mariza Britzius Barwald

Instituto Federal Sul-rio-grandense -
IFSUL
Pelotas - RS
<http://lattes.cnpq.br/0429818788026737>

Daniel Ricardo Arsand

Instituto Federal Sul-rio-grandense -
IFSUL
Pelotas - RS
<http://lattes.cnpq.br/2243464346389170>

Sabrina Manke Schwanz

Instituto Federal Sul-rio-grandense -
IFSUL
Pelotas - RS
<http://lattes.cnpq.br/4441895788530631>

concentrações de lodo biológico e o tebuconazol foi aplicado em diferentes concentrações, conforme planejamento experimental. Foram determinadas as concentrações residuais de tebuconazol no solo e no tomate, bem como a respiração basal e o carbono da biomassa microbiana no solo. Os resultados mostraram que o lodo biológico da indústria do arroz em estudo destinado ao cultivo do tomate aumenta a qualidade do solo, embora não interferiu nos resíduos do tebuconazol no solo e no tomate durante os experimentos.

PALAVRAS-CHAVE: lodo industrial tratado, atividade microbiana no solo, resíduos de tebuconazol.

RESUMO: O objetivo deste trabalho foi avaliar a influência do uso de lodo biológico de estação de tratamento de efluentes de indústria do arroz no cultivo do tomate e sua influência na concentração residual de tebuconazol no tomate e no solo, bem como sua influência na atividade microbiana do solo. Os experimentos foram realizados durante 90 dias aplicando um delineamento central composto (DCC) totalizando 10 experimentos. Mudanças de tomateiro foram cultivadas em solo contendo diferentes

USE OF BIOLOGICAL SLUDGE IN TOMATO CULTIVATION AND ITS INFLUENCE ON RESIDUAL CONCENTRATION OF TEBUCONAZOLE AND MICROBIAL ACTIVITY

ABSTRACT: The aim of this work was evaluate the influence of the use of biological sludge from wastewater treatment plant of a rice industry in tomato cultivation and its influence on residual concentration of tebuconazole in tomato and soil, and its

influence on the microbial activity of the soil. The experiments were carrying out during 90 days applying a composite central design (CCD) totalizing 10 experiments. Tomato seedlings were cultivated in soil containing different concentrations of biological sludge and tebuconazole was applied in different concentrations, according to experimental design. Residual concentrations of tebuconazole in tomato and soil as well basal respiration and carbon microbial biomass in soil were determined. The results showed the biological sludge from rice industry destined to tomato cultivation increase the quality of soil, although it did not interfere with tebuconazole residues in the soil and tomatoes during the experiments.

KEYWORDS: treated industrial sludge, microbial activity in the soil, tebuconazole residues.

INTRODUÇÃO

No cenário agrícola mundial o tomate (*Solanum lycopersicum*) é considerado como uma das culturas mais expressivas, consumido principalmente *in natura*. Devido à alta incidência e susceptibilidade a pragas e doenças, o tomateiro é uma das culturas de maior consumo de agrotóxicos por área cultivada (EPAGRI, 2022). O uso de substâncias químicas nessa cultura tem sido mencionado como um dos grandes problemas relacionados à qualidade do fruto (ARIAS et al., 2014). O Brasil é classificado pela Organização das Nações Unidas para a Agricultura e Alimentação (FAO) como um dos países com maior uso de agrotóxicos já na década passada (ALVES et al., 2010). Os danos ambientais provocados pelos agrotóxicos não se restringem somente à contaminação dos recursos naturais, estes produtos também acarretam sérios problemas à saúde humana. Agricultores e consumidores são afetados devido aos teores usados acima do Limite Máximo de Resíduos (LMR) (OSHITA, 2015).

No cultivo do tomate, o tebuconazol (TEB) é um dos agrotóxicos mais utilizados. Este fungicida pertence ao grupo dos triazóis e é utilizado para a prevenção e controle da pinta-preta (*Alternaria solani*) e da septoriose (*Septoria lycopersici*) (AGROFIT, 2016).

O TEB é um fungicida hidrofóbico com baixa solubilidade em água e lenta degradação no solo, apresentando elevada persistência, podendo ser maior que 365 dias, além de um alto valor de coeficiente de adsorção (K_{oc}) (ÁLVAREZ-MARTIN et al., 2016).

O conhecimento dos processos relacionados ao comportamento dos agrotóxicos é importante para avaliar riscos de contaminação ambiental. A degradação, biótica ou abiótica, é um processo fundamental para atenuação dos níveis de resíduos de agrotóxicos no solo (SHUAI et al., 2012) e resulta na minimização dos impactos ambientais, bem como na melhor qualidade dos produtos agrícolas e na redução dos seu danos (TOLEDO, 2015). As propriedades físicas, químicas e biológicas do solo, tais como pH, teor de carbono orgânico e atividade microbiana, são de grande importância no estudo da degradação de agrotóxicos no solo, pois influenciam sua taxa de degradação (MUELLER et al., 2010; LOURENCETTI et al., 2012). O uso de sistemas de biorremediação com o uso de bactérias e fungos obtidas em vermicompostagem (DIAZ et al., 2016) e microrganismos presentes em lodos tratados

tem mostrado elevada atividade microbiana e potencial de biodegradação de compostos orgânicos (BOHM et al., 2016). Alguns estudos obtiveram resultados satisfatórios com o emprego de bactérias *Acinetobacter* sp como degradadora de herbicidas presentes no solo. Essas bactérias se alimentam dos pesticidas que vão se depositando de forma a acelerar o processo natural de biodegradação (COLLA et al., 2008).

O lodo biológico é um resíduo gerado pela maioria das indústrias, e em grande quantidade, no tratamento de seus efluentes. A presença de teores significativos de nitrogênio e fósforo, além de altos teores de matéria orgânica no lodo biológico favorece a destinação deste resíduo na agricultura, atuando como fonte de nutrientes necessários para as plantas (QI LIANG et al., 2014).

Neste sentido, o objetivo deste trabalho foi avaliar a destinação de lodo biológico proveniente de arrozeira em solo para cultivo de tomates e sua influência na concentração residual de TEB neste meio, no tomate e na atividade microbiana do solo.

MATERIAIS E MÉTODOS

Insumos

As mudas de tomate foram obtidas no comércio local. O lodo biológico utilizado foi originário de reator biológico anaeróbio de uma arrozeira localizada no município de Pelotas/RS.

Utilizou-se como fonte de TEB o produto químico Folicur 200 EC[®], obtido no comércio local com a concentração de 200 g.L⁻¹ de ingrediente ativo.

Todos os reagentes utilizados foram de grau analítico de pureza e todas as soluções foram preparadas utilizando água ultrapura (Milipore[®], Molsheim, França). As soluções-padrão foram preparadas pouco tempo antes das análises, os padrões foram obtidos da Sigma-Aldrich[®] (Munique, Alemanha). Acetonitrila grau HPLC (JT Baker[®], Cidade do Mexico, Mexico), ácido acético, ácido fórmico, MgSO₄ e NaCl (Sigma-Aldrich[®], Monique, Alemanha) foram usados para o clean up e metodologia analítica.

Amostragem e *clean up*

As amostras de tomate foram extraídas com base em estudo realizado por Anastassiades et al. (2003): 10 g de amostra previamente homogeneizada foram colocadas num tubo de centrífuga de polipropileno (50 mL); em seguida, foram adicionados 100 µL de ácido acético e 10 mL de acetonitrila e a mistura foi agitada a mão durante 15 s; após, foi agitada vigorosamente num agitador de laboratório durante 1 min; 4 g de sulfato de magnésio anidro e 1 g de cloreto de sódio foram adicionados e a mistura foi imediatamente agitada por 15 s; depois deste procedimento, foi agitada vigorosamente num agitador de laboratório durante 1 min e centrifugado a 5000 RPM durante 5 min. Para a limpeza,

1,5 mL do sobrenadante foi transferida para um frasco de centrífuga contendo 25 mg de adsorvente PSA e 150 mg de MgSO_4 anidro; foi agitada em vórtice durante 1 min, seguida de centrifugação a 4000 RPM durante 5 min. O extrato foi transferido para um frasco para análises subsequentes. Exatidão e precisão foram estudadas e amostras em branco foram incrementadas em três níveis (0,001; 0,005 e 0,01 mg.kg^{-1}) e submetido ao procedimento de extração. Recuperações entre 101 e 115%, com desvio padrão relativo (RSD) inferior a 18% foram alcançados.

As amostras de solo foram extraídas segundo método adotado por Arias et al., (2014). Uma amostra de 10 g de solo seco foi colocada num tubo de centrífuga de polipropileno (50 mL) e, em seguida, foram adicionados 100 μL de ácido acético e 10 mL de acetonitrila e a mistura foi agitada por 15 s; depois disso, foi agitada vigorosamente por 1 min; 4 g de sulfato de magnésio anidro e 1 g de cloreto de sódio foram adicionados à mistura que foi agitada durante 15 s. Posteriormente, foi agitada vigorosamente por 1 min; centrifugado a 5000 RPM durante 5 min. Para a otimização de limpeza utilizou-se 50 mg de quitosana e 150 mg de MgSO_4 adicionados a 2 mL do extrato, seguida de agitação por 1 min e centrifugação a 4000 RPM por 5 min. O extrato foi transferido para um frasco para subseqüente determinação cromatográfica. A exatidão e precisão foram estudadas e amostras em branco foram incrementadas em dois níveis (0,005 e 0,01 mg.kg^{-1}) e submetidos ao processo de extração. Recuperações entre 82 e 102%, com desvio padrão relativo (RSD) inferiores a 13% foram alcançados.

Métodos analíticos

TEB foi analisado com auxílio de cromatografia líquida (LC-MS/MS) com detecção em espectrometria de massa acoplada com auxílio de equipamento Waters Alliance 2695 Separations Module (Waters, Milford, EUA) equipado com amostrador automático, desgaseificador de membrana e uma bomba quaternária. A espectrometria de massa foi realizada no equipamento Micromass Quattro micro API (Waters, Milford, EUA) com uma interface ESI.

As Condições da LC-MS/MS foram baseadas nos parâmetros adotados por Caldas et al. (2010). Foi usada uma coluna analítica XTerra 3,5 mm de tamanho de partícula (50x3 mm i.d.) (Waters, Milford, MA, EUA), e a composição da fase móvel foi acetonitrila: água (52:48, v/v), acidificada com 0,1% de ácido fórmico com um caudal constante de 0,4 mL.min^{-1} . O tempo total da corrida foi de 5 minutos com voltagem de 3,5 kV, com nebulizador e dessolvatação (gás de secagem), os fluxos foram fixados em 350 e 150 L.h^{-1} , respectivamente; no bloco de origem e dessolvatação as temperaturas foram 120 e 350°C, respectivamente. As transições m/z 308 > 70 com uma tensão de cone 40 V e energia de colisão 20 eV, m/z 308 > 124,9 usando uma tensão de cone 30 V e energia de colisão de 40 eV foram selecionados para o modo de reação múltipla monitoramento (MRM), devido à

sua alta estabilidade e intensidade. As amostras foram quantificadas por meio de curvas de calibração matrizes combinadas ($r > 0,99$) que variaram 0,001-0,1 mg.kg⁻¹. O limite mínimo de quantificação (LOQ) de amostras de resíduo no tomate e no solo foi de 0,001 mg.kg⁻¹.

A respiração basal foi determinada por meio da quantificação de CO₂ liberado no processo de respiração microbiana durante 28 dias. Conforme método utilizado por Bohm et al. (2016), o CO₂ foi quantificado por titulometria, com solução de HCl 1 mol.L⁻¹, após a adição de solução de BaCl₂ (25% m/v) e 3 gotas de fenolftaleína (1%) como indicador. A quantidade de CO₂ liberada em cada tratamento e período de avaliação foi calculada pela equação (1).

$$BR = (VPB - VA) \cdot Mac \cdot Eq.C - CO_2 \text{ } [\mu\text{g CO}_2 \text{ g}^{-1} \text{ h}^{-1}] \quad (1)$$

Sendo: VPB= volume de HCl gasto na prova em branco; VA= Volume de HCl gasto na amostra; Mac= concentração do HCl; Eq. C-CO₂ = equivalente grama do C-CO₂. Os resultados foram expressos em μg CO₂ g⁻¹.h⁻¹.

Os teores de carbono da biomassa microbiana (CBM) foram determinados baseando-se no método adotado por Bohm et. al. (2016). Amostras de 40 g de substrato foram pesadas (para cada tratamento foi corrigido o peso de acordo com a umidade); colocou-se uma das amostras em placas de Petri e a outra em frasco *snap-cap* de 100 mL; irradiou-se a amostra da placa de Petri em forno de microondas durante 4 minutos. Transportou-se a amostra irradiada para frasco *snap-cap* de 100 mL e acrescentou-se, tanto nas amostras irradiadas como nas não irradiadas, 50 mL de solução K₂SO₄ 0,5 mol.L⁻¹; agitou-se durante 30 min a 100 RPM (com os *snap-cap* deitados); as amostras foram colocadas em tubos falcon e centrifugados por 10 min (1500 RPM); retirou-se uma alíquota de 25 mL do sobrenadante e colocou-se em frasco erlenmeyer de 250 mL; fez-se uma prova em branco em um erlenmeyer com 25 mL do K₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹; adicionou-se 5 mL de K₂Cr₂O₇ 1,25 cmolc.L⁻¹ e 10 mL de H₂SO₄ concentrado e se deixou arrefecer; adicionou-se 50 mL de água destilada e agitou-se. Acrescentou-se 3 gotas do indicador ferroína e se titulou com FeSO₄ 0,25 cmolc.L⁻¹. O CBM foi calculado de acordo com a equação 2.

$$CBM = \frac{(C_i - C_{ni})}{K_c [\mu\text{g} \cdot \text{CO}_2 \text{ g}^{-1}]} \quad (2)$$

Onde: Onde C_i e C_{ni} são o “teor de C” das amostras irradiadas e não irradiadas, respectivamente; e K_c é o fator de correção 0,33 (BOHM et al., 2016).

DELINEAMENTO EXPERIMENTAL

O experimento foi realizado em casa de vegetação na área experimental do IFSul *campus* Pelotas (31°46'00.8»S 52°21'12.6»W). O experimento foi feito com o uso de vasos poliméricos com capacidade de 8 kg cada. A otimização do processo foi realizada utilizando-se planejamento fatorial com análise por superfície de resposta através do modelo Composto Central (CCD). Os parâmetros testados e avaliados foram: quantidade de tebuconazol aplicada e quantidade de lodo adicionado no solo. A quantidade considerada ideal de lodo foi calculada para suprir a necessidade de nitrogênio das plantas. Os experimentos foram de 73 dias na etapa de otimização. A matriz de experimentos resultante totaliza 10 experimentos, sendo: fatoriais (combinações dos níveis +1 e -1), centrais (nível 0) e pontos axiais (+1,41 e -1,41). A análise, bem como a matriz por superfície de resposta, foi realizada com o auxílio do software Statística 10.0. Os fatores, bem como os níveis utilizados no experimento estão apresentados na Tabela 1.

Fatores		Níveis				
		-1,41	-1	0	+1	+1,41
TEB aplicado (g.ha ⁻¹)		0	60	200	340	400
Aplicação de lodo (g.Kg ⁻¹)		0	5	16,5	28	33

Tratamento (n)	TEB aplicado (g.ha ⁻¹)	Lodo aplicado (mg.Kg ⁻¹)
1	(-1)	(-1)
2	(-1)	(1)
3	(1)	(-1)
4	(1)	(1)
5	(-1,41)	(0)
6	(1,41)	(0)
7	(0)	(-1,41)
8	(0)	(1,41)
9	(0)	(0)
10	(0)	(0)

Tabela 1. Planejamento experimental, níveis e fatores utilizados nos tratamentos do experimento.

O fungicida foi aplicado no cultivo 33 dias após o transplante. Aos 40 dias após a aplicação do fungicida coletou-se amostras de solo de 0 a 10 cm de profundidade, com auxílio de uma colher de polímero, para análise residual do tebuconazol, avaliação do carbono da biomassa microbiana e respiração basal. Nesse mesmo período, foram coletados os frutos de tomate para análise residual do tebuconazol.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os teores residuais de TEB no solo variaram de 0,001 a 0,08 mg.kg⁻¹ (tabela 02). Os resultados apresentaram correlação entre os valores de TEB aplicado e o resíduo desse pesticida encontrado no solo (p : 0,000067), porém, a quantidade de lodo utilizada não interfere significativamente no resíduo do TEB mas apresenta alguma interação (p : 0,013725), o que pode ser observado no tratamento 7 onde o maior teor de resíduo no solo ocorreu na ausência de lodo, em outro sentido no tratamento 3 que possui uma dosagem elevada de TEB (340 g.ha⁻¹) e uma dosagem baixa de lodo (5 g.kg⁻¹) resultante em um valor 50% menor de resíduo no solo. Este comportamento foi atribuído ao maior teor de matéria orgânica devido ao uso do lodo nos experimentos e ao seu alto K_{oc} , aumentando a interação entre o TEB e o solo. O modelo resultante (r^2 : 0,894) que realiza o TEB residual no solo considerando o TEB aplicado e a quantidade de lodo utilizado é apresentado na equação 3.

$$TEB_{residual} = 0.032557 + 0.017049.C_{TEB} - 0.00847.C_{TEB}^2 + 0.011403.C_{SLUDGE}^2 - 0.00444.C_{SLUDGE} + 0.00575.C_{TEB}.C_{SLUDGE} \quad (3)$$

Onde “ $TEB_{residual}$ ” é a concentração residual de TEB; “ C_{TEB} ” é a dosagem de TEB aplicada; e “ C_{SLUDGE} ” é a concentração de lodo biológico utilizado.

Treatment (n)	Residual de TEB no solo (mg.Kg ⁻¹)	Residual de TEB no tomate (mg.Kg ⁻¹)
1	0,011	0,001
2	0,01	0
3	0,04	0,004
4	0,062	0,005
5	0,001	0
6	0,04	0,07
7	0,08	0,006
8	0,04	0,001
9	0,029	0,039
10	0,036	0,031

Tabela 02. Concentração média de TEB residual no solo e no fruto de tomate cultivado com aplicação de lodo biológico.

Na curva de superfície de resposta para o resíduo TEB no solo (Figura 01) foi observada uma influência direta entre os teores de TEB aplicado e os resíduos do mesmo no solo: os resíduos de TEB foram maiores para as maiores aplicações desse fungicida, porém a dosagem aplicada de 340 ou 400 g.ha⁻¹ não diferiu entre si.

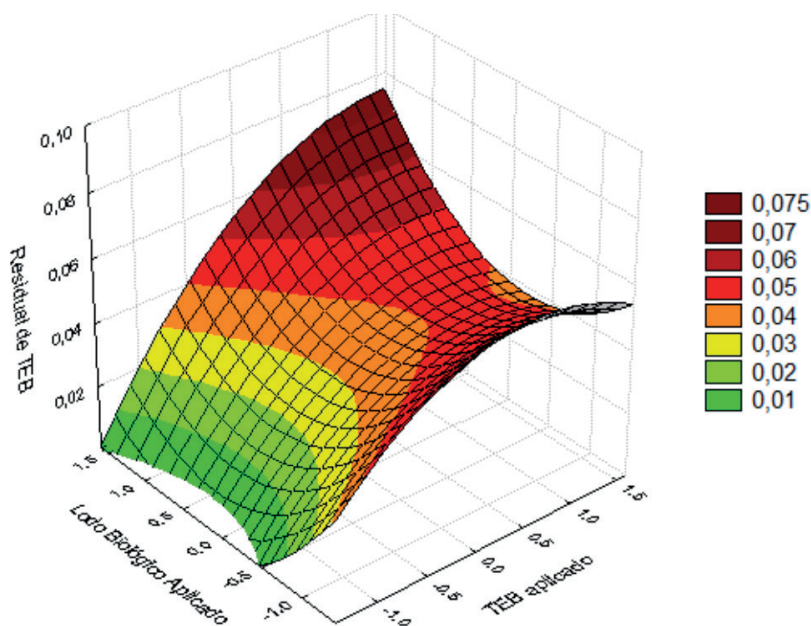


Figura 01. Superfície de resposta do resíduo de TEB no solo.

Maiores resíduos foram obtidos com menores dosagens de lodo biológico aplicado. A presença do lodo biológico durante o cultivo influenciou positivamente na possível degradação do pesticida. Esse resultado corrobora aos com os obtidos em estudos realizados por Alvarez-Martín et al. (2016), no qual a aplicação de lodo industrial obtido do processamento de cogumelos em solos, resultou em menor tempo de degradação de TEB. Para Diaz et al. (2016), TEB é persistente no solo e quando aplicado em altas dosagens afeta a atividade de nitrificação devido ao efeito negativo sobre a população de fungos, resultando em grande faixa de nutrientes disponíveis para bactérias amonificantes. Nesse estudo não foram estudadas em específico o efeito sobre bactérias e fungos isolados, como no estudo realizado por Diaz et al. (2016), mas verificou-se que os resíduos de TEB variaram em função das dosagens aplicadas o que pode estar relacionada com a persistência de populações microbianas no solo conforme mencionado em seus estudos anteriores sobre populações isoladas de bactérias degradantes de pesticidas.

Quanto aos resíduos de TEB no tomate, os resultados variaram de 0 a 0,07 mg.kg⁻¹ (Tabela 02). Verificou-se uma correlação entre os teores de TEB aplicado e os resíduos no fruto (p : 0,003527), bem como as dosagens de lodo biológico adicionados ao solo também evidenciaram influencia nesse resultado (p : 0,001465). O modelo matemático que representa essas relações (r^2 : 0,82028) é apresentado na equação 4.

$$TEB_{residual} = 0.035 + 0.013374.C_{TEB} - 0.00419.C_{TEB}^2 - 0,01994.C_{SLUDGE}^2 - 0.0088.C_{SLUDGE} + 0.00500.C_{TEB}.C_{SLUDGE} \quad (4)$$

Na curva de superfície de resposta dos resíduos de TEB no tomate (Figura 02) foi possível verificar que as maiores aplicações de TEB resultaram em maiores concentrações de resíduos no tomate. A aplicação de 400 g.ha⁻¹ de TEB resultou em teores 0,07 mg.kg⁻¹, em contrapartida a dosagem recomendada 200 g.ha⁻¹ resultou em média 0,035 mg.kg⁻¹. Em relação às dosagens de lodo aplicações de 33 g.kg⁻¹ (tratamento 8) de lodo resultaram em 0,001 mg.kg⁻¹ de resíduo enquanto que a ausência de lodo (tratamento 7) resultou em valor bem maior de resíduo (0,006 mg.kg⁻¹) para uma mesma dosagem de TEB aplicada. Esses teores de resíduos detectados estão todos dentro da faixa limite para resíduos de TEB no tomate, pois segundo AGROFIT (2016) os limites máximos de ase resíduo no Brasil é de 0,1 mg kg⁻¹.

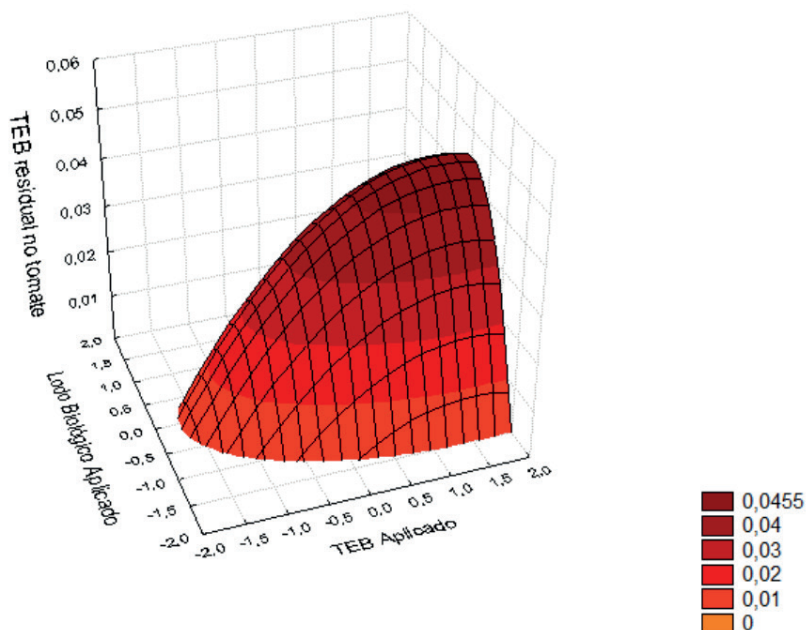


Figura 02. Superfície de resposta do residual de TEB no tomate cultivado com aplicações de diferentes dosagens de aplicação TEB e com uso de lodo biológico no solo.

Na tabela 3 são apresentados os resultados da RB e CBM. As taxas de respiração basal (RB) variaram de 0,306 a 0,683 $\mu\text{g C-CO}_2 \text{ g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, sendo maiores nos tratamentos 8 e 9 (Tabela 03). Verificou-se uma correlação (p : 0,000375) entre os teores de lodo biológico aplicado e as taxas de RB, porém as dosagens de TEB aplicado não interferiram nessa variável (p : 0,409981). As maiores dosagens de lodo aplicado resultaram em maiores taxas de RB, indicando maior atividade microbiana do solo (Figura 03). O coeficiente de regressão (r^2) foi 0,857 para essa variável.

Tratamento (n)	RB ($\mu\text{g C-CO}_2 \text{ g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$)	CBM ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)
1	0,38118	102,27
2	0,60440	113,64
3	0,42294	90,91
4	0,45466	147,73
5	0,42840	170,45
6	0,50320	147,73
7	0,30578	79,55
8	0,68294	238,64
9	0,65380	113,64
10	0,61070	102,27

Tabela 03. Teores de respiração basal (RB) e carbono da biomassa microbiana (CBM) do solo utilizado para cultivo de tomate com diferentes dosagens de aplicação de TEB e lodo biológico.

Na curva de superfície de resposta da respiração basal em função das dosagens de TEB e lodo adicionados (Figura 03) foi possível verificar que a adição de lodo favoreceu a RB. Para a aplicação de 33 g kg^{-1} de lodo (tratamento 8) resultou em 0,746 $\mu\text{g C-CO}_2 \text{ g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ de RB, enquanto que o cultivo sem lodo resultou em 0,232 $\mu\text{g C-CO}_2 \text{ g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ (tratamento 7).

$$\text{Model: } y=b_0+b_1*x_1+b_{11}*x_1^2+b_{22}*x_2^2+b_2*x_2+x_1*x_2*b_{12}$$

$$z=(,619852)+(,017024)*x+(-,10075)*x^2+(-,05604)*y^2+(,0932)*y+x*y*(-,03945)$$

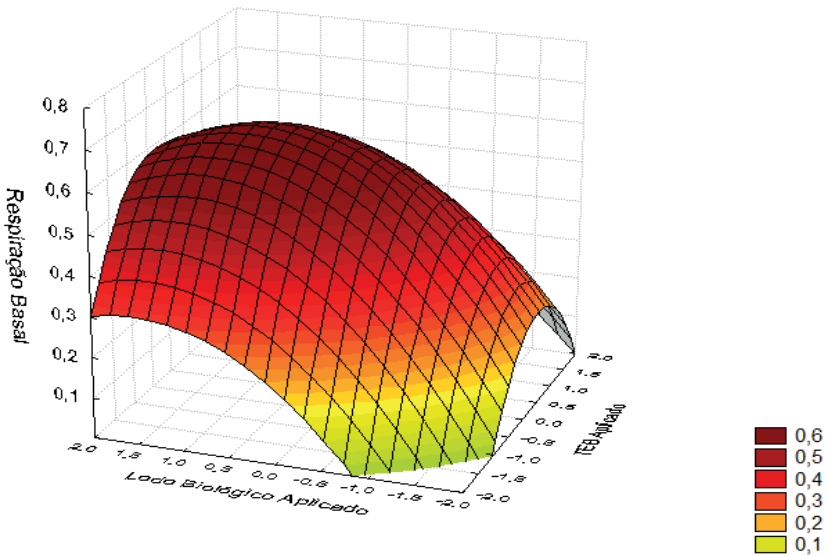


Figura 03. Superfície de resposta para a RB do solo cultivado com diferentes dosagens de aplicação TEB e de lodo biológico.

Quanto ao carbono da biomassa microbiana (CBM) os maiores teores foram obtidos pelo tratamento 8 (238,64 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$), e os menores teores foram obtidos pelo tratamento 7 (79,55 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$). A presença de lodo biológico afeta positivamente essa variável, indicando que a adição do lodo contribui para o incremento na população de bactérias e fungos, o que é desejável para uma microbiota de solo mais ativa. Essa maior atividade e carbono da biomassa microbiana, em parte, justificam os resultados obtidos para os resíduos de TEB no solo que foram afetados pela adição de lodo no cultivo de tomates. Segundo Qi et al. (2014), a aplicação de lodo de esgoto em solos contaminados com pesticidas é uma alternativa significativa de biodegradação de poluentes no solo por ser uma fonte de carbono orgânico para microorganismos presentes no mesmo. De acordo com Li et al., (2015), a degradação do TEB é mediada principalmente através de microorganismos presentes no solo, bem como, para Alvarez-Martín et al. (2016), a comunidade microbiana do solo apresenta importante função na degradação de fungicidas.

Essa maior atividade microbiana do solo na presença do lodo biológico indica um potencial do lodo como condicionante do solo e potencialmente importante no processo de degradação de fungicida. Diante dessa situação a destinação de lodo biológico no cultivo de tomate não se mostrou-se inadequada e resultou em benefícios para a qualidade do solo.

CONCLUSÕES

Os resultados permitem concluir que as maiores dosagens de TEB aplicadas ao cultivo de tomate resultaram em maiores teores de resíduo desse fungicida no solo e no fruto, sem influência significativa das diferentes concentrações utilizadas de lodo biológico.

A presença do lodo biológico, na faixa de concentração aplicada durante o cultivo, não apresentou diferença significativa que permita afirmar que houve influencia positiva na degradação do fungicida no solo.

Entretanto, a aplicação de lodo biológico ao cultivo de tomate resultou em maior atividade e carbono da biomassa microbiana melhorando a estabilidade do solo.

REFERÊNCIAS

Alves, M. R. R.; Torres, M. C. L.; Soares, N. F. F.; Melo, N. R.; Geraldine, R. M.; Mizubuti, E. S.G.;Silveira, M. F. A. Efeito de soluções de enxague na remoção de resíduos de Mancozeb em tomates de mesa. **Pesquisa Agropecuária Tropical**, v. 40, n. 1, p. 96-101, 2010.

Anastassiades, M., S. J. Lehotay, D. Stajnbaher and F. J. Schenck. Fast and easy multiresidue method employing acetonitrile extraction/partitioning and “dispersive solid-phase extraction” for the determination of pesticide residues in produce. **Journal of AOAC international**, v. 86, n. 2, p. 412-431, 2003.

Andrade, C. A.; Oliveira, C.; Cerri, C. C. Cinética de degradação da matéria orgânica de biossólidos após aplicação no solo e relação com a composição química inicial. **Bragantia**, v.65, n.4, p.659-668, 2006.

Arias, J. L. d. O., C. Rombaldi, S. S. Caldas and E. G. Primel. Alternative sorbents for the dispersive solid-phase extraction step in quick, easy, cheap, effective, rugged and safe method for extraction of pesticides from rice paddy soils with determination by liquid chromatography tandem mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**, v. 1360, p.66-75, 2014.

Bohm, G. B.; Oliveira, T. L.; Bohm, E. M.; Bohm, E. B.; Sanches, P. J.; Effects of Different Sewage Sludge Concentrations on the Soil Microorganism Sensibility and Metals Accumulation during *Helianthus annuus* L. Cultivation. **International Journal of Plant & Soil Science**, v. 9, n.4, p. 1-9, 2016.

Boziki, D.; Beroldt, S. L.; Printes, R. C. Situação atual da utilização de agrotóxicos e destinação de embalagens na área de proteção ambiental estadual rota sol, Rio Grande do Sul brasil. **Revista VITAS** nº 1, 2011.

Caldas, S. S., F. P. Costa and E. G. Primel. Validation of method for determination of different classes of pesticides in aqueous samples by dispersive liquid-liquid microextraction with liquid chromatography-tandem mass spectrometric detection. **Anal. Chim. Acta**, v. 665, n.1, p.55-62, 2010.

Colla, L. M.; Primaz, A. L.; Lima, M.; Bertolin, T. E.; Costa, J. A. V. Isolamento e seleção de fungos para biorremediação a partir de solo contaminado com herbicidas triazínicos. **Ciências agrotecnicas**, v. 32, n.3, 2008.

EPAGRI- Tecnologias da Epagri garantem sustentabilidade na produção de tomate. 2022, Disponível em: <https://www.epagri.sc.gov.br/index.php/2022/06/01/tecnologias-da-epagri-garantem-sustentabilidade-na-producao-de-tomate/>. Acesso em jan. 2024.

Fraga, W. G.; Costa, N. R.; Almeida, F. V.; Rebelo, R. M.; Moraes, K. O. C.; Rezende, J. A.; Santana, M. H. P.; Maldaner, A. O. Identificação dos Principais Ingredientes Ativos em Agrotóxicos Ilegais Apreendidos pela Polícia Federal do Brasil e Quantificação do Metsulfurom-metílico e Tebuconazol. **Rev. Virtual Quim.**, v. 8, n.3, p. 561-575, 2016.

Lourencetti, C.; Marchi, M. R. R.; Ribeiro, M. L. Influence of sugar cane vinasse on the sorption and degradation of herbicides in soil under controlled conditions. **Journal of Environmental Science and Health Part B**, v.47, p.949-958, 2012.

Mueller, T. C.; Steckel, L. E.; Radosevich, M. Effect of soil pH and previous Atrazine use history on Atrazine degradation in a Tennessee field soil. **Weed Science**, v.58, p.478-483, 2010.

Oshita, D.; Jardim, I. C. S. F. Comparação de métodos por cromatografia líquida na determinação de multirresíduos de agrotóxicos em morangos. **Química Nova**, v. 38, n.10, 1273-1281, 2015.

Shuai, X.; Chen, J.; Ray, C. Adsorption, transport and degradation of fipronil termiticide in three Hawaii soils. **Pest and Management Science**, v.68, p.731-739, 2012.

CLEISEANO EMANUEL DA SILVA PANIAGUA: Técnico em Química pelo Colégio Profissional de Uberlândia (2008), Bacharel em Química pela Universidade Federal de Uberlândia (2010), Licenciado (2011) e Bacharel em Química Industrial (2023) pela Universidade de Uberaba (UNIUBE), em Ciências Biológicas (2021) e em Física (2022) pela Faculdade Única de Ipatinga (FUNIP). Especialista em Metodologia do Ensino de Química e em Ensino Superior pela Faculdade JK Serrana em Brasília (2012), especialista em Ensino de Ciências e Matemática pelo Instituto Federal do Triângulo Mineiro (2021), especialista em Ciências Naturais e Mercado de Trabalho (2022) pela Universidade Federal do Piauí (UFPI) e especialista em Química Analítica pela Faculdade Metropolitana do Estado de São Paulo (FAMEESP) em 2024. Mestre (2015) e doutor (2018) em Química Analítica pela Universidade Federal de Uberlândia (UFU). Realizou o primeiro estágio Pós-Doutoral (de maio de 2020 a abril de 2022) e cursou o segundo estágio (2022-2024) na UFU com ênfase na aplicação de novos agentes oxidantes utilizando radiação solar para remoção de Contaminantes de Preocupação Emergente (CPE) em efluentes de uma estação de tratamento de esgoto. Atuou como técnico em laboratório/Química pelo Instituto Federal de Goiás (2010-2022), químico e responsável técnico pelos laboratórios da Unicesumar/Polo Patrocínio e professor do SENAI de Minas Gerais e Goiás. Atualmente é professor de química do Colégio Militar do Tocantins em Araguaína/TO. Atuando nas seguintes linhas de pesquisa: (i) Desenvolvimento de novas metodologias para tratamento e recuperação de resíduos químicos gerados em laboratórios de instituições de ensino e pesquisa; (ii) estudos de acompanhamento do CPE; (iii) Desenvolvimento de novas tecnologias avançadas para remoção de CPE em diferentes matrizes aquáticas; (iv) Aplicação de processos oxidativos avançados ($H_2O_2/UV\ C$, $TiO_2/UV\ A$ e foto-Fenton e outros) para remoção de CPE em efluentes de estação de tratamento de efluentes para reuso; (v) Estudo e desenvolvimento de novos bioadsorventes para remediação ambiental de CPE em diferentes matrizes aquáticas; (vi) Educação Ambiental e; (vii) alfabetização científica e processos de alfabetização na área de Ciências Naturais, especialmente biologia e química. É membro do corpo editorial da Atena Editora desde 2021 e já organizou mais de 85 e-books e publicou 42 capítulos de livros nas diferentes áreas de Ciências da Natureza, Engenharia Química e Sanitária/Ambiental, Meio ambiente dentre outras áreas.

A

Absorção 4, 28, 47, 48, 50
Agrotóxicos 57, 67, 68
Amostras de sedimento 48, 49, 55
Análise granulométrica 50
Ansiolítico 41
Anticonvulsivante 38
Antidepressiva 38
Anti-hipertensiva 70
Anti-inflamatória 38
Antineoplásica 38
Antioxidante 38
Aprendizagem 1, 2, 8, 11
Atividade microbiana 56, 57, 58, 65, 66

B

Bactérias 57, 58, 63, 66
Base Nacional Comum Curricular (BNCC) 8, 12
Bioativo 38, 41, 43
Biodegradação 58, 66
Bioensaio 70
Biomassa 19, 56, 60, 61, 65, 66, 67
Biopolímero 4
Biorremediação 57, 67

C

Catalisadores 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 27, 28, 30, 31, 32, 33
Catalisadores atômicos 19, 20, 21, 23, 24, 25, 27, 28, 30, 31, 32, 33
Catálise 19, 20, 23, 28, 34
Ciências da natureza 1, 3, 8, 69
Cobre 47, 48, 50, 51, 52, 53, 55
Compostos fenólicos 39, 42, 43
Condutividade 49, 50, 51
Contaminação 47, 48, 54, 57
Crisina 37, 38, 39, 40, 41, 42, 43, 45

Cromatografia 37, 39, 42, 59, 68
Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC) 39, 42
Curva de calibração 50

D

Defeitos estruturais 27
Dopagem 26

E

Educação básica 2, 3, 8
Endophytic fungi 13, 18
Ensino de ciências 1, 3
Escherichia coli 13, 14, 16
Espectrofotômetro 43, 50
Estação de tratamento de efluentes 56, 69
Experimentação 1, 2, 3, 8, 10, 11
Extração 37, 38, 39, 41, 42, 43, 50, 59
Extrato 39, 41, 43, 45, 59

F

Fermentation 13, 14, 15, 16, 17, 18
Flavonoide 37, 38, 40, 41
Folhas 32, 38, 39, 41, 43
Fontes naturais 38, 41
Fungicida 57, 61, 63, 66, 67

G

Gel 3, 10, 12
Geleia 1, 2, 3, 4, 5, 9, 10
Glicerina 1, 4, 5, 9, 10
Goma xantana 1, 4, 12
Green synthesis 13, 14, 18, 36

H

Heteroátomos 26

I

Impacto ambiental 39, 41, 42, 43

Itinerários formativos 8

L

Lodo biológico 56, 58, 62, 63, 64, 65, 66, 67

M

Maracujá 1, 9, 10, 37, 38

Meio ambiente 11, 20, 47, 48, 54, 55, 69

Mel 3, 37, 38, 41, 42

Metais tóxicos 47

Metallic nanoparticles 13, 14, 18

Metodologia ativa 1, 3

Micro-organismos 4

N

Nanoparticles inhibition 16

Nitreto de carbono 19, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33

O

Oficinas pedagógicas 11

Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Econômico (OCDE) 2

Otimização 59, 61

P

Passiflora caerulea 37, 38, 39, 41, 44, 45

Penicillium spp 13, 14, 15, 16

Preparo de amostra 37, 54

Programa Internacional de Avaliação de Estudantes (PISA) 1, 2

Própolis 38, 41

Protagonismo 8

Q

quechers 45

QuEChERS 37, 39, 42, 43

Química 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 19, 24, 25, 28, 34, 40, 48, 54, 67, 69

R

Raízes 39, 41

Reação de saponificação 7

Resíduo 58, 60, 62, 63, 64, 67

S

Sabão 3, 6, 7

Saúde humana 57

Sítios ativos 20, 21, 23, 24, 26, 32, 33, 48

Solo 50, 56, 57, 58, 59, 60, 61, 62, 63, 64, 65, 66, 67

Superfície 20, 21, 25, 61, 63, 64, 65, 66

Surfactante 5

T

Tebuconazol 56, 57, 61, 68

Tensão superficial 5, 6

Tomate 56, 57, 58, 60, 61, 62, 64, 65, 66, 67, 68

Toxicidade 48, 54, 55



Química

qualidade, produtividade
e inovação tecnológica

🌐 www.atenaeditora.com.br

✉ contato@atenaeditora.com.br

📷 @atenaeditora

📘 www.facebook.com/atenaeditora.com.br

Química

qualidade, produtividade
e inovação tecnológica

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