

REVISTA **Processos  
Químicos**

[www.rpqsenai.org.br](http://www.rpqsenai.org.br)

Ano 18  
n° 35  
Jan/Jun  
2024

**Estudo e Otimização da Adsorção  
de Íons Cobalto por Resíduos de Mineração**



VI

ER  
SBO

Centro Oeste



ISSN 1981-8521

REVISTA **Processos**  
**Químicos**

Revista Científica da Faculdade de Tecnologia  
SENAI Roberto Mange

**SENAI**

*Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial*

PELO FUTURO DO TRABALHO

Goiânia, v.18, n.35, ano18, Jan/Jun 2024

**Sandro Mabel**

Presidente do Conselho Regional do SENAI

**Paulo Vargas**

Diretor Regional do SENAI

**Claudemir José Bonatto**

Diretor de Educação e Tecnologia

**Osvair de Almeida Matos**

Gerente de Educação Profissional

**Misclay Marjorie Correia da Silva**

Diretora da Faculdade de Tecnologia SENAI Roberto Mange

**Almiro Martins da Silva Neto**

Supervisor Técnico

**Kenia Francisca Barboza de Carvalho**

Coordenadora da Área de Química

## Corpo Editorial

Ademir João Camargo

Andre Luiz Simoes

Anselmo Eucana de Oliveira

Eurípedes de Almeida Ribeiro Júnior

Gilberto Lúcio Benedito Aquino

Guilherme Roberto de Oliveira

Hamilton Barbosa Napolitano

Kleber Carlos Mundim

Marcia Cibele Martins Castoldi

Maria Assima Bittar Gonçalves

Roberta Signini

Solemar Silva Oliveira

Valter Henrique Carvalho Silva



Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial

PELO FUTURO DO TRABALHO

---

Revista Processos Químicos / SENAI. Departamento Regional de Goiás - v.18, n.35 (Jan/Jun 2024).

Goiânia: SENAI/DR/GO. Gerência de Educação Profissional / Faculdade de Tecnologia SENAI Roberto Mange, 2024.

v.: XVII.

Semestral

Gerência de Educação Profissional do SENAI/DR/GO

- Capa e Diagramação: Unidade Digital
- Revisão Linguística: Unidade Digital

ISSN 1981-8521

1. Educação Profissional - Periódicos. 2. Processos Químicos.

I. SENAI. Departamento Regional de Goiás

CDD - 540

---

Tiragem: 1.500 exemplares

**Faculdade de Tecnologia SENAI Roberto Mange**

Av. Engenheiro Roberto Mange, nº 239

Bairro Jundiá - CEP 75113-630 - Anápolis-GO

Fone: (62) 3902-6200 - Fax: (62) 3902-6226

e-mail: [revistapq.senai@fieg.com.br](mailto:revistapq.senai@fieg.com.br)

## ARTIGO CONVIDADO

- 09 *Estudo e Otimização do Processo de Adsorção de Íons Cobalto Utilizando Resíduos Provenientes do Processamento de Minérios*

Marcia F. Mendes, Vanessa N. Alves & Marcos V. A. Mendes

## ARTIGOS GERAIS

- 19 *Atividade Proteolítica de Enzimas Presentes em Frutas como Proposta de Investigação para o Ensino de Química*

Paulo V. R. Brito, Bianca A. B. Tavares, Bianca G. Rodrigues & Jocélia P. C. Oliveira

- 25 *Avaliação do Potencial Adsorvente de Rejeitos de Mineração Frente a Íons Manganês em Diferentes Valores de pH*

Marcos V. A. Mendes & Vanessa N. Alves

- 33 *Emprego de Esponjas de Aço Comercial como Eletrodo Tridimensional para a Eletrodeposição de Cobre em Reator de Fluxo*

Najilla O. S. Gonçalves & Leonardo S. Andrade

- 41 *Estudo In Silico: Potencial Inibitório de Compostos Voláteis da Callistemon Citrinus Contra SAP3 de Candida Albicans por Ancoragem Molecular*

Raquel A. Guimarães, Lorrany K. C. Queiroz, Gustavo S. Prado, Gunar V. S. Mota & Fábio L. P. Costa

- 51 *Fatores de Escalonamento de  $\Delta$  de RMN de  $^{13}\text{C}$ : Comparação de Diferentes Funcionais Híbridos e Conjuntos de Funções de Base*

Fábio L. P. Costa, Gunar V. S. Mota, Marcelo Siqueira & Antônio M. J. C. Neto

- 57 *First-principles approach to calculating collision-induced absorption for  $\text{H}_2$ - $\text{H}_2$  pairs for the rotational, fundamental, and first overtone bands at 300K*

Fabio L. P. Costa & Gunar V. S. Mota

**65** *Obtenção do Extrato Aquoso da Betanina: Uma Análise sobre o Efeito da Temperatura de Extração*

Verônica A. Pereira, Marcus V. A. Martins, Bianca G. Rodrigues & Jocélia P. C. Oliveira

**73** *Prospecção in Silico de Metabólitos Secundários do Syzygium Aromaticum como Inibidores da Enzima Sap3 de Candida Albicans*

Verônica M. Ferreira, Lorrany K. C. Queiroz, Gustavo S. Prado, Gunar V. S. Mota & Fábio L. P. Costa

**83** *Resíduos de Mineração como Adsorvente “Eco-Friendly” para Remoção de Íons Manganês: Cinética e Estudos de Equilíbrio*

Marcos V. A. Mendes & Vanessa N. Alves

**91** *Síntese de Nanopartículas Magnéticas: O Potencial Multidisciplinar da Prática da Nanociência no Ensino Médio*

Marcos A. Ferreira, Rosilene F. C. Ferreira, Marcus V. A. Martins & Jocélia P. C. Oliveira

**101** *Uso de Microextração por Sorvente Empacotado (MEPS) no Preparo de Amostra Para Análise de Agrotóxicos em Água por Cromatografia Líquida*

Wagner A. O. Júnior & Silvia S. Freitas

**109** *Uso do Biochar Produzido a partir da Fibra do Coco para Remoção de Íons Pb<sup>2+</sup> em Meio Aquoso*

Monique B. Oliveira, Edmar I. Melo, Kátia R. A. Belaz, Bruno E. S. Costa, Gabriella A. P. Barbosa & Luciana M. Coelho

## ARTIGO DE OPINIÃO

**121** *Metodologias Alternativas no Ensino de Química: Ensinando Eletroquímica Utilizando Materiais do Dia a Dia*

Maryana V. B. Silva, Priscila A. R. Sousa, Gabriela C. Ribeiro, Jocélia P. C. Oliveira, Júlio S. E. Ortiz & Maria S. R. Silva

O Brasil, um país de dimensões continentais, enfrenta junto a tantos outros países em desenvolvimento, diversos desafios no tocante ao desenvolvimento e divulgação científica, sendo imprescindível fomentar a difusão do conhecimento produzido nas Universidades. Tanto a criação como a difusão do conhecimento são processos localizados espacialmente. E nesse contexto, a proximidade geográfica consiste em um mecanismo facilitador do processo de aprendizagem, construção e transmissão do conhecimento. Aliado a isso, observa-se que o crescimento da produção científica nacional vem acompanhado por um substancial aumento na colaboração entre os pesquisadores, e no caso dos países cientificamente emergentes, tais como China, Brasil e Índia, o crescimento acelerado da produção está diretamente associado à intensificação dos esforços colaborativos entre pesquisadores localizados dentro do território nacional.

Assim, a geografia desempenha um papel fundamental na compreensão da formação e funcionamento das redes de colaboração científica. Primeiramente, pode fundamentar decisões internas à comunidade acadêmica relacionadas à escolha de parceiros colaboradores, e em segundo lugar, pode auxiliar a condução de políticas públicas quanto à alocação de recursos para a realização de projetos colaborativos entre regiões. Nesse sentido, os Encontros Regionais da Sociedade Brasileira de Química têm um papel fundamental na difusão do conhecimento produzido em cada região e também na formação de redes de colaboração que conseqüentemente irão aumentar de maneira significativa a quantidade e sobretudo a qualidade dos estudos conduzidos por pesquisadores daquela região.

Hoje a região Centro Oeste conta com oito Universidades Federais, sendo que destas, sete possuem cursos na área de Química, além de diversos Institutos Federais e Instituições de Ensino privadas, demonstrando o enorme potencial desta região na área de Química. E os encontros regionais da Sociedade Brasileira de Química, são uma ferramenta que fomenta a interação e colabora substancialmente no desenvolvimento científico e social da região.

O primeiro encontro da Sociedade Brasileira de Química da região Centro Oeste foi realizado no ano de 2017 na cidade de Pirenópolis – Goiás, e desde essa data, Universidades e Institutos que compõem esta região, vem se revezando na organização anual do evento. A partir de então, tivemos em 2018 o II ERSBQ-CO na cidade de Brasília - DF, em 2019 o III ERSBQ-CO realizado na cidade de Dourados – MS, e em 2020, dias antes da realização do IV ERSBQ-CO que seria realizado na cidade de Goiânia – GO, a pandemia de COVID-19 colocou a todos na situação de isolamento, tendo sido este o único ano em que o evento não foi realizado. Nos anos seguintes 2021 e 2022 esforços foram feitos para o evento acontecesse e o mesmo foi organizado pelo Instituto de Química da Universidade Federal de Goiás e pelo IQ da Universidade de Brasília, respectivamente, tendo acontecido de maneira virtual.

Em 2023, o evento retornou ao formato presencial e pôde reunir na Universidade Federal de Catalão durante o mês de agosto, uma comunidade que muito discutiu sobre as contribuições da Química e da Ciência, na construção de um mundo mais sustentável e diverso. O evento contou com 315 inscritos nas categorias: alunos de ensino médio e técnicos, alunos de graduação, alunos de Pós-graduação, pesquisadores e demais profissionais. Foram três dias que geraram discussões e colaborações importantíssimas para o desenvolvimento científico da região.

Recebemos nas dependências da UFCat cerca de 200 alunos de escolas de ensino fundamental e médio da cidade de Catalão, na atividade “Baú da Ciência” que aconteceu em colaboração com o Instituto Federal Goiano. Dessa forma, pudemos mostrar de maneira lúdica a jovens e crianças, atividades envolvendo diversas áreas, aproximando-os do mundo da ciência. Um total de 187 trabalhos foram apresentados nas modalidades de apresentação oral e poster, divididos nas áreas de Educação em Química; Química Analítica e Ambiental; Química Inorgânica; Química Orgânica, Físico-Química e Tecnologia e Inovação. Um número histórico de inscritos e trabalhos apresentados, que refletem claramente o desenvolvimento científico da região Centro Oeste e coloca o Encontro da Sociedade Brasileira de Química, na lista dos grandes eventos realizados no país. Nos vemos na sétima edição do ERSBQ- CO que acontecerá na cidade de Campo Grande – MS em 2024!

Vanessa Nunes Alves  
Vice-Secretária  
Sociedade Brasileira de Química - Goiás

## Estudo e Otimização do Processo de Adsorção de Íons Cobalto Utilizando Resíduos Provenientes do Processamento de Minérios

*Study and Optimization of the Process Adsorption of Cobalt Ions Using Waste from the Processing of Ores*

Marcia F. Mendes, Vanessa N. Alves & Marcos V. A. Mendes

O aproveitamento de rejeitos provenientes da mineração constitui um desafio para a sociedade. Neste estudo, rejeito do processamento de rocha fosfática foi avaliado como adsorvente para a remoção do íon metálico cobalto em solução aquosa. Análises de caracterização incluíram técnicas de EDXRF, DRX, IR,  $\text{pH}_{\text{pCZ}}$ , MEV e BET. Os melhores resultados de adsorção foram obtidos em pH 7; o tempo de equilíbrio foi de 10 minutos. Os dados experimentais se ajustaram melhor ao modelo cinético de Avrami e à isoterma de *Sips*. O rejeito de mineração apresentou potencial para ser usado como adsorvente para íons cobalto em solução aquosa.

**Palavras-chave:** *rejeito de mineração; adsorção; cobalto.*

The use of mining tailings is a challenge for society. This study evaluated tailings from phosphate rock processing as an adsorbent for removing cobalt metal ions in an aqueous solution. Characterization analyses included EDXRF, XRD, IR,  $\text{pH}_{\text{pCZ}}$ , SEM and BET techniques. The best adsorption results were obtained at pH 7; the balancing time was 10 minutes. The experimental data better fit the Avrami kinetic model and the *Sips* isotherm. The mining tailings showed potential for use as an adsorbent for cobalt ions in aqueous solution.

**Keywords:** *mining tailings; adsorption; cobalt.*

## Introdução

Os rejeitos provenientes do beneficiamento de minérios constituem um problema que tem despertado preocupação nos últimos anos. O grande volume gerado, além de provocar impactos negativos ao homem e ao meio ambiente, constitui um risco para a sociedade pelo fato de serem armazenados, de forma geral, em barragens de contenção de rejeitos.

A redução da produção desses rejeitos bem como seu aproveitamento para fins diversos é um desafio premente da sociedade. A busca por alternativas de utilização proporciona uma gama de possibilidades para destinação de um material que, até então, não apresenta valor econômico. Diversas alternativas têm sido testadas, como produção de massa asfáltica,<sup>1</sup> concreto <sup>2</sup> e tintas.<sup>3</sup> Além disso, vários estudos indicam potencial para serem empregados em sistemas de adsorção, como destacado pelos autores Morais<sup>4</sup> e Almeida.<sup>5</sup>

A adsorção é um fenômeno importante que desempenha um papel significativo em diversas áreas da ciência e da engenharia. O processo envolve a aderência de átomos, moléculas ou íons de uma substância (adsorvato) à superfície de outra substância sólida ou líquida (adsorvente), como consequência de mecanismos físicos ou químicos de interação molecular entre adsorvato e adsorvente.<sup>6</sup>

Sistemas de adsorção têm sido bastante estudados para a remediação de recursos hídricos contaminados por poluentes diversos, pois os processos comumente utilizados geralmente não são eficientes para a remoção de contaminantes presentes em baixas concentrações. Dentre os vários contaminantes dos recursos hídricos, os íons metálicos estão entre aqueles que têm despertado preocupação devido à sua toxicidade e poder de bioacumulação nos tecidos vivos.

Neste contexto, o objetivo deste trabalho é estudar a viabilidade do uso de rejeito de mineração proveniente do processamento de rocha fosfática como adsorvente na remoção do íon metálico cobalto ( $\text{Co}^{2+}$ ) em solução aquosa. Na literatura estão reportados vários estudos utilizando rejeitos de mineração para descontaminação de recursos

hídricos, como os realizados por Geremias *et al.*,<sup>7</sup> Liu *et al.*<sup>8</sup>, Sarkar *et al.*<sup>9</sup>, Nascimento *et al.*,<sup>10</sup> Opiso *et al.*,<sup>11</sup> entre outros.

## Metodologia

### REAGENTES E EQUIPAMENTOS

As soluções de trabalho foram preparadas em água ultrapura (sistema Milli-Q, Millipore, Merck, Alemanha), a partir da solução padrão do metal ( $\text{Co}^{2+}$ ), na concentração de  $1000 \text{ mg L}^{-1}$ , marca Dinâmica.

As vidrarias e materiais (como pipeta Pasteur, frascos plásticos utilizados nos ensaios de adsorção, frascos utilizados para armazenamento das amostras) foram lavados com detergente, permaneceram em água destilada por 24 horas, em solução de ácido nítrico 10% v/v por 24 horas, foram enxaguadas com água Milli-Q e secas à temperatura ambiente.

Correções de pH foram realizadas com soluções diluídas de ácido clorídrico (HCl), obtidas a partir de HCl PA 36%, e/ou soluções diluídas de hidróxido de sódio PA (NaOH). Os valores de pH foram medidos em um medidor de pH portátil da marca Akso, modelo AK90.

A determinação da concentração do íon metálico em solução aquosa foi realizada por um espectrômetro de absorção atômica com atomizador por chama (Flame Atomic Absorption Spectrometry – FAAS) da marca Perkin Elmer, modelo AAnalyst 400, com chama proveniente da mistura de gás acetileno (combustível) e ar comprimido (comburente). A detecção foi realizada em  $240,73 \text{ nm}$ .

### COLETA E PREPARO DO MATERIAL ADSORVENTE

O material avaliado como adsorvente é proveniente de processos de beneficiamento de minérios de fosfato, descartado como rejeito em barragens. Após a coleta, o material foi submetido a um processo de desaguamento em filtro de prensa e seco em estufa a  $70^\circ \text{ C}$ . Posteriormente, submetido à pulverização em moinho de anéis até que o material apresentasse no mínimo 90% dos grãos passantes na peneira de  $0,105 \text{ mm}$ .

## CARACTERIZAÇÃO DO REJEITO DE MINERAÇÃO

A caracterização química do rejeito avaliado como adsorvente foi realizada por meio de fluorescência de raios X por energia dispersiva (EDXRF), difração de raios X (DRX), espectroscopia de absorção na região de infravermelho (IR) e análise do ponto de carga zero ( $\text{pH}_{\text{PCZ}}$ ).

A análise de EDXRF foi efetuada no Laboratório de Caracterização por Raios X, no Instituto de Química da Universidade Federal de Catalão (UFCAT), a partir de um equipamento modelo Shimadzu 7000. A análise foi realizada com aplicação de vácuo e colimador de 10 mm, no canal de leitura alumínio-urânio, para elementos mais pesados, com 50 KV e 13 mA, e no canal sódio-escândio, para elementos mais leves, com 15KV e 80 mA.

A análise de DRX foi realizada no Laboratório de Caracterização por Raios X, no Instituto de Química da Universidade Federal de Catalão (UFCAT). Foi utilizado um difratômetro de raios X da marca *Shimadzu*, modelo XRD 6100, com radiação de  $\text{CuK}\alpha$  e  $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ , com  $2\theta$  variando de 10 a  $70^\circ$ , com varredura de  $1^\circ$  por minuto. Os difratogramas obtidos foram comparados com as fichas cristalográficas do Centro Internacional de Dados de Difração (*International Centre for Diffraction Data – ICDD*).

O espectro de IR foi obtido a partir de um espectrômetro de infravermelho com transformada de Fourier (*Fourier Transform Infrared Spectroscopy – FTIR*) da marca *Shimadzu*, modelo *Prestige*, comprimento de onda de 4000 a  $400 \text{ cm}^{-1}$ , com resolução de  $4 \text{ cm}^{-1}$  e 32 varreduras por amostra. A análise foi realizada no Laboratório de Instrumentação do Instituto de Química da Universidade Federal de Catalão (UFCAT).

A determinação do  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$  foi obtido de acordo com o método de adição de sólido.<sup>12,13</sup> Consistiu basicamente na adição de 20 ml de água deionizada e 100 mg do rejeito de mineração a *erlenmeyers* de 125 ml ajustando as soluções com HCl ou NaOH em faixas de pH variando de 1 a 12. As amostras foram agitadas manualmente, tampadas com filme

plástico e mantidas em repouso por 24 horas à temperatura ambiente. O pH das soluções foi mensurado no início e ao final do período de repouso.

O  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$  foi determinado a partir do gráfico de  $\Delta\text{pH}$ , pH inicial ( $\text{pH}_i$ ) menos pH final ( $\text{pH}_f$ ), em função de pH inicial ( $\text{pH}_i$ ). O valor de  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$  corresponde ao valor de pH no qual o  $\Delta\text{pH}$  é igual a zero, ou seja, o pH inicial se mantém constante.

A caracterização física ficou por conta da análise de imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (*Scanning Electron Microscopy – SEM*) e determinação da área superficial, volume e diâmetro dos poros.

A SEM foi realizada pelo Laboratório Multiusuário do Instituto de Química (LAMIQ), da Universidade Federal de Uberlândia (UFU), *Campus* Santa Mônica, utilizando um microscópio eletrônico de varredura da Marca *Tescan*, modelo *VEGA 3 LMU*, equipado com detector por microanálise EDS, marca *Oxford*, modelo *INCA X-ACT*. Antes da análise, as amostras foram metalizadas com ouro em uma metalizadora para carbono e ouro da marca *Quorum*, modelo *QR 150ES Quorum*.

A determinação da área superficial específica ( $S_{\text{BET}}$ ) foi realizada pelo método BET (*Brunauer-Emmett-Teller*) com dados de adsorção obtidos na faixa  $P/P_0$  de 0,05 a 0,30. Foi utilizado um equipamento automático de fisissorção, marca *Micromeritics*, modelo *ASAP2020 Plus*, na faixa de pressões relativas ( $P/P_0$ ) de 0 a 0,995. Para eliminação de voláteis, todas as amostras foram previamente tratadas à  $70^\circ\text{C}$  por 24 h até que um vácuo de  $10 \mu\text{m Torr}$  fosse obtido no frasco porta amostra.

O diâmetro médio de poros ( $d_p$ ) foi obtido pelo método *BJH* (*Barrett-Joyner-Halenda*). O volume total de poros ( $V_p$ ) foi determinado a partir da conversão da quantidade de gás nitrogênio adsorvido a  $P/P_0$  de 0,995 para o volume do adsorvato líquido.

As análises de  $S_{\text{BET}}$ ,  $d_p$  e  $V_p$  foram realizadas no *Campus* Pontal, no Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia (UFU).

## ENSAIOS DE ADSORÇÃO E ESTUDO DA INFLUÊNCIA DO PH

Os ensaios de adsorção foram realizados colocando-se 10 mL de solução aquosa contendo íons  $\text{Co}^{2+}$  na concentração de  $4 \text{ mg L}^{-1}$ , nos valores de pH requeridos para cada ensaio, com 20 mg do rejeito de mineração, em frascos plásticos, em mesa agitadora, a 150 rotações por minuto (RPM), durante o tempo requerido. Após agitação a solução foi transferida para tubo tipo Falcon de 15 mL e centrifugada a 5500 RPM durante 3 minutos. O sobrenadante foi transferido para outro tubo tipo Falcon e a concentração do íon metálico remanescente na solução aquosa foi determinada por FAAS. Os ensaios foram realizados em triplicata ( $n = 3$ ) e à temperatura ambiente.

Avaliou-se o pH em valores de 2, 5, 6, 7 e 8 para averiguar o desempenho do rejeito de mineração no processo de adsorção de íons  $\text{Co}^{2+}$ .

## CINÉTICA DE ADSORÇÃO

O efeito do tempo de contato no processo de adsorção foi avaliado para os tempos 1, 2, 5, 10, 15, 20, 30, 60 e 120 minutos. Os ensaios foram realizados em pH 7, à temperatura ambiente e em triplicata.

## ESTUDO DO EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DO ÍON METÁLICO (ISOTERMAS DE ADSORÇÃO)

O efeito da concentração de íons  $\text{Co}^{2+}$  foi avaliado nas concentrações 0,25, 0,50, 1,00, 2,00, 5,00, 10,00, 20,00, 30,00, 40,00 e 50,00  $\text{mg L}^{-1}$ , com agitação de 10 minutos, em triplicata e à temperatura ambiente.

# Resultados e Discussões

## CARACTERIZAÇÃO DO REJEITO DE MINERAÇÃO

A Tabela 1 apresenta a análise semiquantitativa utilizando fluorescência de raios X por energia dispersiva (EDXRF). O rejeito de mineração avaliado é composto principalmente por ferro (Fe), cálcio (Ca), silício (Si) e fósforo (P); outros compostos estão presentes em menor quantidade. A ampla gama de elementos químicos

presentes no material está relacionada à sua origem, visto que materiais provenientes de processos de mineração são compostos por uma diversidade mineralógica, culminando na presença de vários elementos químicos.

**Tabela 1.** Resultado da análise semiquantitativa por EDXRF.

Elemento	Porcentagem(%)
Fe	45,33
Ca	19,37
Si	10,59
P	7,37
Ba	4,32
Mn	3,04
Ce	2,54
Nb	1,45
Sr	1,18
Ti	1,13

A análise por difração de raios X (DRX) do material é apresentada no difratograma da Figura 1. O material apresenta várias fases cristalinas, além de um perfil de difração compatível com a presença de material amorfo. A comparação do padrão de difração observado com as fichas cristalográficas do Centro Internacional de Dados de Difração (ICDD) confirma a presença das fases cristalinas quartzo ( $\text{SiO}_2$ ) e hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). Além dessas, há outras fases cristalinas presentes, no entanto em função da heterogeneidade do material, há a sobreposição de picos de difração dificultando a identificação dos compostos. Uma completa análise qualitativa e quantitativa das fases cristalinas só será possível com a utilização do método de refinamento de *Rietveld*, que permite a identificação e quantificação de fases minerais de modo simultâneo e com boa exatidão.

O espectro obtido na análise de IR pode ser verificado na Figura 2. O objetivo foi identificar as principais bandas e correlacioná-las com os resultados obtidos anteriormente por EDXRF e DRX. Um recorte foi realizado na figura para melhor visualização das bandas presentes no intervalo  $2.000$  a  $400 \text{ cm}^{-1}$ .

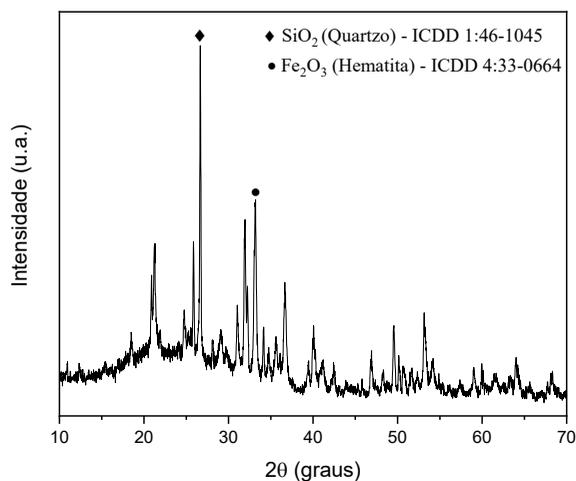


Figura 1. Difratoograma de raios X.

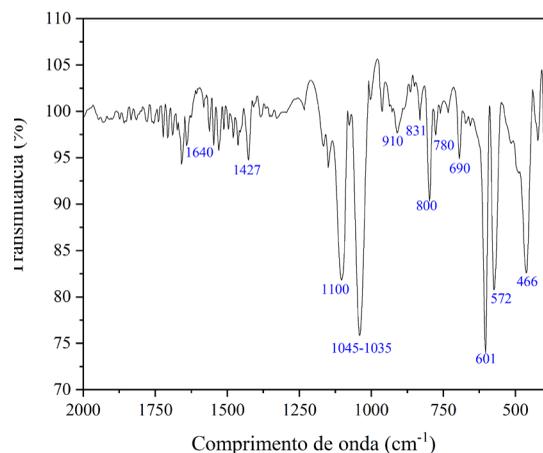


Figura 2. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (IR) (2.000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ ) do rejeito de mineração.

A banda em aproximadamente  $1.633 \text{ cm}^{-1}$  pode ser atribuída à vibração assimétrica de H-O-H, proveniente de moléculas de água absorvidas no material. As bandas observadas por volta de  $1.090$  e  $792 \text{ cm}^{-1}$  provavelmente estão presentes devido às vibrações assimétricas de ligações Si-O, sendo a banda em torno de  $575 \text{ cm}^{-1}$  atribuída às vibrações de alongamento e flexão de grupos Si-O. Bandas em torno de  $470$  a  $466 \text{ cm}^{-1}$  indicam vibrações de flexão Si-O-Si.<sup>14,15</sup>

Bandas de hematita encontram-se entre  $690$  e  $500 \text{ cm}^{-1}$  e são características de estiramento e deformação de ligações Fe-O e de vibrações do octaedro  $\text{FeO}_6$ . O pico geralmente é verificado em torno de  $630 \text{ cm}^{-1}$ , no entanto, pode variar um pouco em função da morfologia e cristalinidade do material<sup>16</sup>. Bandas em  $524 \text{ cm}^{-1}$  podem ser atribuídas à vibração da ligação Fe-O.<sup>17</sup>

Bandas correspondentes ao estiramento assimétrico do grupo  $\text{PO}_4^{3-}$  podem ser observadas entre  $1.087$  e  $1.030 \text{ cm}^{-1}$ ; por volta de  $601$  e  $575 \text{ cm}^{-1}$  podem ser atribuídas à deformação angular assimétrica, e em  $472 \text{ cm}^{-1}$  à deformação angular simétrica.<sup>18</sup>

A heterogeneidade da amostra, verificada na grande variedade de grupos funcionais presentes, pode provocar deslocamento de bandas no espectro de IR, e sugere que os processos de adsorção estejam relacionados, principalmente, à mecanismos químicos (quimissorção).

O ponto de carga zero ( $\text{pH}_{\text{PCZ}}$ ) representa o valor de pH no qual ocorre o equilíbrio entre as cargas positivas e negativas da superfície do adsorvente.<sup>19</sup> Em valores de pH inferiores ao  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$  a carga superficial das partículas do adsorvente é positiva, favorecendo a adsorção de ânions, em valores de pH acima do  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$  a carga superficial é negativa, favorecendo a adsorção de cátions.<sup>20</sup> No caso do rejeito de mineração em estudo, o valor encontrado foi  $6,8$  (Figuras 3A e 3B).

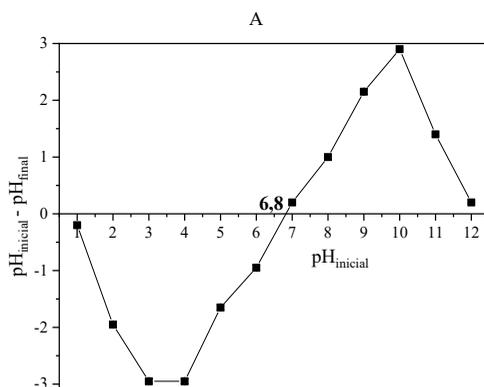
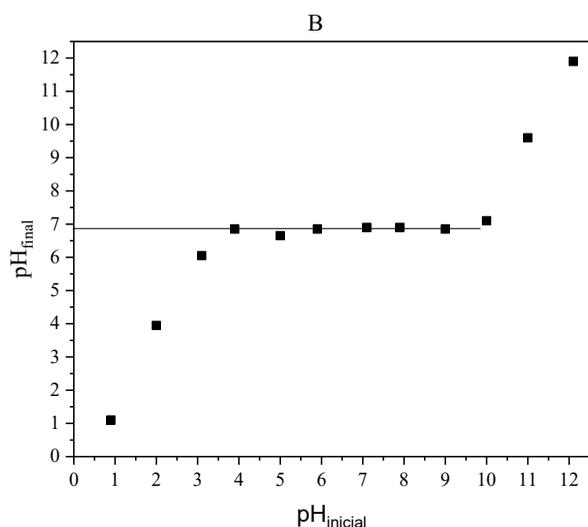
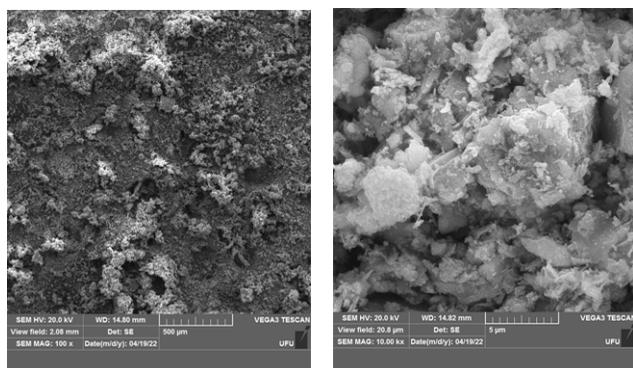


Figura 3. Estudo do pH no ponto de carga zero ( $\text{pH}_{\text{PCZ}}$ ) para o rejeito de mineração: A –  $\text{pH}_{\text{inicial}} - \text{pH}_{\text{final}}$  em função de  $\text{pH}_{\text{inicial}}$ ; B –  $\text{pH}_{\text{final}}$  em função de  $\text{pH}_{\text{inicial}}$ . – Parte A



**Figura 3.** Estudo do pH no ponto de carga zero ( $\text{pH}_{\text{PCZ}}$ ) para o rejeito de mineração: A –  $\text{pH}_{\text{inicial}} - \text{pH}_{\text{final}}$  em função de  $\text{pH}_{\text{inicial}}$ ; B –  $\text{pH}_{\text{final}}$  em função de  $\text{pH}_{\text{inicial}}$ . – Parte B

As imagens obtidas a partir da SEM permitem a determinação microestrutural de materiais sólidos a partir de uma aparência tridimensional. É possível afirmar que o rejeito de mineração (Figura 4) é formado por diferentes tamanhos de partículas que não apresentam estruturas (formas) definidas. Também não foi possível identificar a presença de poros ou canais ao longo da estrutura física do material.



**Figura 4.** Imagem do rejeito de mineração obtido por microscopia eletrônica de varredura (SEM): à esquerda com aumento de 100 vezes e à direita com aumento de 10.000 vezes.

A morfologia da superfície do material é uma das características que impactam nos mecanismos de adsorção.<sup>6</sup> De forma geral, materiais mais porosos tendem a ser bons candidatos a adsorventes. Embora a análise de SEM não tenha permitido a visualização de poros, não é possível afirmar que eles não estejam presentes no material. Tal característica foi melhor avaliada através da análise de porosidade e volume dos poros, apresentada a seguir.

As propriedades morfológicas de área superficial específica ( $S_{\text{BET}}$ ), volume ( $V_p$ ) e diâmetro dos poros ( $d_p$ ) são apresentadas na Tabela 2. Os resultados obtidos permitem classificar o rejeito de mineração, segundo a definição adotada pela IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*), em material mesoporoso (poros de 2 a 50 nm).<sup>21</sup>

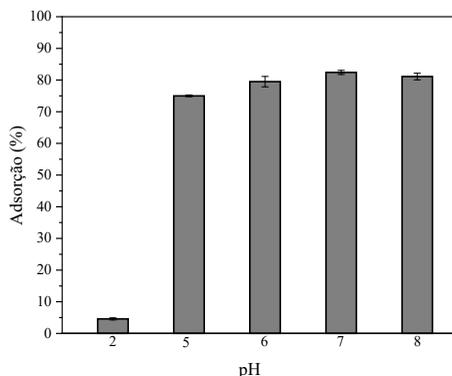
**Tabela 2.** Resultados da análise de área superficial específica ( $S_{\text{BET}}$ ), volume ( $V_p$ ) e porosidade ( $d_p$ ).

Amostra	$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ )	$V_p$ ( $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ )	$d_p$ (nm)
Rejeito mineração	42,03	0,09048	8,61

É importante considerar que processos de adsorção são fenômenos superficiais cuja intensidade está relacionada de forma direta à área superficial e de forma inversa ao tamanho das partículas e poros. Em partículas grandes a resistência difusional ao transporte de massa é maior e parte de sua superfície interna pode não ser utilizada para adsorção<sup>22</sup>. Entretanto, o êxito da adsorção está relacionado também com as propriedades do adsorvato. Logo, a comparação direta de áreas superficiais com a capacidade de adsorção deve ser realizada com cautela.

## ESTUDO DA INFLUÊNCIA DO PH

Os resultados dos ensaios para avaliação do pH ótimo de adsorção demonstraram que, em  $\text{pH} = 2$ , a remoção de íons cobalto da solução é muito baixa (Figura 5). Entretanto, nas demais faixas analisadas, foram verificados valores de adsorção acima de 74%, com baixos valores de desvio padrão. Diante das considerações realizadas sobre o  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$  (em pH acima de 6,8 as cargas da superfície são majoritariamente negativas) e, considerando os resultados apresentados na Figura 5, definiu-se trabalhar em  $\text{pH} = 7$ .

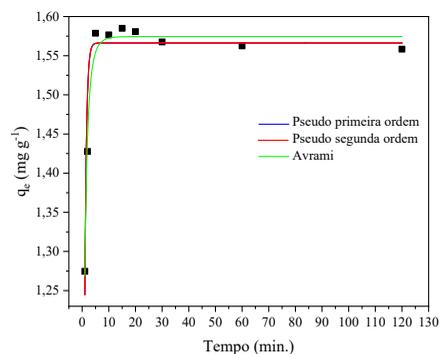


**Figura 5.** Estudo do percentual de adsorção em função do pH para o íon cobalto.

### CINÉTICA DE ADSORÇÃO

A taxa de remoção de íons cobalto pelo rejeito de mineração é muito rápida, após 10 minutos de contato ocorre pouca ou nenhuma variação na porcentagem de adsorção. A cinética de adsorção é rápida nos primeiros minutos porque há muitos sítios livres na superfície do adsorvente em comparação à quantidade de adsorvato na solução. À medida que esses sítios são ocupados, a adsorção se torna mais lenta uma vez que o processo passa a acontecer nos sítios mais internos.<sup>23,24</sup>

Os dados experimentais obtidos foram ajustados, de forma não linear, a modelos cinéticos teóricos, como apresentado na Figura 6. Foram avaliados os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e Avrami. Na Tabela 3 são apresentados os parâmetros dos ajustes para cada modelo.<sup>25,26</sup>



**Figura 6.** Dados experimentais ajustados aos modelos cinéticos teóricos não lineares.

**Tabela 3.** Parâmetros obtidos com os ajustes não lineares dos dados experimentais aos modelos teóricos de cinética de adsorção.

Modelos Teóricos	Parâmetro	Rejeito de mineração
Pseudo-primeira ordem	$q_c$ (mg g <sup>-1</sup> )	1,56623 ± 0,01174
	$K_1$ (min <sup>-1</sup> )	1,58417 ± 0,0993
	$R^2$	0,92028
	$\chi^2$	0,00101
Pseudo-segunda ordem	$q_c$ (mg g <sup>-1</sup> )	1,59487 ± 0,01241
	$K_2$ (g mg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	2,67 ± 0,33316
	$R^2$	0,93309
Avrami	$q_c$ (mg g <sup>-1</sup> )	1,5745 ± 0,0066
	$k$ (min <sup>-1</sup> )	1,63779 ± 0,05352
	$n_{AV}$	0,60559 ± 0,07512
	$R^2$	0,98257
	$\chi^2$	0,000257

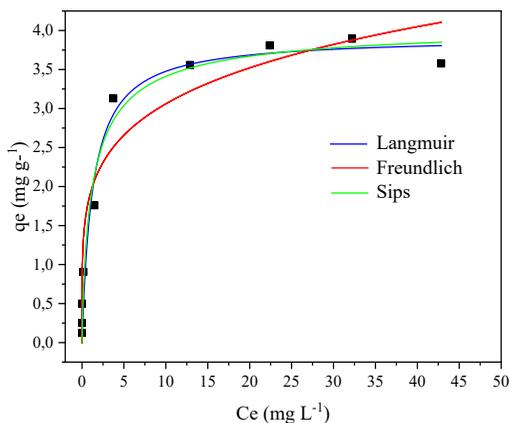
O melhor ajuste foi verificado para o modelo cinético de Avrami. Neste modelo, a fração de adsorção está relacionada com o tempo de contato e com a concentração inicial do adsorvato, considerando, portanto, que o processo de adsorção pode seguir ordens múltiplas, ao contrário dos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem.

### ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

As isotermas de adsorção permitem determinar a quantidade de adsorvato que pode ser retido na superfície do adsorvente. Esta análise pode trazer informações relevantes sobre o mecanismo de adsorção.

A estimativa da capacidade de adsorção é dada através do estudo do equilíbrio de adsorção. O sistema entra em equilíbrio quando a quantidade de soluto na fase líquida ( $C_e$ ) permanece constante; nesse estágio, a capacidade de adsorção do adsorvente ( $q_e$ ) é determinada. Alguns modelos matemáticos foram sugeridos com o objetivo de representar, de forma teórica ou empírica, as isotermas.

Neste estudo, os dados obtidos experimentalmente foram ajustados, de forma não linear, aos modelos teóricos de isotermas de *Langmuir*, *Freundlich* e *Sips*, e são apresentados na Figura 7. Os parâmetros obtidos são apresentados na Tabela 4.



**Figura 7.** Dados experimentais ajustados aos modelos teóricos não lineares de isotermas de adsorção.

**Tabela 4.** Parâmetros obtidos com os ajustes não lineares dos dados experimentais aos modelos teóricos de isoterma de adsorção.

Modelos Teóricos	Parâmetro	Rejeito de mineração
Langmuir	$q_{max}$ (mg g <sup>-1</sup> )	$3,9191 \pm 0,18765$
	$K_L$ (L mg <sup>-1</sup> )	$0,7853 \pm 0,22832$
	$R^2$	0,96795
	$\chi^2$	0,09174
Freundlich	$K_F$ (mg g <sup>-1</sup> )	$1,9178 \pm 0,25017$
	N	$4,9341 \pm 1,04854$
	$R^2$	0,93591
	$\chi^2$	0,18344
Sips	$q_{ms}$ (mg g <sup>-1</sup> )	$4,0860 \pm 0,41302$
	$K_s$ (L mg <sup>-1</sup> )	$0,7987 \pm 0,24561$
	$n_s$	$0,8019 \pm 0,25639$
	$R^2$	0,96999
	$\chi^2$	0,09815

Os melhores ajustes foram verificados para os modelos de *Langmuir* e *Sips*, ambos apresentaram altos valores de coeficiente de determinação ( $R^2$ ) e baixos valores de  $\chi^2$ . O modelo teórico de isoterma de *Sips* considera que em baixas concentrações de adsorvato o sistema se comporta conforme o modelo de *Freundlich*, enquanto em altas concentrações de adsorvato o sistema se comporta conforme o modelo de *Langmuir*.<sup>27</sup>

O valor de  $n_s$  no modelo de *Sips* está relacionado com a heterogeneidade do sistema. Valores compreendidos entre 0 e 1, que é o caso do material deste estudo, indicam que o sistema é heterogêneo. Esta informação é fortalecida pela grande quantidade de grupos funcionais verificados nos resultados de IR.

## Conclusão

Os resultados verificados neste estudo indicam que o material analisado como adsorvente é bastante heterogêneo, com diversos grupos funcionais presentes em sua superfície. O rejeito não apresenta uma forma geométrica definida da superfície e a análise de *SEM* não permitiu verificar a presença de uma predominância de rede de poros. No entanto, os resultados obtidos mediante a análise de volume e diâmetro dos poros (método BET) permitem afirmar que o material é classificado, segundo a IUPAC, como mesoporoso.

Os dados obtidos experimentalmente se ajustaram melhor ao modelo cinético de *Avrami* e às isotermas de *Langmuir* e *Sips*, com altos valores de  $R^2$  verificados nos ajustes não lineares. Estes resultados, juntamente com os obtidos mediante as análises de caracterização química (material heterogêneo e com vários grupos funcionais), permitem sugerir que o fenômeno de adsorção ocorre, predominantemente, por meio de quimissorção. No entanto, é possível que ocorra também, em menor escala, mediante fenômenos físicos.

Por fim, o rejeito de mineração apresentou potencial para ser utilizado como adsorvente para a remoção de íons cobalto em solução aquosa, com um baixo tempo (10 minutos) de equilíbrio de adsorção (cinética rápida).

## Agradecimentos

O desenvolvimento deste artigo contou com a ajuda das instituições, dentre as quais agradeço: ao Instituto de Química da Universidade Federal de Catalão (IQ/UFCAT) pelo auxílio na realização dos experimentos deste estudo, ao Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia (IQ/UFU) pelas análises de SEM e BET e à FAPEG, CAPES e CNPq.

## Referências

1. SILVA, A. L. A.; BATISTA, L. S.; ANDRADE, S. S. F.; LEAL, J. P. C.; COSTA, D. B.; Em 2º Congresso Sul-americano de Resíduos Sólidos e Sustentabilidade. Foz do Iguaçu: Instituto Brasileiro de Estudos Ambientais, **2019**.
2. BENARCHID, Y.; TAHA, Y.; ARGANE, R.; TAGNIT-HAMOU, A.; BENZAAZOUA, M.; J. Cleaner Prod. **2019**, 221, 419.
3. GALVÃO, J. L. B.; ANDRADE, H. D.; BRIGOLINI, G. J.; PEIXOTO, R. A. F.; MENDES, J. C.; J. Cleaner Prod. **2018**, 200, 412.
4. MORAIS, M. B.; Modificações do rejeito da Samarco rico em ferro para uso como adsorventes. Dissertação - Universidade Federal de Viçosa, **2018**.
5. ALMEIDA, C. A.; Avaliação do comportamento sortivo de rejeito de mineração em relação a compostos modelo. Tese - Universidade Federal de Viçosa, **2019**.
6. NASCIMENTO, R. F.; LIMA, A. C. A.; VIDAL, C. B.; MELO, D. Q.; RAULINO, G. S. C.; Adsorção: Aspectos teóricos e aplicações ambientais. Fortaleza: Imprensa Universitária, **2014**.
7. GEREMIAS, R.; LAUS, R.; FÁVERE, V.T.; PEDROSA, R.C.; Quím. Nova **2010**, 33, 8, 1677.
8. LIU, T.; WU, K.; ZENG, L.; J. Hazard. Mater. **2012**, 217-218, 29.
9. SARKAR, S.; SARKAR, S.; BISWAS, P.; J. Environ. Chem. Eng
10. NASCIMENTO, R.S.; CORRÊA, J.A.M; FIGUEIRA, B.A.M; PINHEIRO,P.A.; SILVA, J.H.; FREIRE, P.T.C.; QUARANTA, S.;222.
11. OPISO, E.M.; TABELIN, C.B.; RAMOS, L.M.; GABIANA, L.J.R.; BANDA, M.E.T.; DELFINATO, J.R.Y.; ORBECIDO, A.H.; ZOLETA, J.B.; ILHWAN, P.; ARIMA, T.; VILLACORTE-TABELIN, M.; J. Environ. Chemical Eng. **2023**, 11, 1.
12. WANG, L.; ZHANG, J.; WANG. A.; Colloids Surf. A **2008**, 322, 47.
13. SANTANA, S. A. A.; VIEIRA, A. P.; SILVA FILHO, E. C.; MELO, J. C. P; AIROLDI, C.; J. Hazard. Mater. **2010**, 174, 714.
14. ZULFIQAR, U.; SUBHANI, T.; WILAYAT HUSAIN, S.; J. Sol-Gel Sci. Technol. **2016**, 77, 3, 753.
15. BRINATTI, A. M.; Uso de espectroscopias e difração de raios X aplicadas à caracterização mineralógica de solos. Tese - Universidade de São Paulo, **2001**.
16. CORNELL, P. R. M.; SCHWERTMANN, U.; The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrences and uses; 2th ed., VCH: Weinheim, **2003**.
17. MATHEW, J.; JOTHI, N. S. N. ; Int. J. Appl. Bioeng **2015**, 2, 9, 36, 2015.
18. AZEVEDO, A. G. S.; STRECKER, K.; GORGULHO, H. F.; Cerâmica **2015**, . 61, 357, 52.
19. FIOLETTI, N.; VILLAESCUSA, I; Environ. Chem. Lett. **2008**, 7, 79.
20. DEOLIN, M. H. S.; FAGNANI, H. M. C.; ARROYO, P. A.; BARROS, M. A. S. D.; Obtenção do ponto de carga zero de materiais adsorventes. In: VIII Encontro nacional de produção científica da UNICESUMAR, Maringá-PR, **2013**.
21. MURANAKA, C.T.; Combinação de adsorção por carvão ativado com Processo Oxidativo avançado (POA) para tratamento de efluentes contendo fenol. Tese – Universidade de São Paulo, **2010**.
22. SEKAR, M.; SAKTHI, V.; RENGARAJ, S.; J. Colloid Interface Sci. **2004**, 279, 2, 307.
23. YASEMIN, B.; ZEK, T.; J. Environ. Sci. **2007**, 19, 160.
24. WONG, S.; LIM, Y.; NGADI, N.; MAT, R.; HASSAN, O.; INUWA, I. M.; MOHAMED, M. B.; LOW, J. H.; Powder Technol. **2018**, 338, 878.
25. LOPES, E.C.N.; ANJOS, F.S.C.; VIEIRA, E.F.S.; CESTARI, A.R. J. Colloid Interface Sci. 2003, 263, 542.
26. VARGAS, A.M.M.; CAZETTA, A.L.; KUNITA, M.H.; SILVA, T.L.; ALMEIDA, V.C.; Chem. Eng. J. 2011, 168, 722.
27. FOO, K. Y.; HAMEED, B. H.; Chem. Eng. J. **2010**, 156, 2.

---

**Marcia F. Mendes<sup>1\*</sup>, Vanessa N. Alves<sup>1</sup> & Marcos V. A. Mendes<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Universidade Federal de Catalão, Instituto de Química, Catalão, Goiás, Brasil.

<sup>2</sup>Universidade Federal de Catalão, Faculdade de Engenharia, Departamento de Engenharia de Minas, Catalão, Goiás, Brasil.

\*E-mail: marcia.mendes@ufcat.edu.br



## Atividade Proteolítica de Enzimas Presentes em Frutas como Proposta de Investigação para o Ensino de Química

*Proteolytic Activity of Enzymes Present in Fruits as a Research Proposal for Chemistry Teaching*

Paulo V. R. Brito, Bianca A. B. Tavares, Bianca G. Rodrigues & Jocélia P. C. Oliveira

A experimentação no ensino de química é usada como recurso pedagógico que auxilia no processo de produção de saberes. Enzimas são catalisadores biológicos que aumentam a velocidade das reações químicas, existe um grupo de enzimas que são capazes de quebrar ligações peptídicas em proteínas, são as enzimas proteolíticas. O presente trabalho apresenta uma proposta experimental investigativa da presença ou ausência dessas enzimas em três frutas: romã, abacaxi e kiwi. Para observação da gelificação foram usados canudos, onde através viscosidade foi possível verificar a presença de enzimas proteolíticas nas amostras de abacaxi e kiwi e a ausência na amostra de romã.

**Palavras-chave:** *experimentação; proteases; aprendizagem.*

Experimentation in the teaching of Chemistry is used as a pedagogical resource that assists in the process of knowledge production. Enzymes are biological catalysts that increase the speed of chemical reactions. There is a group of enzymes that are capable of breaking peptide bonds in proteins, they are proteolytic enzymes. The present work presents an experimental proposal to investigate the presence or absence of these enzymes in three fruits: pomegranate, pineapple and kiwi. To observe the gelation, straws were used, where through viscosity it was possible to verify the presence of proteolytic enzymes in the pineapple and kiwi samples and their absence in the pomegranate sample.

**Keywords:** *experimentation; proteases; learning.*

## Introdução

A experimentação no ensino de química é usada como recurso pedagógico que auxilia no processo de conceitos, além de produzir saberes. Apontando para uma direção consolidada da formação nas ciências naturais, essa abordagem colabora para a participação ativa dos alunos em relação ao pensamento crítico e à aplicação dos conhecimentos no cotidiano.<sup>1</sup>

O Ensino da Química também pode se beneficiar de metodologias práticas, sendo um suporte no processo de ensino-aprendizagem que pode, a partir de debates em sala de aula, ajudar na compreensão dos conteúdos e no trabalho em grupo.

Algumas experiências têm sido utilizadas para conciliar a teoria à prática, e vem ganhando espaço de forma que o entendimento seja facilitado sobre o mundo micro. A experiência no contexto escolar fortalece o interesse pela disciplina em quaisquer níveis de ensino. De acordo com Merçon (2012), “um ponto comum entre os professores de química é que a atividade experimental tem função motivadora no processo de ensino-aprendizagem”.<sup>2</sup>

A teoria da aprendizagem significativa é uma abordagem cognitivista da construção do conhecimento. Ao ensinar ciência, no âmbito escolar, deve-se levar em conta que a partir de uma explicação teórica, as observações serão mais eficientes para a consolidação do ensino.<sup>3</sup>

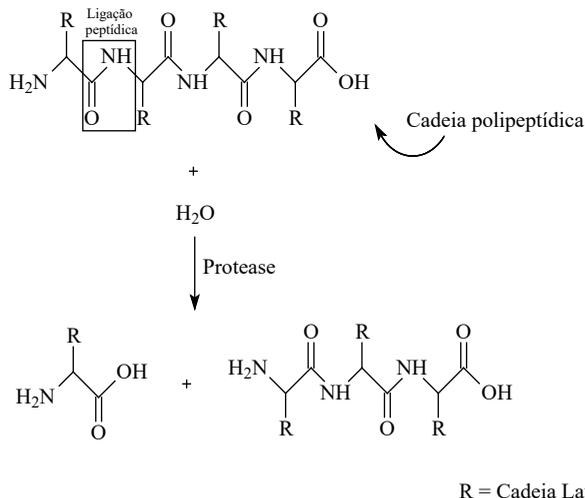
O uso de experimentos demonstrativos visa ilustrar aquilo que fora, anteriormente, visto apenas na teoria, enquanto o experimento investigativo busca despertar nos alunos situações problematizadoras, questionadoras e de diálogo conhecimento de modelos explicativos de fenômenos da natureza elaborados por várias culturas desenvolvidos ao longo da história.<sup>4</sup>

A química tem o seu surgimento marcado como uma ciência experimental, onde a partir da observação dos fenômenos naturais, os modelos e conceitos foram construídos. Quanto ao papel da experimentação na construção do conhecimento científico, Giordan (1999) constatou que a experimentação desperta interesse entre os alunos, que atribuem como um caráter motivador, essencialmente vinculado aos sentidos.<sup>5</sup>

A presença de aulas práticas ou laboratoriais é uma estratégia importante para o processo de construção do conhecimento científico de forma didática, estimulando o caráter investigativo, a tomada de decisões e a aprendizagem colaborativa.<sup>6</sup> No cenário pedagógico atual, as abordagens que se destacam com o aluno no centro da atividade de aprendizagem buscam aproximar a teoria da prática.<sup>7</sup>

O conteúdo de bioquímica, juntamente com a química orgânica é apresentado, normalmente, na terceira série do Ensino Médio, no qual a quantidade de horas aulas é inferior ao necessário para a formação básica do aluno. Entretanto, a bioquímica constitui-se de “um nicho temático muito rico e promissor para abordagens interdisciplinares, contextualizadas social e experimentalmente.”<sup>8</sup>

As proteínas são constituídas a partir de monômeros, aminoácidos ligados por ligações peptídicas. No organismo, destaca-se a principal função das proteínas como as atividades de enzimas ou catalisadores biológicos. Algumas enzimas são capazes de proporcionar a quebra das ligações peptídicas e, quando a reação é catalisada pela protease, é uma reação de hidrólise da cadeia polipeptídica (substrato), na qual aminoácidos e cadeias polipeptídicas menores podem ser gerados como produtos da reação, como mostra a Figura 1 abaixo.<sup>9</sup>



**Figura 1.** Representação de uma hidrólise proteica catalisada por uma protease.

A proteína servirá como modelo proteico de substrato, a partir da hidrólise parcial do colágeno que está presente na gelatina comercial. O colágeno é uma proteína importante para a estrutura elástica dos tecidos conjuntivos nos animais, incluindo a pele, tendões, os ligamentos e os ossos.<sup>10</sup>

Lima e coautores (2008) realizaram uma proposta de experimento de baixo custo com abordagem de conceitos fundamentais de química e bioquímica para identificação de enzimas proteolíticas em abacaxi, mamão e morango com uso de procedimentos experimentais de fácil execução e reprodutíveis.<sup>9</sup>

A proposta do presente experimento é de estudar a atividade de enzimas proteolíticas presentes no abacaxi, kiwi e romã, sendo a gelatina comercial o modelo proteico de substrato, seguindo metodologia proposta por Lima e coautores (2008), com adaptações.<sup>9</sup> O princípio desse método consiste em monitorar a gelificação, processo que depende da integridade das cadeias poliméricas de proteínas presentes na gelatina.

## Metodologia

Para fazer os testes neste trabalho, foi utilizada a metodologia desenvolvida por Lima e coautores (2008), com algumas modificações,<sup>9</sup> onde a gelatina incolor comercial é o modelo de proteína utilizado, já as frutas utilizadas para determinação de qual tem enzimas capazes de realizar a atividade proteolítica nos testes realizados foram abacaxi, kiwi e romã. Para ter uma referência das possíveis reações foram utilizados os controles positivo e negativo.

O controle negativo, que se sabe que não terá uma interação com as enzimas, foi composto somente por gelatina e água, ocorrendo a gelificação da amostra, como esperado; já o controle positivo, onde haverá a interação de enzimas, que tem a função de quebrar as ligações entre as proteínas, foi o amaciante de carnes comercial e a gelatina. Para que fosse possível realizar essas observações, foram utilizados canudos plásticos para indicar a gelificação através da gravidade e viscosidade indicando se a reação ocorreu nos testes com os extratos das três frutas selecionadas.

Primeiramente, foi realizada a extração dos sucos puros das três frutas, separadamente, com a ajuda de uma peneira.

Em seguida a gelatina incolor foi preparada segundo as seguintes indicações: proporção de um pacote de 12g para 50mL de água. Após essa preparação, foram utilizadas as seguintes medidas no ensaio como apresentado no Quadro 1:

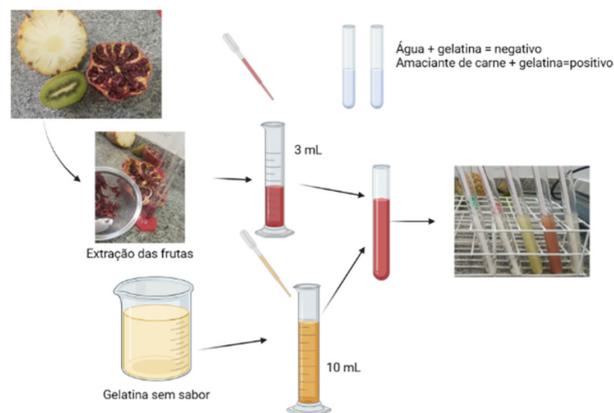
**Quadro 1.** Medidas das amostras utilizadas para o ensaio.

Amostras testadas
Controle negativo: 10 mL de gelatina + 3mL de água
Controle positivo: 10 mL de gelatina + uma ponta de espátula de amaciante de carne diluído em 3 mL de água
10 mL de gelatina + 3 mL de extrato de Kiwi
10 mL de gelatina + 3 mL de extrato de romã
10 mL de gelatina+ 3 mL de extrato de abacaxi

Em todos os testes os cinco tubos foram devidamente preparados em temperatura ambiente juntamente com as amostras. Em seguida, foram cronometrados 10 minutos e foi introduzido um canudo plástico em cada tubo de ensaio para analisar a viscosidade e logo foi feita a marcação no tubo com caneta até onde o canudo chegou.

Em seguida, os canudos foram retirados e os tubos levados à geladeira por 20 minutos, após esse tempo foram introduzidos os canudos novamente para verificar a viscosidade.

Todos os testes foram realizados em triplicata, para verificar a reprodutibilidade como demonstrado na Figura 2.



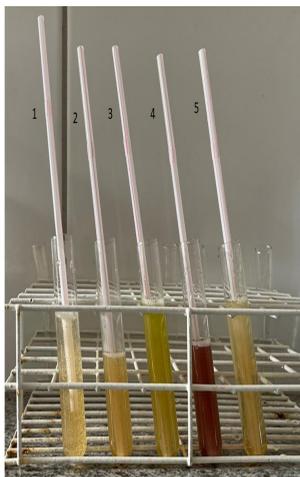
**Figura 2.** Fluxograma da realização do experimento.

## Resultados e Discussões

O conteúdo sobre as enzimas é um tema que está presente no dia a dia com diversas fontes de informação, a explicação teórica é uma maneira de se trabalhar com esse conteúdo, no entanto a experimentação se apresenta como uma boa ferramenta para contextualizar e consolidar o conteúdo.

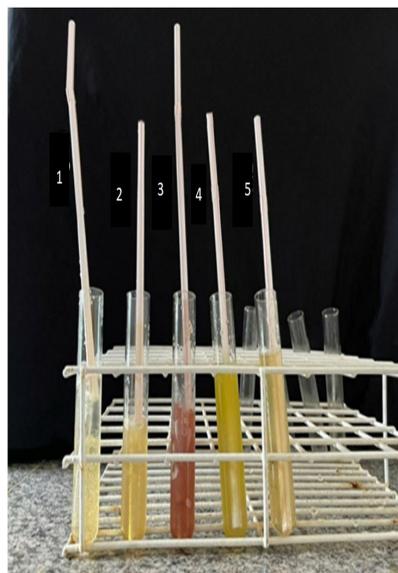
Dessa forma, uma proposta pedagógica para uma melhor consolidação do conhecimento pode ser realizada no estudo de enzimas com a utilização de três frutas e com materiais alternativos com possibilidade de ser realizado tanto em salas de aulas de escolas ou laboratórios, caso a escola tenha laboratório de ciências. As frutas utilizadas nesse trabalho, diferentemente do procedimento proposto na literatura<sup>9</sup> pesquisada, foram romã e kiwi, sendo que a literatura cita o kiwi com a presença de proteases ou enzimas proteolíticas na sua composição, e o abacaxi, que já constava no procedimento adotado. A presença da romã nesse trabalho foi exatamente para instigar os alunos a investigar sobre presença e ausência de enzimas proteolíticas, baseado nos resultados observados.

No ensaio para analisar a viscosidade após as marcações nos tubos com caneta para verificar até onde o canudo chegou, foi possível observar que o mergulho do canudo ocorreu de forma natural nas amostras pela ação da gravidade, conforme está representada pela Figura 3.



**Figura 3.** Amostras em Temperatura Ambiente, 1: controle negativo - gelatina e água, 2: controle positivo - amaciante de carne e gelatina, 3: kiwi e gelatina, 4: romã e gelatina, 5: abacaxi e gelatina.

Após o período na geladeira, observou-se que não ocorreu o processo de gelificação nas amostras de kiwi e abacaxi, pois os canudos introduzidos novamente tocaram no fundo dos tubos dessas amostras, ou seja, nessas frutas, a presença de enzimas proteolíticas impediu a gelificação, atuando na quebra das ligações das proteínas presentes na gelatina, assim como no controle positivo composto pelo amaciante de carnes. Ao passo que na terceira amostra, ocorreu mudança na viscosidade e o canudo reintroduzido não chegou ao fundo do tubo, o que significa que o processo de gelificação ocorreu, ou seja, não houve a atividade proteolítica nessa amostra. Portanto, o tubo contendo a amostra de romã e o controle negativo composto por gelatina e água tiveram o mesmo resultado, conforme observado na Figura 4.



**Figura 4.** Amostras após o Resfriamento, 1: controle negativo - gelatina e água, 2: controle positivo - amaciante de carne e gelatina, 3: romã e gelatina, 4: kiwi e gelatina, 5: abacaxi e gelatina.

Através desses resultados, a proposta é que após a abordagem do conteúdo, de enzimas, de forma teórica nas aulas a aplicação de um experimento investigativo com o teste de diversas frutas, que inclusive, os alunos podem escolher e trazer de casa, incentivando ainda mais a participação. Além das frutas que já se tem conhecimento

de possuírem enzimas proteolíticas, para assim, testar durante a aula prática a presença ou ausência dessas enzimas nas frutas disponíveis e anotação em formulário padrão que pode ser preenchido por cada grupo de alunos, e fechar com uma discussão em roda de conversa sobre os resultados observados. Essa proposta se torna uma forma diferenciada e ativa de abordagem do conteúdo de enzimas, podendo ser utilizada tanto por professores de química como de biologia.

## Conclusão

O procedimento experimental apresenta características que podem ser conectadas ao dia a dia dos estudantes, numa perspectiva científica de como a ciência explica esses fenômenos que ocorrem com as enzimas proteolíticas presentes ou não em diversas frutas. Sendo assim, o presente trabalho demonstra que é possível aos alunos do Ensino Médio, chegarem a uma melhor compreensão do conteúdo sobre enzimas dentro do tópico de bioquímica, e interligar ao seu cotidiano através da experimentação e garantir um melhor entendimento no processo de ensino-aprendizagem.

## Agradecimentos

Ao Programa de Iniciação Científica das Licenciaturas – PROLICEN-UFCAT pelas bolsas concedidas.

## Referências

1. MANFREDI, S. M. Campinas: FE, UNICAMP, Mimeo, **1993**.
2. MERÇON, F. et al. E-Mosaico: Revista Multidisciplinar de Ensino, Pesquisa, Extensão e Cultura do Instituto de Aplicação Fernando Rodrigues da Silveira – CAp – UFRJ, **2012**, 1, nº. 1, 79.
3. GUIMARÃES, C. C. *Quim. Nova Esc.* **2009**, 31, n. 3, 198.
4. SOUZA, N. S. et al. *Revista Virtual de Química*. **2015**, 7, nº. 3, 992.
5. GIORDAN, M. *Quim. Nova Esc.*, **1999**, 10, 43.
6. MERÇON, F. *IV ENPEC*, **2003**.
7. SILVEIRA, J. T.; DA ROCHA, J. B. T. *Revista de Ensino de Bioquímica*, **2016**, 14, n. 3, 7.
8. FRANCISCO J, W. E. XVI Encontro Nacional de Ensino de Química (XVI ENEQ) e X Encontro de Educação Química da Bahia (X Eduqui), **2012**.
9. LIMA, S. L. T.; Jesus, M. B.; Sousa, R. R. R.; Okamoto, A. K.; Lima, R.; Fraceto, L. F. *Quim. Nova Esc.*, **2008**, 28.
10. SILVA, T. F.; Penna, A. L. B. *Revista do Instituto Adolfo Lutz*, **2012**, 530.

---

**Paulo V. R. Brito, Bianca A. B. Tavares, Bianca G. Rodrigues & Jocélia P. C. Oliveira\***

Universidade Federal de Catalão, Instituto de Química. Avenida Dr. Lamartine P. Avelar, Vila Chaud, Catalão-GO, 75704-020, Brasil.

\*E-mail: [joceliapereira@ufcat.edu.br](mailto:joceliapereira@ufcat.edu.br)



# Avaliação do Potencial Adsorvente de Rejeitos de Mineração Frente a Íons Manganês em Diferentes Valores de pH

*Assessment of the Adsorbent Potential of Mining Waste Against Manganese Ions at Different pH Values*

Marcos V. A. Mendes & Vanessa N. Alves

A utilização de resíduos de mineração como adsorventes vem sendo muito abordada na literatura. Esses materiais normalmente são descartados em pilhas ou barragens, e se reutilizados para outras finalidades, podem significar redução de passivos ambientais para o setor de mineração. Neste sentido, este estudo objetiva caracterizar e avaliar a capacidade de adsorção frente a íons manganês em diferentes faixas de pH de resíduos de mineração tais como rejeito magnético, rejeito de flotação e lama. Os melhores resultados de adsorção foram obtidos em pH alcalino, sendo que a lama apresenta melhor potencial adsorvente em relação aos demais materiais, possivelmente devido a suas propriedades físicas e químicas.

**Palavras-chave:** *adsorção; resíduos de mineração; manganês.*

The use of mining waste as adsorbents has been much discussed in the literature. These materials are usually disposed of in heaps or dams and, if reused for other purposes, could mean a reduction in environmental liabilities for the mining sector. In this sense, this study aims to characterize and evaluate the adsorption capacity against manganese ions in different pH ranges of mining waste such as magnetic tailings, flotation tailings and sludge. The best adsorption results were obtained at alkaline pH, with slurry showing better adsorption potential than the other materials, possibly due to its physical and chemical properties.

**Keywords:** *adsorption; mining residues; manganese.*

## Introdução

A mineração é um setor da indústria que movimentando grandes quantidades de material durante suas atividades de extração de bens minerais. Ao final das etapas de lavra e processamento mineral, somente parte do material extraído é recuperado e torna-se o produto que é então comercializado, implicando, conseqüentemente, na geração de grandes quantidades de resíduos, os quais são descartados geralmente em pilhas ou barragens.

Mesmo que estes resíduos sejam descartados e armazenados de forma correta do ponto de vista ambiental, a quantidade gerada é grande, e quaisquer alternativas que visem sua minimização, são interessantes e podem significar redução de custos de processo e passivos ambientais. Neste sentido, estudos para viabilizar o reaproveitamento de resíduos de mineração para as mais variadas finalidades são realizados constantemente, desde uso na produção de massa asfáltica,<sup>1</sup> concreto,<sup>2</sup> tijolos solo-cimento,<sup>3</sup> tintas,<sup>4</sup> geopolímeros,<sup>5</sup> além de insumos para a agricultura.<sup>6</sup>

Dentre as diversas possibilidades, a reutilização destes resíduos como adsorventes,<sup>7-13</sup> objeto de estudo deste trabalho, também apresenta potencial, visto que estes materiais podem ser aplicados posteriormente em diferentes finalidades como, por exemplo, remoção de poluentes orgânicos e inorgânicos no tratamento de água, os quais geralmente se apresentam em quantidades traço, dificultando a remoção por meio de técnicas convencionais.<sup>14,15</sup>

A adsorção é basicamente uma técnica de concentração de massas onde uma fase sólida (adsorvente) concentra e acumula em sua superfície, substâncias (adsorvato) que estão presentes em fluidos líquidos ou gasosos.<sup>15,16</sup> As forças de interação na superfície do adsorvente são capazes de atrair as moléculas de poluentes presentes no fluido e realizar a extração.<sup>17</sup>

Para avaliar o potencial de um material como adsorvente é importante entender suas características físicas e químicas, estudar o pH ideal que maximiza a adsorção, a cinética e termodinâmica de adsorção, além de avaliar o comportamento mediante técnicas de extração em coluna de leito fixo.

Neste contexto, este estudo tem como objetivo realizar a caracterização física e química de resíduos de mineração (rejeito magnético, rejeito de flotação e lama) e avaliar seu potencial adsorvente frente a íons manganês dispersos em solução em diferentes faixas de pH.

Justifica-se esta análise no sentido que o reaproveitamento de resíduos de mineração que são descartados em pilhas ou barragens pode significar a diminuição da quantidade de material descartado e, conseqüentemente, redução do passivo e impactos ambientais provenientes das atividades de extração mineral. Além disso, o reaproveitamento dos resíduos também poderá contribuir para a obtenção de alternativas de remoção do poluente manganês em processos industriais.

## Metodologia

Inicialmente foi realizada a coleta dos resíduos de mineração em uma usina de processamento mineral. O rejeito magnético foi coletado na etapa de separação magnética, a lama foi proveniente de etapas de deslamagem em hidrociclones, e o rejeito de flotação coletado no afundado das etapas de flotação em célula mecânica.

Ambos os materiais estavam em forma de polpa, que é basicamente água mais sólidos. Portanto, uma etapa de secagem em estufa a  $100 \pm 5$  °C foi realizada por aproximadamente 24 horas após a coleta, possibilitando obter um material seco e apto a realização das etapas subsequentes deste estudo.

Os três materiais foram caracterizados com o auxílio de técnicas tais como a Espectroscopia de Fluorescência por Energia Dispersiva de Raios X (EDX) e Microscopia Eletrônica de varredura (MEV), além de ensaios de lixiviação, análise granulométrica, determinação da área superficial específica, porosidade e ponto de carga zero ( $pH_{pCZ}$ ).

Na caracterização química por EDX uma pequena quantidade de amostra dos materiais adsorventes foi selecionada e inserida na forma de pastilha no equipamento modelo Shimadzu 7000, com energia variando entre 0 e 45 keV, utilizando canal de leitura

de alumínio-urânio, o que permitiu obter os elementos químicos presentes, proporcionados em função do elemento mais predominante na amostra.

O MEV foi realizado com o auxílio de um microscópio da marca Tescan, modelo VEGA 3 LMU, equipado com detector por microanálise EDS, marca Oxford, modelo INCA X-ACT. Para realização dos ensaios, as amostras foram previamente metalizadas utilizando uma metalizadora para carbono e ouro da marca Quorum, modelo QR 150ES.

Os ensaios de lixiviação foram realizados em um béquer contendo 10 mL de ácido nítrico em concentração de 2 mol L<sup>-1</sup>, onde adicionou-se 30 mg do material avaliado. Esta solução foi agitada por 10 minutos em mesa agitadora da marca Nova Ética com rotação de 150 rpm e posteriormente filtrada, destinando-se o sobrenadante para análise por EDX, para verificação da composição inorgânica do lixiviado.

Os ensaios para determinação da granulometria dos materiais adsorventes foram realizados utilizando a série de peneiras com malhas de 8, 16, 30, 50, 100, 150 e 200 mesh, sequenciadas da abertura maior para a menor, de cima para baixo, e utilizando procedimento adaptado da norma NM 248.<sup>18</sup> Foi pesado em uma balança de precisão 300 g do material e adicionado ao conjunto de peneiras, o qual foi colocado em agitação durante 15 minutos com rotação de 200 rpm em um agitador de peneiras de bancada. Após o período de agitação, a massa de material retida em cada peneira foi removida com o auxílio de um pincel e pesada na balança de precisão. Os ensaios foram realizados em duplicata.

Para a determinação da área superficial específica e porosidade, as amostras dos materiais adsorventes foram submetidas a um pré-tratamento a 70°C por 24h para eliminação de voláteis. Posteriormente, as propriedades morfológicas foram determinadas por isotermas de adsorção de nitrogênio a -195,5°C utilizando o instrumento de fisissorção modelo ASAP2020 Plus, marca Micromeritics, na faixa de pressões relativas (P/P<sub>0</sub>) de 0 a 0,995. A área superficial específica (S<sub>BET</sub>) foi determinada pelo método BET (Brunauer-Emmett-Teller);<sup>19</sup> o diâmetro médio de poros (dp) foi calculado pelo método BJH

(Barrett-Joyner-Halenda),<sup>20</sup> onde V<sub>p</sub> é o volume total de poros, o qual foi calculado pela conversão da quantidade de gás N<sub>2</sub> adsorvido a P/P<sub>0</sub> de 0,995 para o volume do adsorbato líquido.

O ensaio para determinação do ponto de carga zero (pH<sub>PCZ</sub>) dos materiais foi realizado seguindo o proposto por estudos previamente publicados na literatura.<sup>21-24</sup> Em um frasco erlenmeyer de 125 mL foram adicionados 20 mL de água deionizada e 100 mg do material adsorvente. O pH desta solução foi aferido e ajustado com ácido clorídrico e hidróxido de sódio diluídos visando atingir valores pré-definidos de pH entre 1 e 12. Após 24 horas com a solução em repouso, o pH foi novamente aferido, o que permitiu obter a variação entre o pH inicial e final, onde o pH<sub>PCZ</sub> é o ponto em que essa variação foi nula. Todo o ensaio foi realizado em duplicata.

Após todos os ensaios de caracterização dos parâmetros físicos e químicos dos materiais adsorventes, o procedimento subsequente foi avaliar o potencial de adsorção em diferentes faixas de pH.

O ensaio consistiu em colocar sob agitação por 10 minutos a 200 rpm, 30 mg do material adsorvente (rejeito magnético, lama e rejeito de flotação) juntamente com 10 mL de uma solução contendo os íons manganês na concentração de 2 mg L<sup>-1</sup>. A adsorção foi avaliada na faixa de pH de 2 a 10, com todos os ensaios realizados em triplicata.

Após o período de agitação, a solução foi filtrada em papel filtro e o sobrenadante destinado a análise por espectrometria de absorção atômica por chama (FAAS), realizada no espectrômetro marca Perkin Elmer, modelo AAnalyst 400, com auxílio de uma lâmpada multielementos (Co – Cu – Fe – Mn – Mo) da marca Perkin Elmer, modelo Lumina Lamp, no comprimento de onda 279,48 nm.

## Resultados e Discussão

Conhecer a composição química de um material é fundamental para avaliar seu comportamento quando submetido a experimentos laboratoriais diversos. A Tabela 1 apresenta os resultados da análise de composição inorgânica dos adsorventes estudados.

**Tabela 1.** Resultados de análise química realizada por espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDX) dos materiais rejeito magnético (RM), rejeito de flotação (RF) e lama (L).

Elemento	RM (%)	RF (%)	L (%)
Fe	79.33	50.34	48.28
Ca	3.61	1.88	16.05
Si	6.55	35.83	13.36
Ba	-	-	5.33
P	3.94	2.02	5.23
Mn	0.85	0.94	3.42
Ce	-	-	2.97
Nb	0.36	0.86	1.39
Sr	0.18	0.40	1.08
Ti	4.32	6.32	0.85
Zr	0.18	0.51	0.71
S	-	-	0.55
Cu	0.08	0.15	0.30
K	-	0.19	0.16
Zn	0.08	8.90	0.15
Ni	-	3.90	0.14
Y	-	1.60	4.80
Th	-	0.11	-
V	0.28	0.30	-
Cr	0.26	-	-

De forma geral, os elementos predominantes em todos os materiais são basicamente ferro (Fe), cálcio (Ca) e silício (Si), fato este que provavelmente está relacionado a gênese do depósito que permitiu a extração do bem mineral de interesse e gerou os resíduos avaliados neste estudo.

A alta proporção de Fe no rejeito magnético se relaciona a sua remoção por meio da etapa de separação magnética durante o processamento mineral, que concentra minerais com alta susceptibilidade magnética,<sup>25</sup> os quais apresentam quantidades consideráveis de Fe em sua composição química.<sup>26</sup>

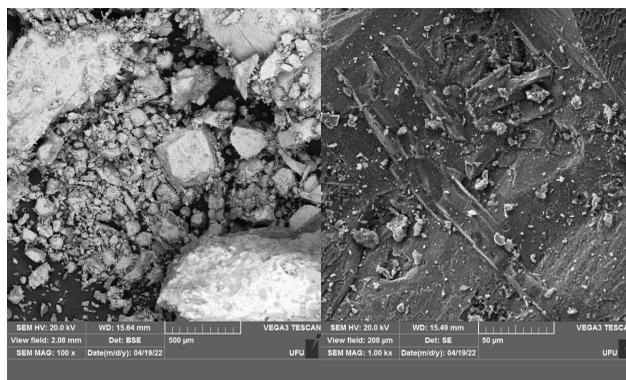
A análise por EDX também permitiu verificar que há a presença de manganês (Mn) nos três materiais, o que torna importante considerar que ensaios de adsorção em faixas de pH diferentes podem dispor esse elemento químico em solução e mascarar os resultados. Portanto, o ensaio de lixiviação torna-se importante para este estudo e seus resultados são apresentados na Tabela 2.

**Tabela 2.** Resultados das análises de espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDX) das soluções lixiviadas provenientes do contato de ácido nítrico (2 mol L<sup>-1</sup>) com os materiais rejeito magnético (RM), rejeito de flotação (RF) e lama (L).

Elemento	RM (%)	RF (%)	L (%)
Fe	36.34	33.81	38.28
Hf	30.67	-	-
Cu	21.38	47.00	3.78
Ca	11.61	19.19	6.55
Si	-	-	45.44
Ti	-	-	3.25
Mn	-	-	1.47
Sr	-	-	1.24

É possível observar que em contato com meio ácido diversos elementos químicos são extraídos dos materiais adsorventes. Entretanto, somente a lama libera íons manganês (Mn), que é o íon metálico utilizado como adsorvato neste estudo. Logo, em estudos para avaliação do potencial adsorvente, realizados em meio ácido, será importante o acompanhamento da possível liberação deste íon, o que poderá eventualmente impactar nos resultados.

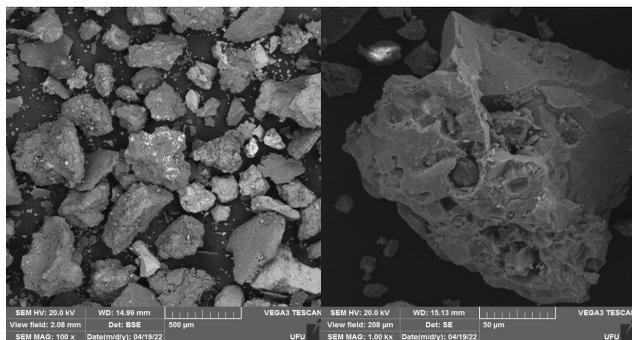
Em complemento a análise química dos materiais, as imagens de MEV permitem avaliar a forma e estrutura apresentada pelas partículas dos materiais (Figuras 1, 2 e 3), parâmetros que impactam nos mecanismos de adsorção.



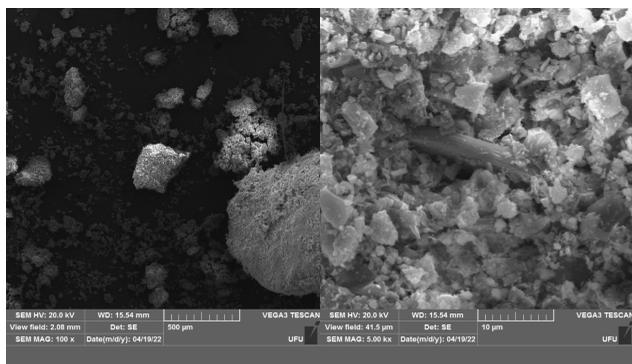
**Figura 1.** Imagem do rejeito magnético obtida por microscópio eletrônico de varredura (MEV) com ampliação de 100 vezes à esquerda e 1000 vezes à direita.

Em todos os materiais não é possível identificar uma forma ou estrutura predominante, além das partículas se apresentarem em tamanhos variados. Tal fato provavelmente deve-se a fragmentação por britagem e moagem, as quais o material é submetido antes de chegar nas etapas de separação magnética, deslamagem e flotação, onde foram coletados.

É possível notar que o rejeito magnético apresenta partículas grosseiras e finas misturadas (Figura 1), enquanto o rejeito de flotação já possui partículas com uma granulometria mais uniforme (Figura 2), e a lama apresenta-se com partículas finas e aspecto de que foram aglomeradas (Figura 3). Esse fato se deve provavelmente aos processos de aglomeração que ocorreram durante as etapas de secagem em estufa para preparação das amostras em laboratório. Um processo que ocorre tipicamente com partículas extremamente finas quando submetidas a secagem.

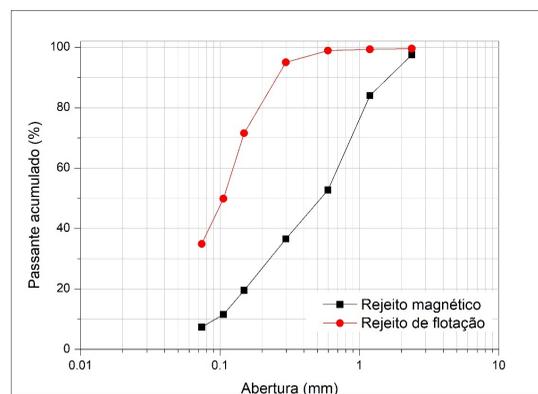


**Figura 2.** Imagem do rejeito de flotação obtida por microscópio eletrônico de varredura (MEV) com ampliação de 100 vezes à esquerda e 1000 vezes à direita.



**Figura 3.** Imagem da lama obtida por microscópio eletrônico de varredura (MEV) com ampliação de 100 vezes à esquerda e 5000 vezes à direita.

A granulometria apresentada pela lama está relacionada com o processo no qual o material foi obtido: a deslamagem. O intuito dos hidrociclones presentes nesta etapa é a remoção de partículas finas do processo que prejudicam a concentração por meio da flotação. Deste modo, era de se esperar que este material realmente apresentasse granulometria extremamente fina, comprovada pelos resultados dos ensaios de granulometria apresentados no gráfico da Figura 4.



**Figura 4.** Resultados dos ensaios de distribuição granulométrica para o rejeito magnético e rejeito de flotação.

O rejeito magnético e o rejeito de flotação apresentam diferentes faixas granulométricas de distribuição das partículas, sendo o rejeito magnético um material mais “grosso”. A Figura 4 não apresenta a curva de distribuição granulométrica da lama, visto que todas as partículas deste material são menores que 400 mesh, menor abertura das peneiras utilizadas nos ensaios. Logo, este é um indicativo de que as partículas de lama são extremamente finas e sua área superficial pode se apresentar maior que a dos demais materiais, influenciando diretamente nos mecanismos de adsorção.<sup>15</sup>

A porosidade do material é outro parâmetro que tem influência direta na capacidade de adsorção, assim como a área superficial específica.<sup>15</sup> A Tabela 3 apresenta os resultados de análise morfológica dos materiais, mais especificamente da área superficial específica ( $S_{BET}$ ) por grama de material, o volume de poros ( $V_p$ ) por grama de material e o diâmetro do poro ( $d_p$ ).

**Tabela 3.** Resultados dos experimentos de análise morfológica dos materiais.

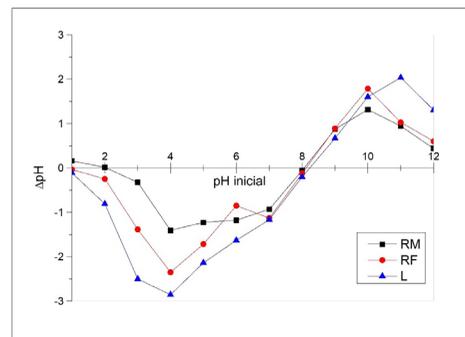
Material	$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ )	$V_p$ ( $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ )	$d_p$ (nm)
Rejeito Magnético	0,87	0,00462	21,19
Rejeito de flotação	2,14	0,00978	18,3
Lama	30,94	0,09330	12,06

A lama é o material que apresenta o maior volume de poros por grama de material, devido ao fato de seus poros serem menores, permitindo que uma maior quantidade esteja presente na mesma área de material que a apresentada pelo rejeito magnético ou rejeito de flotação. Consequentemente, a lama também é o material que apresenta maior área superficial específica por grama de material. Isto implica em uma quantidade de poros por área maior que os demais materiais, culminando em maior área disponível para interação entre a superfície da partícula adsorvente e o adsorvato presente na fase fluida, o que impactará certamente em seu desempenho adsorvativo.

O ponto de carga zero ( $\text{pH}_{\text{PCZ}}$ ) é outra característica importante dos adsorventes, pois permite entender o comportamento superficial elétrico do material, ajudando a estabelecer os parâmetros mecânicos pelos quais a adsorção ocorre.<sup>21</sup> Basicamente, o pH do meio altera as cargas superficiais apresentadas pelo adsorvente, o que impacta diretamente os mecanismos de adsorção.<sup>15</sup>

O  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$  é o pH em que as cargas elétricas de superfície dos materiais apresentam-se neutras ou nulas.<sup>23,27</sup> Valores de pH superiores ao  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$  significam que a superfície do material possui cargas predominantemente negativas, proporcionando a atração de cátions, enquanto valores inferiores culminam em uma superfície carregada predominantemente de maneira positiva, atraindo ânions.<sup>28</sup>

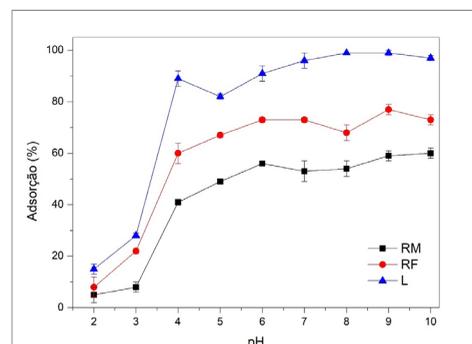
Toda essa dinâmica de cargas elétricas na superfície dos materiais adsorventes tem impacto direto na adsorção, e a Figura 5 apresenta os resultados de  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$  para os três materiais avaliados.



**Figura 5.** Resultados dos experimentos para determinação do ponto de carga zero ( $\text{pH}_{\text{PCZ}}$ ) do rejeito magnético (RM), rejeito de flotação (RF) e lama (L).

O  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$  para o rejeito magnético e rejeito de flotação está em torno de 8,1, enquanto para lama é 8,2. Como o íon metálico avaliado neste estudo como adsorvato é o manganês, em solução aquosa, ele apresenta-se como cátions  $\text{Mn}^{2+}$ . Assim espera-se que situações em que a superfície do adsorvente se encontra com cargas negativas seriam interessantes para maximizar a atração e, consequentemente, a adsorção. Portanto, sugere-se que o pH ideal para realizar a adsorção seja maior que o  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$  dos materiais.

Neste sentido, foi realizada a investigação do pH ideal através de ensaios de adsorção executados em faixas de pH variando entre 2 e 10, sendo os resultados apresentados na Figura 6.



**Figura 6.** Percentual de adsorção de íons manganês (Mn) pelos materiais rejeito magnético (RM), rejeito de flotação (RF) e lama (L), com variação do pH de 2 até 10.

Sugere-se, ao avaliar o gráfico, que os melhores resultados de adsorção são obtidos em pH alcalino para todos os materiais e, mais especificamente, o pH 9 apresenta a máxima capacidade de adsorção de cada material, corroborando com as discussões acerca do  $pH_{PCZ}$ .

A lama é o material que apresenta a maior capacidade de adsorção em todas as faixas de pH avaliadas, seguida pelo rejeito de flotação e o rejeito magnético. É pertinente sugerir, que a granulometria extremamente fina da lama, o maior volume de poros e de área superficial específica por grama de material culminem em partículas com maior área disponível para realizar a atração e extração dos íons dispersos em solução.

Além disso, como menores percentuais de adsorção são obtidos em pH ácido para todos os materiais estudados, a preocupação com a liberação de íons manganês (Mn) em solução, fruto dos ensaios de lixiviação, pode ser desconsiderada, visto que estudos de adsorção posteriores (isotermas, cinética) e extração serão realizados em pH alcalino, onde a adsorção é maximizada para ambos os materiais.

## Conclusões

Os resultados obtidos neste estudo permitem sugerir que os resíduos de mineração, tais como rejeito magnético, rejeito de flotação e lama, possuem potencial para atuar como adsorvente para íons metálicos, com destaque para o último, que se sobressaiu nos ensaios de adsorção. Tal fato deve-se as suas características físicas, como granulometria extremamente fina e grande volume de poros e área superficial específica.

Para ambos os materiais, os melhores resultados de adsorção foram obtidos em pH alcalino, em valores acima do  $pH_{PCZ}$ . Além disso, a lixiviação de íons manganês da estrutura da lama não é algo preocupante, pois ensaios posteriores para definição de isotermas de adsorção, cinética de adsorção e extração serão realizados em pH alcalino, no qual obteve-se o melhor desempenho.

## Agradecimentos

Nossos agradecimentos especiais ao Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia (IQ-UFU) e ao Instituto de Química da Universidade Federal de

Catalão (IQ-UFCAT), pela contribuição significativa para a realização dos experimentos deste estudo.

## Referências

1. SILVA, A. L. A.; Batista, L. S.; ANDRADE, S. S. F.; Leal, J. P. C.; COSTA, D. B.; Estudo da reutilização do rejeito de scheelita em substituição do agregado miúdo na composição de misturas asfálticas; 2º Congresso Sul-Americano de Resíduos Sólidos e Sustentabilidade; Instituto Brasileiro de Estudos Ambientais: Foz do Iguaçu, **2019**, p. 1-8. <https://www.ibeas.org.br/conresol/conresol2019/1-065.pdf>
2. BENARCHID, Y.; Taha, Y.; ARGANE, R.; TAGNIT-HAMOU, A.; BENZAAZOUA, M.; J. Cleaner Prod. **2019**, 221, 419. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.02.227>
3. VILELA, A. P.; EUGÊNIO, T. M. C.; OLIVEIRA, F. F. O.; MENDES, J. F.; RIBEIRO, A. G. C.; VAZ, L. E. V. S. B.; MENDES, R. F.; Constr. Build. Mater. **2020**, 262, 120883. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.120883>
4. GALVÃO, J. L. B.; ANDRADE, H. D.; BRIGOLINI, G. J.; PEIXOTO, R. A. F.; MENDES, J. C.; J. Cleaner Prod. **2018**, 200, 412. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.07.313>
5. CAPASSO, I.; LIRER, S.; FLORA, A.; FERONE, C.; CIOFFI, R.; CAPUTO, D.; LIGUORI, B.; J. Cleaner Prod. **2019**, 220, 65. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.02.164>
6. WELTER, M. K.; BATISTA, P. F.; LEITE, N. B.; SCHAEFFER, M. O.; Reaproveitamento de resíduos de mineração na agricultura; VI Fórum de integração – empreendedorismo e desenvolvimento regional sustentável; Instituto Federal de Roraima, **2017**. [https://periodicos.ifrr.edu.br/index.php/anais\\_forint/article/view/439/272](https://periodicos.ifrr.edu.br/index.php/anais_forint/article/view/439/272)
7. ALMEIDA, C. A.; Avaliação do comportamento sortivo de rejeito de mineração em relação a compostos modelo; Tese – Universidade Federal de Viçosa: Viçosa, **2019**. <https://www.locus.ufv.br/bitstream/123456789/27601/1/texto%20completo.pdf>
8. ALMEIDA, C. A.; OLIVEIRA, A. F.; PACHECO, A. A.; LOPES, R. P.; NEVES, A. A.; QUEIROZ, M. E. L. R.; Chemosphere **2018**, 209, 411. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.06.071>
9. GEREMIAS, R.; Utilização de rejeito de mineração de carvão como adsorvente para redução da acidez e remoção de íons de metais em drenagem ácida de mina de carvão; Tese - Universidade Federal de Santa Catarina: Florianópolis, **2008**.
10. GEREMIAS, R.; LAUS, R.; FÁVERE, V. T.; PEDROSA, R. C.; Revista Brasileira de Ciências Ambientais **2012**, 25. [https://www.rbciamb.com.br/Publicacoes\\_RBciAMB/article/view/316/265?](https://www.rbciamb.com.br/Publicacoes_RBciAMB/article/view/316/265?)
11. GEREMIAS, R.; LAUS, R.; FÁVERE, V. T.; PEDROSA, R. C.; Quím. Nova **2010**, 33, 1677. <https://www.scielo.br/j/qn/a/BTLNShW4wD5c4LQY6b4v5Bd/?format=pdf&lang=pt>
12. MORAIS, M. B.; Modificações do rejeito da samarco rico em ferro para uso como adsorventes; Dissertação - Universidade Federal de Viçosa: Florestal, **2018**.
13. ZENG, L.; Li, X.; Liu, J.; Water Research **2004**, 38, 1318. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2003.12.009>

14. MOREIRA, S. A.; Adsorção de íons metálicos de efluente aquoso usando bagaço do pedúnculo de caju: estudo de batelada e coluna de leito fixo; Dissertação - Universidade Federal do Ceará: Fortaleza, **2008**.
15. NASCIMENTO, R. F.; LIMA, A. C. A.; VIDAL, C. B.; Melo, D. Q.; RAULINO, G. S. C.; Adsorção: Aspectos teóricos e aplicações ambientais, Imprensa Universitária: Fortaleza, **2014**.
16. RUTHVEN, D. M.; Principles of Adsorption and Adsorption Process, John Wiley & Sons: Canadá, **1984**.
17. DANTAS, T. L. P.; Separação de dióxido de carbono por adsorção a partir de misturas sintéticas do tipo gás de exaustão; Tese - Universidade Federal de Santa Catarina: Florianópolis, **2009**.
18. Norma Mercosul. NM 248: Agregados - Determinação da composição granulométrica. Associação Mercosul de Normalização, **2001**.
19. BRUNAUER, S; Emmett, P. H.; TELLER, E.; J. Am. Chem. Soc. **1938**, 60, 309. <https://doi.org/10.1021/ja01269a023>.
20. BARRETT, E. P.; JOYNER, L. G.; HALENDA, P. P.; J. Am. Chem. Soc. **1951**, 73, 373. <https://doi.org/10.1021/ja01145a126>.
21. MUNIZ, J. S.; SIQUEIRA, A. G.; OLIVEIRA, J. A. N.; FERREIRA, M. M.; ALVES, V. N.; Rev. Virtual Quim. **2020**, 12, 1389. <https://doi.org/10.21577/1984-6835.20200111>.
22. SANTANA, S. A. A.; VIEIRA, A. P.; SILVA FILHO, E. C.; MELO, J. C. P.; AIROLDI, C.; J. Hazard. Mater. **2010**, 174, 714. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.09.109>.
23. SILVA, C. A. de S.; Desenvolvimento de uma metodologia para determinação de Pb<sup>2+</sup> em matrizes aquosas utilizando nanopartículas magnéticas; Dissertação – Universidade Federal de Goiás: Catalão, **2018**.
24. WANG, L.; ZHANG, J.; WANG, A.; COLLOIDS Surf., A **2008**, 322, 47. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2008.02.019>.
25. MENDES, M. V. A.; SILVA, G. S. R.; GOMES, L. C.; SIQUEIRA, L. A.; Silva, G. G.; PEREIRA, P. E. C.; Holos **2021**, 4, 1. <https://doi.org/10.15628/holos.2021.8627>.
26. SOUZA, T. A.; Suscetibilidade magnética como medida de detecção de hematita no Abrigo de Itapeva, SP; Cadernos do Lepaarq **2021**, 198. <https://periodicos.ufpel.edu.br/ojs2/index.php/lepaarq/article/view/20190>.
27. DEOLIN, M. H. S.; FAGNANI, H. M. C.; ARROYO, P. A.; BARROS, M. A. S. D.; Obtenção do ponto de carga zero de materiais adsorventes; VIII EPCC – Encontro Internacional de Produção Científica Cesumar. CESUMAR: Maringá, **2013**, 1. [http://www.cesumar.br/prppge/pesquisa/epcc2013/oit\\_mostra/Mara\\_Helen\\_da%20Silva\\_Deolin.pdf](http://www.cesumar.br/prppge/pesquisa/epcc2013/oit_mostra/Mara_Helen_da%20Silva_Deolin.pdf).
28. PÉREZ, D. V.; CAMPOS, D. V. B.; TEIXEIRA, P. C.; Ponto de carga zero (PCZ); Manual de métodos de análise de solos; Embrapa: Brasília, **2017**, cap. 3a, p. 573. <https://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/item/172325/1/Pt-2-Cap-9-Ponto-de-carga-zero.pdf>.

---

## Marcos V. A. Mendes<sup>1\*</sup> & Vanessa N. Alves<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Universidade Federal de Catalão, Faculdade de Engenharia, Departamento de Engenharia de Minas, Catalão, Goiás, Brasil.

<sup>2</sup>Universidade Federal de Catalão, Instituto de Química, Catalão, Goiás, Brasil..

\*E-mail: marcos.vinicius@ufcat.edu.br

# Emprego de Esponjas de Aço Comercial como Eletrodo Tridimensional para a Eletrodeposição de Cobre em Reator de Fluxo

*Use of Commercial Steel Wool Sponges as Three-Dimensional Electrodes for Copper Electrodeposition in a Flow Reactor*

Najilla O. S. Gonçalves & Leonardo S. Andrade

Neste trabalho empregou-se uma esponja de aço inoxidável comercial de baixo custo como catodo em um reator eletroquímico operando em regime de fluxo com uma configuração do tipo “Flow-through” para um processo de redução eletroquímica de íons  $\text{Cu}^{2+}$  de soluções aquosas. As eletrólises foram realizadas utilizando-se solução aquosa contendo íons  $\text{Cu}^{2+}$  (0,01 mol/L) e  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (0,1 mol/L, eletrólito suporte). Os resultados obtidos mostraram que a remoção de cobre ocorreu com a vazão em 3,0 L/min e corrente de 600 mA (melhor condição), onde foi possível remover cerca de 90% do cobre da solução.

**Palavras-chave:** *eletrodeposição; reator de fluxo; esponja de aço.*

A low-cost commercial stainless steel sponge was used as a working electrode (cathode) in an electrochemical flow reactor with a “Flow-through” configuration for an electrochemical reduction process of  $\text{Cu}^{2+}$  ions from aqueous solutions. Electrolysis was carried out using an aqueous solution containing  $\text{Cu}^{2+}$  ions (0.01 mol/L) and  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (0.1 mol/L, supporting electrolyte). The results obtained showed that the copper removal occurred with a flow rate of 3.0 L/min and a current of 600 mA (best condition), where it was possible to remove around 90% of the copper from the solution.

**Keywords:** *electrodeposition; flow reactor; steel sponge.*

## Introdução

Com o aumento na geração de resíduos, a poluição da água tornou-se grande preocupação ambiental. Nesse sentido, o compromisso com a manutenção das características de qualidade dos recursos hídricos e do meio ambiente vem despertando cada vez mais o interesse de toda comunidade científica, proporcionando o surgimento de novas tecnologias para o tratamento de efluentes.

A presença de espécies catiônicas de metais tóxicos em efluentes oferece riscos tanto para os seres humanos quanto para diversas formas de vida. Nesse sentido, os metais classificados ambientalmente como pesados requerem atenção devido à alta toxicidade proporcionada por estes materiais, os quais oferecem potenciais riscos em função de sua natureza carcinogênica e não serem biodegradáveis. Além disso, estes metais tornam-se mais perigosos quando estão ligados a moléculas de carbono de cadeia curta, em especial, quando em sua forma catiônica.<sup>1</sup>

Para este tipo de efluente, os processos eletroquímicos resultam em algumas características importantes, dado que possibilitam a combinação da recuperação do metal com elevado grau de pureza com a não geração de subprodutos sólidos (lama), além da facilidade para automação, bem como a possibilidade de trabalhar com resíduos com concentrações tanto baixas como elevadas.

Os dispositivos eletroquímicos convencionais, ou seja, aqueles onde utilizam-se eletrodos de superfície plana, possuem algumas limitações. A principal delas ocorre em função de que cinética de transferência de massa em tratamentos contendo concentração de íons metálicos relativamente baixa é mais lenta. Portanto, o uso de eletrodos tridimensionais e em associação a processos de fluxo nestes processos é preferencial, visto que por possuírem maior área ativa, resulta no aumento de difusão das espécies em solução em direção à superfície do eletrodo no reator (elevação do coeficiente de transporte de massa), com consequente aumento da velocidade da reação.<sup>1-3</sup> Na literatura, os principais materiais de eletrodo tridimensional empregados no tratamento de efluentes contendo espécies inorgânicas

são carbono vítreo reticulado,<sup>1,2,4-8</sup> leito fixo de partículas de cobre compactadas,<sup>9</sup> esponja de nióbio,<sup>10</sup> lâ de aço<sup>11</sup> e esponja de aço.<sup>12,13</sup>

A ação tóxica dos cátions em rejeitos ocorre segundo um mecanismo que consiste na forte afinidade dessas espécies pelo enxofre, o qual encontra-se presente em enzimas que controlam a cinética de diversas reações metabólicas. Assim, o tratamento de efluentes contendo espécies catiônicas de metais tóxicos presentes em concentrações baixas ou levemente moderadas tem sido investigado por diferentes procedimentos, os quais incluem processos mais comuns (precipitação) e outros mais tecnológicos tais como troca iônica, osmose reversa, eletrodialise, eletrocoagulação e eletrólise.

No sistema de fluxo do reator eletroquímico com configuração Flow-through, o fluxo de eletrólito ocorre em uma direção paralela à direção da corrente elétrica. Esses reatores são amplamente utilizados em condições de fluxo turbulento por serem capazes de diminuir a espessura da camada de difusão com consequente aumento da taxa de reação.<sup>10</sup> Além disso, podem ser operados com corrente controlada (modo galvanostático), o que permite maior controle cinético do processo para remoção de íons metálicos.

Com base no exposto, neste trabalho são apresentados e discutidos os resultados obtidos do desempenho de um reator eletroquímico de fluxo com uma configuração do tipo “Flow-through” com uso de um eletrodo tridimensional de esponja de aço inoxidável, operando sob condições galvanostáticas, em um processo de redução eletroquímica para remoção de íons  $\text{Cu}^{2+}$  de soluções aquosas. Buscou-se evidenciar o efeito benéfico da elevada área ativa proporcionada por este material tridimensional em associação a um processo de fluxo, no sentido de permitir aumento da difusão da espécie ( $\text{Cu}^{2+}$ ) em direção à superfície do eletrodo, e consequentemente aumento do coeficiente de transporte de massa do reator e das taxas de eletrodeposição.

## Procedimento Experimental

### MONTAGEM DO REATOR ELETROQUÍMICO

Inicialmente, realizou-se a montagem, a verificação do sistema elétrico e hidráulico bem como a manutenção do

sistema/reator eletroquímico tipo filtro-prensa empregado. A Figura 1 mostra o sistema de fluxo do reator, o qual contém um reservatório (a) para o resíduo a ser tratado o qual é conduzido ao reator eletroquímico (e) por uma bomba de arraste magnético (b) com vazão controlada por meio da válvula de diafragma (c) com auxílio de um rotâmetro (d).

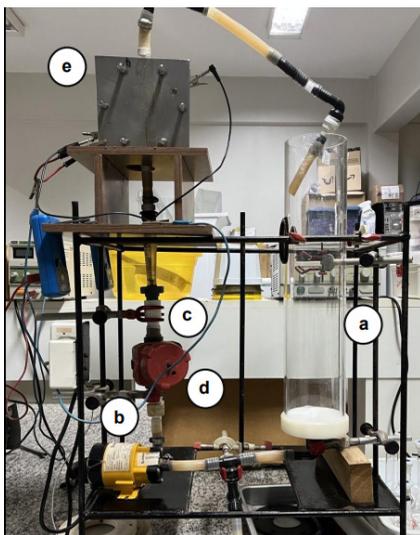


Figura 1. Sistema de fluxo do reator eletroquímico.

## ELETRODO TRIDIMENSIONAL

O material de eletrodo de trabalho (catodo) tridimensional utilizado consistiu em uma esponja de aço inox comercial (Marca AMWAY®), e sua inserção no reator de fluxo foi realizada por meio da criação de conexões elétricas específicas para este tipo de material, conforme apresentado na Figura 2.

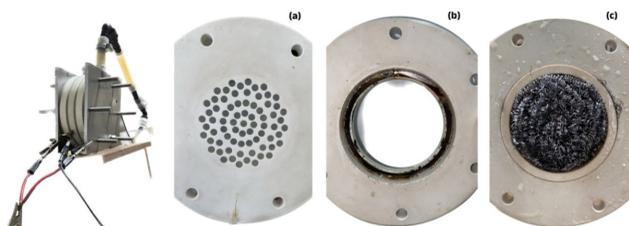


Figura 2. Reator eletroquímico (visão lateral); (a) Promotor de turbulência (placas laterais do reator); (b) Placa central do reator, contato elétrico interno para a esponja; (c) Esponja inserida no reator.

## SOLUÇÃO ELETROLÍTICA

Uma vez contornadas todas as questões envolvendo o funcionamento adequado do sistema do reator em fluxo, preparou-se uma solução de  $\text{Cu}^{2+}$  na concentração de 0,01 mol/L utilizando sulfato de cobre (II) e água desionizada (Milli-Q®). Além do cátion metálico, foi adicionado à solução o sal inerte  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  na concentração de 0,1 mol/L (eletrólito suporte) para conferir condutividade adequada à solução.

## CÁLCULO DA CARGA NECESSÁRIA PARA AS ELETRÓLISES

Em um processo de eletrólise (não-espontâneo), há a conversão de energia elétrica em energia química, mediante a imposição de corrente elétrica oriunda de uma fonte externa, ocasionando a reação química de oxirredução. Por definição, a corrente elétrica ( $I$ ) é a quantidade de carga elétrica ( $Q$ ) que passa por um intervalo de tempo ( $t$ ) em um circuito, e pode ser expressa matematicamente de acordo com a Equação 1.

$$Q = I \times t \quad (1)$$

A Lei de *Faraday* define que a quantidade de produtos formados ou de reagentes consumidos é estequiometricamente proporcional à quantidade de carga circulada em um sistema. Dessa forma, considerando-se a semirreação de redução do cobre em meio aquoso ( $\text{Cu}_{(aq)}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Cu}_{(s)}$ ) bem como a Equação 1, determinou-se a quantidade de carga elétrica ( $Q$ ) necessária para a total conversão de íons  $\text{Cu}^{2+}$  em solução ao  $\text{Cu}_{(s)}$ , depositado na superfície do eletrodo. Conhecendo-se a quantidade de íons  $\text{Cu}^{2+}$  em 1,0 L de solução (volume tratado no reator), a carga necessária foi de 1930 C.

## DETERMINAÇÃO DA MELHOR CONDIÇÃO PARA REMOÇÃO DE ÍONS $\text{Cu}^{2+}$ DA SOLUÇÃO

Nas primeiras análises realizadas no sistema de fluxo, aplicou-se uma corrente fixa de 300 mA por 107 min (carga de 1930 C) e variou-se a vazão em 1,0 L/min, 2 L/min e 3 L/min, para o tratamento de 1,0 L de uma solução de  $\text{Cu}^{2+}$  (0,01 mol/L). Posteriormente, fixou-se o valor da melhor vazão (investigada e avaliada na primeira etapa) e variou-se a corrente elétrica e o tempo de eletrólise. Os ensaios foram

realizados a partir da aplicação de uma corrente elétrica de 150 mA durante 214 min, 450 mA por 72 min e de 600 mA por 54 min. É importante ressaltar que todos os tempos de eletrólise foram fixados de acordo com a corrente elétrica aplicada para uma carga de 1930 C (Equação 1).

Antes e ao final de todas as eletrólises, a esponja era lavada com água e deixada secar em estufa a 80° C por 12h para pesagem. Este procedimento foi feito para obtenção de informações referentes à verificação da possível perda de massa do eletrodo. O cobre metálico eletrodepositado na esponja era removido com uma solução aquosa de ácido nítrico (50% V:V) ao final de cada experimento, permitindo que a mesma esponja fosse utilizada em todos os experimentos.

### ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA (FAAS)

O monitoramento da quantidade de íons  $\text{Cu}^{2+}$  em solução foi determinado pela técnica de espectrometria de absorção atômica com atomização em chama (FAAS). A partir desta técnica foi possível verificar a cinética do processo de redução eletroquímica do metal, monitorada ao longo das eletrólises por meio da coleta de alíquotas ao longo do processo eletrolítico. Os dados obtidos nestes experimentos permitiram discutir e decidir sobre os próximos procedimentos a serem adotados no decorrer do trabalho. Diante do perfil cinético de eletrodeposição obtido para o eletrodo tridimensional, foram realizados ensaios com pré-tratamento anterior a eletrólise, para observar possíveis variações do perfil em diferentes situações. Na primeira situação, aplicou-se a corrente de 600 mA à solução com eletrólito suporte, sem a presença de íons cobre, por 27 min, e após esse período, adicionou-se o cobre. Na segunda situação, a corrente de 600 mA, foi aplicada à solução com cobre após 27 min em circulação no sistema de fluxo.

## Resultados e Discussão

Durante cada experimento foram coletadas sete alíquotas em intervalos de tempo proporcional ao tempo total, sendo as análises executadas a fim de verificar a influência da vazão ( $A_1$ ,  $A_2$  e  $A_3$ ) coletadas em intervalos de 18 min, e as análises com a aplicação de corrente elétrica de 150 mA ( $A_4$ ), 450 mA ( $A_5$ ), e 600 mA ( $A_6$ ) em intervalos de tempo de coleta de, respectivamente, 36 min,

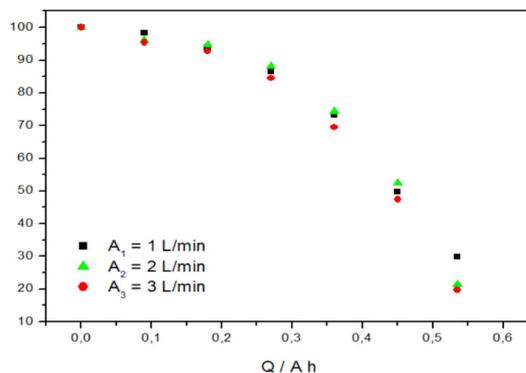
12 min. e 9 min. A Tabela 1 apresenta os valores dos parâmetros empregados em cada ensaio com o eletrodo tridimensional bem como o rendimento percentual de cada processo.

**Tabela 1.** Análises realizadas e resultados obtidos para os parâmetros empregados (Eletrodo tridimensional)

Análises	I (mA)	Vazão (L/min)	t (min)	%R
$A_1$	300	1,0	107	70%
$A_2$	300	2,0	107	79%
$A_3$	300	3,0	107	80%
$A_4$	150	3,0	214	62%
$A_5$	450	3,0	72	74%
$A_6$	600	3,0	54	89%

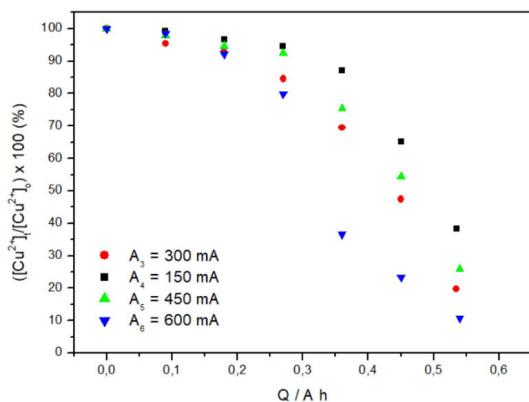
O rendimento percentual do processo foi calculado para cada procedimento a partir dos valores das quantidades de íons  $\text{Cu}^{2+}$  presentes em solução para cada condição investigada, os quais foram adquiridos por meio da técnica de espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS). De acordo com a Tabela 1, verifica-se que os rendimentos foram elevados, variando de 70% a 89%.

A cinética do processo foi avaliada a partir da construção de gráficos relacionando o percentual de cobre presente nas alíquotas em função da carga circulada (em unidade de A h) para verificação da cinética do processo de redução eletroquímica do cobre. A Figura 3 mostra os resultados obtidos variando-se a vazão e fixando a corrente.



**Figura 3.** Cinética de redução de  $\text{Cu}^{2+}$  em função da carga circulada sob diferentes vazões.

De acordo com os resultados mostrados na Tabela 1 e na Figura 3, observam-se reduções de cobre na solução de 70%, 79% e 80% após o tratamento com vazões controladas em 1,0 L/min, 2,0 L/min e 3,0 L/min, respectivamente. Os resultados indicam que maiores taxas de remoção de cobre foram obtidas em maiores vazões (2,0 L/min e 3,0 L/min), o que pode ser explicado em função da melhora do processo de difusão da espécie  $\text{Cu}^{2+}$  em solução em direção à superfície do eletrodo (transporte de massa) proporcionado pelo aumento da vazão no sistema. É importante ressaltar que maiores vazões não foram investigadas em função da limitação de potência da bomba de arraste magnético empregada no reator, o qual opera, neste sistema, com vazão máxima de 3,0 L/min. Assim, considerou-se a vazão de 3,0 L/min como a melhor condição hidrodinâmica a ser empregada no sistema. Em seguida, os próximos ensaios foram realizados fixando-se a vazão em 3,0 L/min, e variando-se a corrente elétrica aplicada em 150 mA, 450 mA e 600 mA. A Figura 4 mostra os resultados dessas medidas.



**Figura 4.** Cinética de redução de  $\text{Cu}^{2+}$  em função da carga circulada sob diferentes correntes aplicadas.

Os resultados apresentados na Figura 4 mostram que as aplicações de corrente de 150 mA, 300 mA, 450 mA e 600 mA resultaram em remoções de cobre em solução de 62%, 80%, 74% e 89%, respectivamente. Os resultados indicam que maiores correntes levam a maiores taxas de remoção de ions  $\text{Cu}^{2+}$ , o que pode ser explicado em função das correntes aplicadas ainda estar abaixo do corrente limite do reator. A

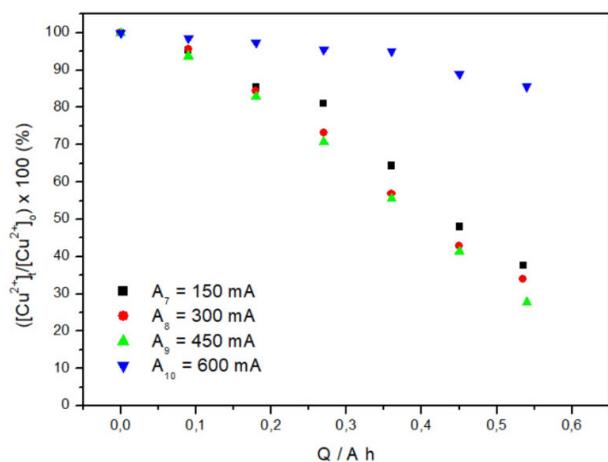
corrente limite é definida como a corrente máxima sobre o qual o processo é totalmente controlado por difusão, sendo um valor específico para cada reator e dependente de toda sua configuração. Neste trabalho, a corrente limite ainda não foi determinada em função de limitações instrumentais e de complexidade para o momento. De qualquer forma, os resultados indicam que, de fato, quanto maior o valor da corrente empregado, mais o processo é majoritariamente controlado por difusão. Portanto, a aplicação de corrente elétrica de 600 mA foi considerada ser a condição mais adequada para o tratamento da solução contendo ions  $\text{Cu}^{2+}$ .

Em relação ao perfil cinético da eletrodeposição, nota-se que a remoção de ions cobre da solução é lenta até aproximadamente uma carga de 0,25 Ah, aumentando a partir desse ponto. Essa característica poderia ser devida a alguma restrição física da esponja quanto à sua molhabilidade. Em outras palavras, por possuir uma área superficial ativa considerável e maior dificuldade de penetração do líquido, esta situação poderia estar interferindo na velocidade do processo de eletrodeposição. Nesse sentido, considerando os resultados obtidos, foram realizados novos ensaios, com o intuito de comparar a cinética de eletrodeposição de cobre no eletrodo tridimensional com a do eletrodo plano, aplicando a melhor condição de vazão determinada (3,0 L/min) e os mesmos valores de corrente citados anteriormente. A Tabela 2 apresenta os valores dos parâmetros empregados em cada ensaio com o eletrodo plano bem como o rendimento percentual de cada processo.

**Tabela 2.** Análises realizadas e resultados obtidos para os parâmetros empregados (Eletrodo plano).

Análises	I (mA)	Vazão (L/min)	t (min)	%R
A <sub>7</sub>	150	3,0	214	62%
A <sub>8</sub>	300	3,0	107	66%
A <sub>9</sub>	450	3,0	72	72%
A <sub>10</sub>	600	3,0	54	14%

Nos ensaios utilizando o eletrodo plano, observa-se na Tabela 2 que os rendimentos percentuais foram menores, variando de 14% a 72%. O gráfico para verificação da cinética do processo de redução eletroquímica do cobre foi construído, conforme apresentado na Figura 5.

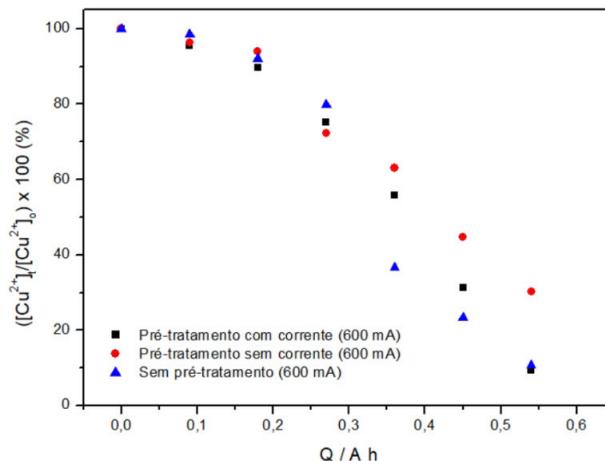


**Figura 5.** Cinética de redução de  $\text{Cu}^{2+}$  em função da carga circulada sob diferentes correntes aplicadas utilizando um eletrodo plano de aço inox.

Os resultados apresentados na Figura 5 mostram que as eletrolises realizadas com o eletrodo plano resultaram em remoções de cobre em solução de 62%, 66%, 72% e 14%, respectivamente. Os resultados indicam menores taxas de remoção de íons  $\text{Cu}^{2+}$  com o uso do eletrodo plano, quando comparado aos resultados apresentados para o eletrodo tridimensional, o que pode ser explicado em função da menor área superficial ativa da placa de aço inox utilizado, levando a uma limitação de área de eletrodeposição do cobre no eletrodo. Além disso, dada sua menor área, a densidade corrente aplicada resulta em um valor muito maior, o que poderia resultar em maior competição de reações paralelas de desprendimento de gás ( $\text{H}_2$ ) com a de redução eletroquímica do  $\text{Cu}^{2+}$ . Observa-se também que o perfil cinético da remoção é mais linear, diferentemente do apresentado para a esponja de aço.

Diante dessa diferença de perfil cinético dos eletrodos, realizaram-se dois ensaios com pré-tratamento, para verificar o possível fator molhabilidade da esponja. No primeiro ensaio aplicou-se a corrente de 600 mA à solução com eletrólito suporte, sem a presença de íons cobre, por 27 min, adicionando o cobre após esse período para dar continuidade a eletrolise. No segundo ensaio, a corrente de

600 mA foi aplicada após 27 min da solução com cobre em circulação no sistema de fluxo. Os resultados das situações estão apresentados na Figura 6.



**Figura 6.** Cinética de redução de  $\text{Cu}^{2+}$  em função da carga circulada sob diferentes condições de pré-tratamento.

Os resultados apresentados na Figura 6 mostram um aumento mínimo na velocidade da eletrodeposição, não sendo possível concluir que de fato o perfil cinético da eletrodeposição de cobre na esponja de aço tridimensional esteja sendo afetada pela molhabilidade da esponja. Possivelmente, esta característica de perfil se deve ao fato do cobre eletrodepositado possuir melhor aderência sobre uma superfície com cobre já eletrodepositado. Em outras palavras, o início do processo de eletrodeposição de cobre (até  $\sim 0,25$  Ah) é mais lento em função dele estar sendo eletrodepositado sobre uma superfície de aço inox polido, a qual deve possuir menor aderência dada sua superfície mais lisa. A partir do momento em que um filme de cobre é eletrodepositado sobre a superfície do aço, a nova superfície torna-se mais porosa (o cobre eletrodepositado possui esta característica), o que deve favorecer a eletrodeposição a partir de 0,25 Ah. É importante ressaltar que este perfil, apesar de diferente, não altera de forma significativa a eficiência final do processo uma vez que os valores encontrados se aproximam de 90% de eficiência sob as melhores condições de corrente e vazão, o que pode ser considerado excelente do ponto de vista de processo.

De qualquer forma, ainda não há total clareza sobre o perfil cinético típico do depósito de cobre no eletrodo tridimensional, sendo necessária a realização de estudos e análises adicionais para um entendimento completo do processo, os quais deverão ser realizados futuramente.

## Conclusão

Considerando os resultados obtidos, os testes realizados revelaram excelente aplicabilidade do sistema com este eletrodo, bem como a determinação dos perfis cinéticos de eletrodeposição e a possibilidade de reuso da esponja. Além disso, a comparação dos perfis cinéticos do eletrodo tridimensional com o eletrodo plano permitiu entender, ainda que parcialmente, o perfil cinético típico para eletrodeposição do cobre em eletrodos tridimensionais.

A variação dos parâmetros operacionais foi importante para determinação das melhores condições de tratamento visando sua aplicação futura em resíduos inorgânicos laboratoriais reais, sendo, a vazão em 3,0 L/min e a aplicação de corrente elétrica de 600 mA consideradas as condições mais adequadas para o tratamento da solução contendo íons  $\text{Cu}^{2+}$ .

## Referências

1. ALMEIDA, L. C. Bocchi, N.; ROCHA-FILHO, R.C.; BIAGGIO, S. R.; J. Braz. Chem. Soc. **2011**, 22, 1686.
2. WIDNER, R.C.; J. Appl. Electrochem. **1998**, 28, 201.
3. ZHANG, C.; JIANG, Y.; Li, Y.; HU, Z.; ZHOU, L.; ZHOU, M.; Chem. Eng. J. **2013**, 228, 455.
4. RUOTOLO, L.A.M.; GUBULIN, J.C.; Chem. Engin. J. **2005**, 110, 113.
5. BERTAZZOLI, R. Widner, R.C.; LANZA, M.R.V.; DI IGLIA, R.A.; SOUSA, M.F.B.; J. Braz. Chem. Soc. **1997**, 8, 487.
6. LANZA, M.R.V.; BERTAZZOLI, R.; J. APPL. Electrochem. **2000**, 30, 61.
7. SILVA-MARTINEZ, S.; RUSS. J. Electrochem. **2016**, 52, 71.
8. MANSOR, N.; Mohamed, N.; SUAH, F.B.M.; J. Chem. Technol. Biotechnol. **2021**, 96(11), 3216.
9. EL-DEAB, M.S.; SALEH, M.M.; EL-ANADOULI, B.E.; ATEYA, B.G.; J. Electrochem. Soc. **1999**, 146, 208.
10. RAGNINI, C.A.R.; DI IGLIA, R.A.; BIZZO, W.; BERTAZZOLI, R.; Water Res. **2000**, 34, 3269.

11. PAIDAR, M.; BOUZEK, K.; LAURICH, M.; THONSTAD, J.; Water Environ. Res. **2000**, 72, 618.
12. ELSHERIEF, A.E.; Electrochim. Acta **2003**, 48, 2667.
13. GASPAROTTO, L.H.S; BOCCHI, N.; ROCHA-FILHO, R.C.; BIAGGIO, S.R.; J. Appl. Electrochem. **2006**, 36, 677.

---

## Najilla O. S. Gonçalves & Leonardo S. Andrade\*

Universidade Federal de Catalão, Instituto de Química, Avenida Dr. Lamartine Pinto de Avelar, 1120, Setor Universitário, Catalão - GO, Brasil, CEP: 75704-020.

\*E-mail: ls\_andrade@ufcat.edu.br



# Estudo *In Silico*: Potencial Inibitório de Compostos Voláteis da *Callistemon Citrinus* Contra SAP3 de *Candida Albicans* por Ancoragem Molecular

*In Silico Study: Inhibitory Potential of Volatile Compounds from Callistemon Citrinus Against Candida Albicans SAP3 by Molecular Docking*

Raquel A. Guimarães, Lorrany K. C. Queiroz, Gustavo S. Prado, Gunar V. S. Mota & Fábio L. P. Costa

*Candida albicans* é um fungo que causa a Candidíase, uma infecção com alta recorrência e mortalidade, especialmente em pacientes imunossuprimidos. Para abordar esse problema, realizou-se ancoragem molecular usando programas computacionais como *AutoDock Vina*, *OpenBabel*, *Avogadro* e *Discovery Studio*, com a proteína SAP3 do fungo (banco de dados RCSB PDB: 2H6T), usando compostos identificados previamente na planta *Callistemon citrinus*, conhecidas por suas propriedades antifúngicas, os quais foram obtidos pelo *PubChem*. Os melhores resultados foram obtidos com Gamma-gurjuneno, Alfa-terpineol e Cariofileno. Esses compostos mostram potencial como candidatos para futuras investigações *in vitro* visando o tratamento da Candidíase.

**Palavras-chave:** ancoragem; callistemon; candida.

*Candida albicans* is a fungus that causes Candidiasis, an infection with high recurrence and mortality, especially in immunosuppressed patients. To address this problem, molecular docking was carried out using computer programs such as *AutoDock Vina*, *OpenBabel*, *Avogadro* and *Discovery Studio*, with the fungus' SAP3 protein (RCSB PDB database: 2H6T), using compounds previously identified in the plant *Callistemon citrinus*, known for their antifungal properties, which were obtained from *PubChem*. The best results were obtained with Gamma-gurjunene, Alphaterpineol and Caryophyllene. These compounds show potential as candidates for future investigations aimed at treating Candidiasis.

**Keywords:** docking; callistemon; candida.

## Introdução

Candidíase é uma infecção causada por crescimento anormal do fungo *Candida*, sendo o tipo mais comum, a *Candida albicans*. Normalmente, este fungo vive no corpo humano, em locais como a boca, garganta e vagina, de forma não prejudicial, ou seja, ele faz parte da microbiota humana normal nos tratos gastrointestinal e geniturinário. Entretanto, quando ele cresce excessivamente ou se desloca do seu nicho normal para a corrente sanguínea ou outros tecidos, ele causa uma infecção que leva a formação de placas esbranquiçadas ou amareladas e sintomas como dores e corrimentos.<sup>1</sup> Além disso, a doença tem características de recorrência em grande parte dos infectados e alta taxa de mortalidade, principalmente, em pacientes imunossuprimidos, os quais possuem facilidade para serem infectados ao mesmo tempo em que a doença se torna mais grave, por não conseguirem ser resistentes a ela.<sup>2</sup>

No caso da candidíase, os fatores de virulência são variados, dependendo do tipo de infecção, que pode ser mucosa ou sistêmica, o local e nível desta é a situação do hospedeiro, de forma geral. As causas podem ser variadas, como uma dieta com muito açúcar, uso de antibióticos, pilulas contraceptivas, exposição química e diabetes.<sup>1</sup>

Segundo a literatura, o que pode estar relacionado com a patogenicidade da doença são as proteínas SAPs, “*Secreted Aspartic Proteases – Aspartato Protease Secretada*”. Uma família de 10 proteínas, as quais são produzidas pela *Cândida* e são responsáveis pelo processo de nutrição do fungo, degradando as proteínas da célula hospedeira; cada uma das SAPs estão envolvidas em diferentes etapas da infecção. A SAP utilizada neste trabalho foi a SAP3, que em conjunto com a SAP2 e a SAP1, está envolvida com as infecções localizadas e mucosas, além de ser uma das SAPs menos estudadas e mais importantes, sendo a proteína a qual degrada moléculas lipídicas.<sup>3</sup> A SAP3 é uma proteína globular bilobular com estrutura em forma de rim, consiste principalmente de fitas betas, dividida em um domínio N-terminal e um domínio C-terminal. Cada domínio contribui com um ácido aspártico catalisador para o sítio

ativo. A fenda do sítio ativo é parcialmente coberta por uma volta- $\beta$  antiparalela (S9,8) composto por resíduos 81–91, que é comumente conhecida como a aba do sítio ativo em proteinases de ácido aspártico e que desempenha um papel importante na ligação do inibidor ou substrato.<sup>4</sup>

De acordo com pesquisas, a SAPs possui como inibidor natural a Pepstatina A ( $K_i$  de 60 nM foi reportado)<sup>4</sup>, que reduz de forma significativa a colonização da *Candida albicans* e suas invasões em tecidos. Além disso, há estudos com outras plantas, como a Mimosa, que mostrou compostos com interações significantes com a SAP3<sup>5</sup>; e estudos acerca do efeito inibitório do ácido tormentico e de extrato da *Callistemon citrinus* em células da *Candida*, via efeito de inibição da biossíntese de ergosterol.<sup>6</sup> Há também vários medicamentos antifúngicos usados para combater candidíase, como por exemplo, o Fluconazol, remédio mais comum para tratamento. Entretanto, certas pessoas criam resistência ao fluconazol impossibilitando sua ação e atrapalhando o tratamento da doença.<sup>2</sup> Por esses e muitos outros motivos, é visto necessário a criação e descobertas de novos fármacos, que sejam baratos e para uso popular. A *Callistemon citrinus*, conhecida como Escova-de-garrafa, é uma planta da família Myrtaceae presente em climas tropicais, temperados e mediterrânicos, nativa da Austrália e usada como arbusto ornamental, a qual teve seus componentes determinados e analisados, podendo ser observado diversas propriedades medicinais, sendo uma dessas, a propriedade antifúngica.<sup>7</sup> Com características como o clima adequado, valor barato e fácil produção foi pensado acerca do potencial do óleo essencial desta como tratamento da Candidíase. Os compostos selecionados foram: Gama-Gurjunene (Sesquiterpeno), Alfa-terpineol (Terpineol), Cariofileno (Sesquiterpeno bicíclico), Alfa-eudesmol (Sesquiterpeno eudesmano), (-) -Hinesol (Sesquiterpeno), Rosifoliol (Sesquiterpeno eudesmano), (-) -Bornilacetato (Éster do acetato de borneol), Alfa-pineno (Pineno) e Eucaliptol (Monoterpeno).<sup>7</sup> Eles foram detectados no óleo das folhas e flores da *Callistemon citrinus* e demonstraram uma capacidade notável de reduzir o radical DPPH em 50%, com valores de IC50 de 1,49 mg/mL para as folhas e 1,13 mg/mL para as flores. Isso é comparado

com os antioxidantes sintéticos,  $\beta$ -caroteno e ácido ascórbico, que possuem  $IC_{50}$  de 1,28 mg/mL e 3,57 mg/mL, respectivamente.<sup>7</sup> Além de como já citado anteriormente, existem estudos demonstrando o efeito inibitório da *Callistemon* sob a SAP3, sendo que esta inibe a produção de ergosterol, de forma que houve uma diminuição dose-dependente na densidade de células da *Candida albicans* à medida que a concentração do extrato aumentou.<sup>6</sup> Com base nesses dados, os nove compostos obtidos por meio dela, serão comparados com o fármaco comum e com o inibidor natural para verificar a possibilidade de serem ligantes da SAP3 da *Candida albicans*. O principal objetivo deste estudo é identificar possíveis inibidores entre os compostos selecionados da *Callistemon citrinus* e compreender quais aminoácidos podem estar envolvidos nas interações. Além disso, busca-se inferir sobre os mecanismos de ação desses ligantes. A análise visa fornecer informações valiosas para o desenvolvimento de tratamentos potenciais contra a candidíase, destacando os compostos mais promissores e desvendando como eles interagem com a enzima SAP3. Como objetivos secundários lista-se:

- Redocking da *Pepstatina* com a proteína 2H6T;
- Docking do fluconazol com a proteína 2H6T;
- Docking dos nove metabólitos secundários selecionados com a proteína 2H6T;
- Estudo das propriedades ADME dos nove metabólitos;
- Estudar a eficiência de ligação dos onze ligantes;
- Estudar a natureza das interações não covalentes dos complexos formados;
- Com base nos resultados apontar os melhores inibidores da proteína 2H6T.

## Metodologia

No presente trabalho, foi obtido a proteína pelo RCSB *Protein Data Bank* (código: 2H6T), a qual estava cristalizada em um complexo com a *Pepstatina*, inibidor natural da SAP3 e um dos ligantes utilizado no trabalho.<sup>4</sup> Já os outros ligantes, compostos da planta selecionada, foram obtidos através da plataforma *PubChem*. Os ligantes foram a *Pepstatina* (inibidor natural já citado), o *Fluconazol*

(Fármaco da *Candida*), e os compostos majoritários encontrados na *Callistemon citrinus*: Gama-Gurjunene, Alfa-terpineol, Cariofileno, Alfa-eudesmol, (-) -Hinesol, Rosifoliol, (-) -Bornilacetato, Alfa-pineno e Eucaliptol.<sup>7</sup> Para a preparação tanto da proteína quanto dos ligantes foram utilizados os seguintes *softwares* para *Docking*: *Autodock Vina*<sup>8</sup>, *Avogadro*, *Openbabel*, *Discovery Studio*. Além disso, o site *Swiss ADMET*<sup>9</sup> foi usado para análise dos componentes e o *ChemDraw* para o desenho das estruturas química dos compostos. A “caixa” utilizada para *docking* na proteína teve como centro de X, o valor de 0.453151, Y 17.469859 e Z 23.085790, o tamanho desta foi de 40 Å para todas as dimensões. Com os dados obtidos, foram criadas tabelas no Excel para um melhor entendimento do observado.

## Resultados e Discussões

De início, foram selecionados nove componentes majoritários do óleo essencial de *Callistemon citrinus*, sua estrutura 3D foi obtida pelo *PubChem*, e usando o *Avogadro*, eles sofreram otimização, com a plataforma do *OpenBabel*, foram convertidos em *pdbqt* e posteriormente usados junto com a proteína 2H6T preparada, para *docking* com o *software Vina*. Com os dados dos *dockings* obtidos uma tabela no excel foi criada e foram colocados em ordem de energia de afinidade, tendo a *Pepstatina* separada como referencial. Como é mostrado na tabela 1, a ordem foi fármaco, Gama-Gurjunene, Alfa-terpineol, Cariofileno, Alfa-Eudesmol, (-) -Hinesol, Rosifoliol, (-) -Bornilacetato, Alfa-pineno e Eucaliptol. Os valores foram similares aos do fármaco, o que demonstra a possibilidade de serem ligantes inibitórios da SAP3. Também foi adicionado imagens da estrutura de cada ligante na tabela 2. A eficiência de ligação (EL), mostrada na tabela 1, é adquirida ao realizar a divisão da energia de afinidade pelos números de átomos não hidrogênio, dessa forma, a chance de ligação é analisada dependendo da área de superfície molecular e por exemplo a viabilidade da molécula ser inserida oralmente é obtida desde que a EL esteja dentro do referencial da propriedade.<sup>10</sup>

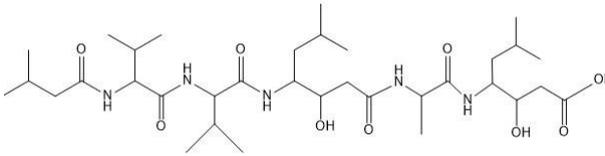
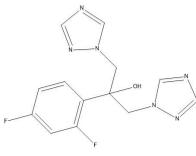
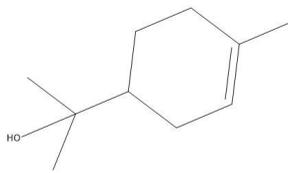
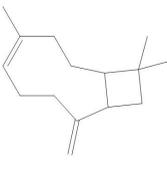
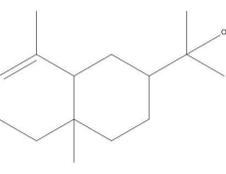
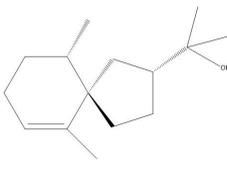
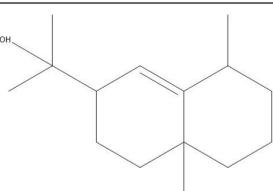
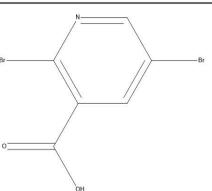
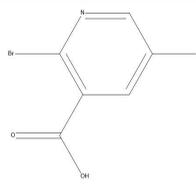
**Tabela 1.** Critério de Eficiência de Ligação (EL) dos ligantes selecionados, de acordo com a Energia de Afinidade (Kcal/mol) e o número de átomos não hidrogênio (NAH).

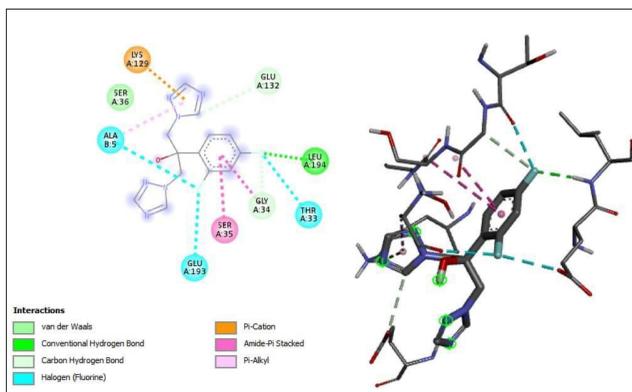
Nº	Ligante	Kcal/mol	Fórmula	N.A.H.	E.L
Inibidor	Pepstatina	-6,5	C <sub>34</sub> H <sub>63</sub> N <sub>5</sub> O <sub>9</sub>	48	0,14
1	Fluconazol	-6,6	C <sub>13</sub> H <sub>12</sub> F <sub>2</sub> N <sub>6</sub> O	22	0,3
2	γ-Gurjunene	-6,2	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	15	0,41
3	α-terpineol	-6,2	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	10	0,62
4	Cariofileno	-6,1	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	15	0,41
5	α-eudesmol	-5,9	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O	16	0,37
6	(-)-Hinesol	-5,9	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O	16	0,37
7	Rosifoliol	-5,8	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O	16	0,36
8	(-)-Bornilacetato	-5,2	C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> Br <sub>2</sub> NO <sub>2</sub>	11	0,47
9	α-pineno	-5	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	10	0,5
10	Eucaliptol	-5	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	11	0,45

Com os *dockings* realizados, os complexos foram formados pelo *Discovery Studio*, sendo observado as quantidades de ligações de hidrogênio, os aminoácidos interagidos e as ligações polares e não polares. Com essas informações, pode-se refletir sobre as forças de ligações de cada ligante e sua respectiva energia de afinidade. As imagens 1-11 demonstram como essas interações são vistas e como a presença ou não de ligações de hidrogênio afeta a força de ligação entre o ligante e a proteína. Isso é mostrado pela diferença entre a energia de afinidade dos ligantes e pelas interações de cada um.

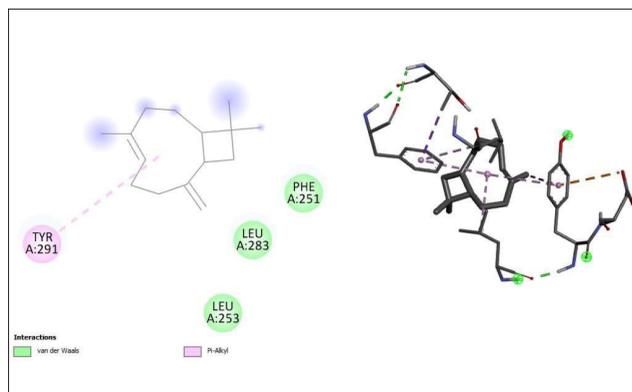
Na tabela 3, todas as interações e ligações de cada composto estão descritas, além do aminoácido que está interagindo. Essas informações podem explicar o valor da energia de afinidade de cada composto e ajudar a entender como dependendo dos tipos de ligações presentes, a interação será mais forte e mais bem preservada.

**Tabela 2.** Estrutura dos 11 compostos analisados

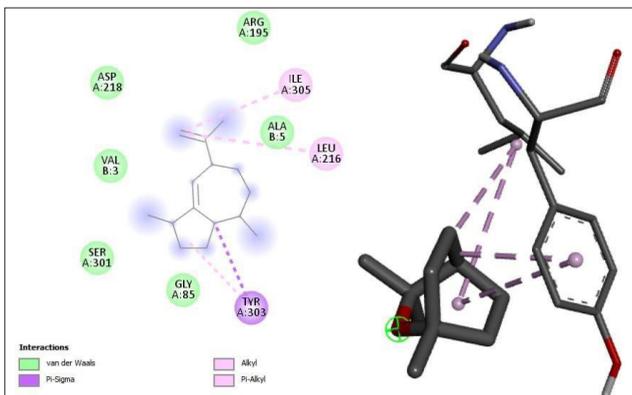
	
1 - Pepstatina	
	
2 - Fluconazol	3 - Gamma-Gurjunene
	
4 - Alfa-terpineol	5 - Cariofileno
	
6 - Alfa-eudesmol	7 - (-)-Hinesol
	
8 - Rosifoliol	9 - (-)-Bornilacetato
	
10 - Alfa-pineno	11 - Eucaliptol



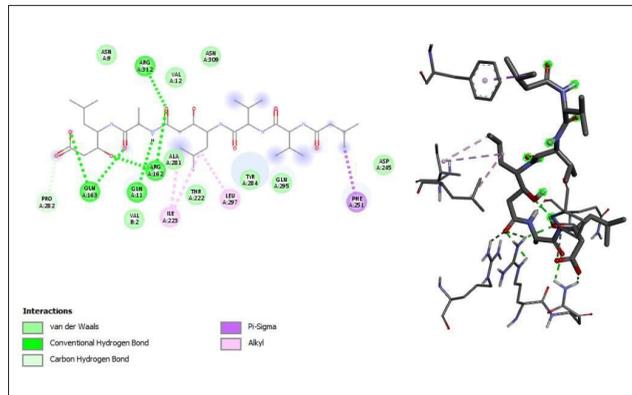
**Imagem 1.** complexo SAP3 com o fármaco Fluconazol



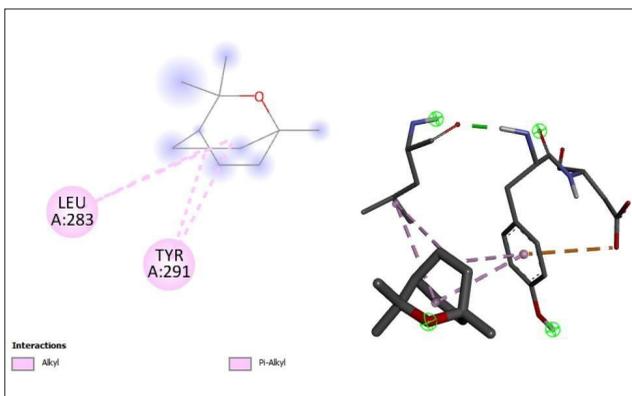
**Imagem 4.** Complexo SAP3 e Cariofileno



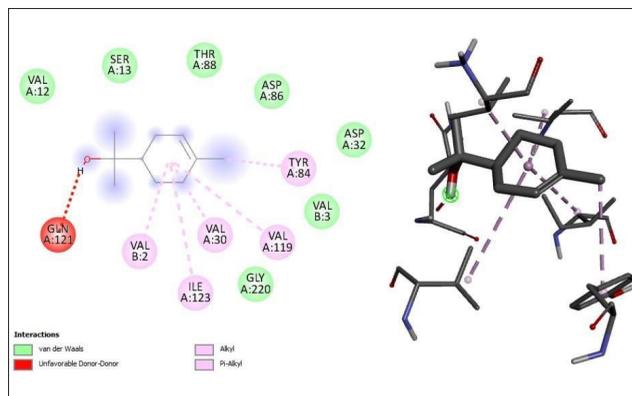
**Imagem 2.** Interações complexo SAP3 e Gama- Gurjunene



**Imagem 5.** Complexo SAP3 e Pepstatina



**Imagem 3.** Complexo SAP3 e Eucaliptol



**Imagem 6.** Complexo SAP3 e Alfa-Terpineol

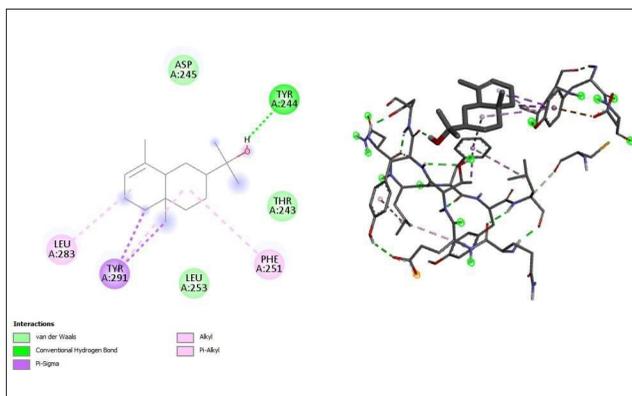


Imagem 7. Complexo SAP3 e Alfa-Eudesmol

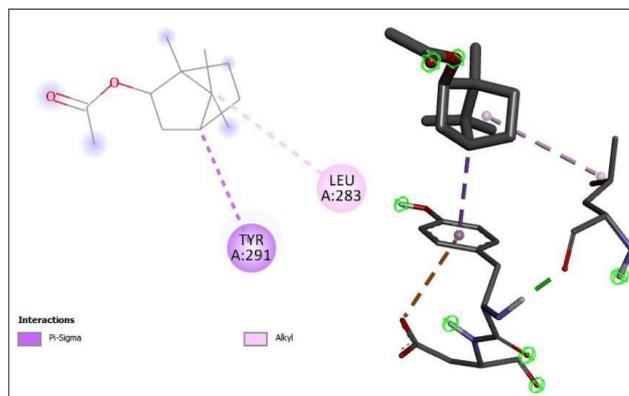


Imagem 10. Complexo SAP3 e (-)-Bornilacetato

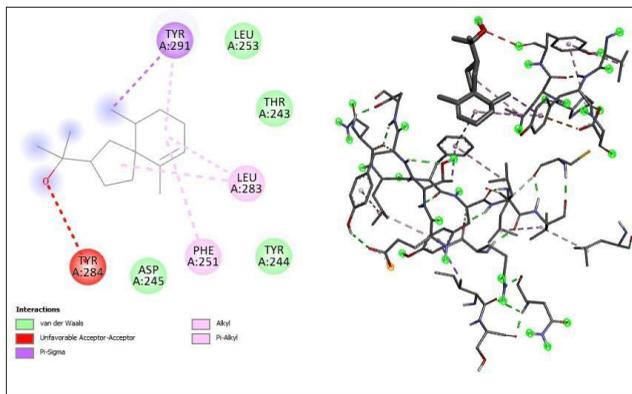


Imagem 8. Complexo SAP3 e (-)-Hinesol

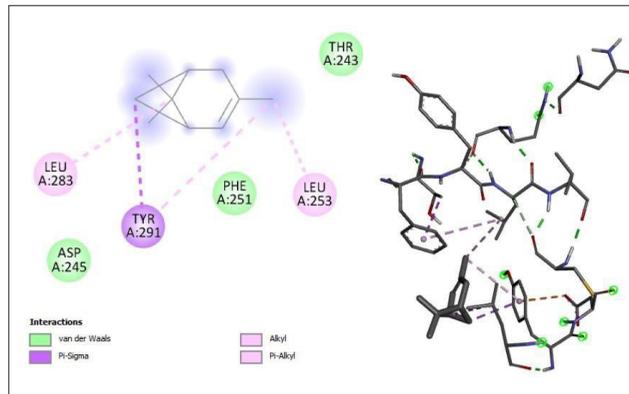


Imagem 11. Complexo SAP3 e Alfa-pineno

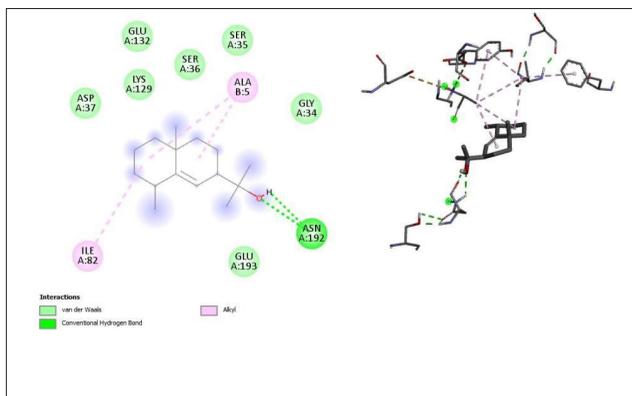


Imagem 9. Complexo SAP3 e Rosifoliol

Há 4 sítios de ligação descritos na literatura sobre o complexo SAP3-Pepstatina, sendo que no sítio 1, os resíduos de aminoácidos foram VAL30, TYR84, ASP86, THR88, VAL119 e ILE123, no sítio 2 foram GLY85, ASP86, THR221, TYR225, SER301, TYR303 e ILE305, no sítio 3 foram VAL12, SER13, ASP86, THR88, SER188, ASP120 e GLY220, e por último no sítio 4 foram os seguintes resíduos de aminoácidos VAL12, THR222, ILE223, TYR225, GLN295, LEU297 e GLY299. Além desses, há os resíduos catalíticos ASP32 e ASP218.<sup>4,5</sup> Baseado nesse conhecimento, foi analisado cada interação de composto em comparação com os resíduos de aminoácidos citados, com a possibilidade do composto ter se encaixado no sítio ativo já conhecido da SAP3.

**Tabela 3.** Interações dos ligantes obtidas pelo docking realizado no Discovery Studio

Nº	Composto	Energia de Afinidade Kcal/mol	Interações de Van der Waals	Nº de ligações de hidrogênio		Total de ligações polares e não polares
Inibidor	Pepstatina	-6,5	ASN A:9, VAL A:12, ASN A:309, VAL B:2, ALA A:281, THR A:222, TYR A:284, GLN A:295, ASP A:245;	4	ARG A:312, ARG A:162, GLN A:11, GLN A:163,	PHE A:251, LEU A:297; ILE A:223; PRO A:282
1	Fluconazol	-6,6	LEU A:216, ASN A:192, HIS A:131, TYR A:128, SER A:36, GLY A:127, ASP A:37; ILE A:82;	1	LEU A:194,	ALA B:5, GLU A:193, THR A:33, LYS A:129, SER A:35, ALA B:5; GLU A:132, GLY A:34
2	$\gamma$ -Gurjunene	-6,2	ALA B:5, ARG A:195, ASP A:218, VAL B:3, SER A:301, GLY A:85	0	0	ILE A:305, LEU A:216, TYR A:303,
3	$\alpha$ -terpineol	-6,2	VAL A:12, SER A:13, THR A:88, ASP A:86, ASP A:32, VAL B:3, GLY A:220,	0	0	TYR A:84, VAL A:119, VAL A:30, ILE A:123, VAL B:2, GLN A:121
4	Cariofileno	-6,1	LEU A:253, LEU A:283, PHE A:251,	0	0	TYR A:291
5	$\alpha$ -eudesmol	-5,9	ASP A:245, THR A:243, LEU A:253	1	TYR A:244	PHE A:251, LEU A:283, TYR A:291
6	(-)-Hinesol	-5,9	LEU A:253, THR A:243, TYR A:244, ASP A:245	0	0	TYR A:291, LEU A:283, PHE A:251, TYR A:284.
7	Rosifoliol	-5,8	GLU A:132, LYS A:129, SER A:36, SER A:35, GLY A:34, GLU A:193, ASP A:37	1	ASN A:192	ILE A:82, ALA B:5
8	(-)-Bornilacetato	-5,2	0	0	0	TYR A:291, LEU A:283,
9	$\alpha$ -pineno	-5	ASP A:37, TYR A:128, ASN A:192, THR A:130, SER A:36, LYS A:129, SER A:35, GLU A:132	0	0	ALA B:5, ILE A:82,
10	Eucaliptol	-5	0	0	0	LEU A:283, TYR A:291;

A pepstatina feita pelo *redocking* molecular que teve cinco resíduos de aminoácidos encontrados no sítio ativo já citado, VAL12, THR222, GLN295, LEU297 e ILE223, sendo que todos são do sítio 4, pode-se admitir então que o *redocking* foi feito corretamente e que a Pepstatina desse trabalho fez um complexo no sítio 4 da SAP3. Outro composto que teve semelhança nos resíduos encontrados nos sítios ativos, foi o Gamma-Gurjunene, o qual teve

cinco resíduos de aminoácidos iguais, ASP218 (Resíduo Catalítico), SER301, GLY85, ILE305 e TYR303, sendo que todos os resíduos são encontrados no sítio 2, podendo ser admitido um complexo do Gamma-gurjunene com o sítio 2 da SAP3. O Alfa-terpineol também foi analisado, sendo que este teve dez resíduos de aminoácidos iguais aos sítios da literatura citados, VAL12, SER12, THR88, ASP86, GLY220, ASP32 (resíduo catalítico), TYR84,

VAL119, VAL30 e ILE123. Os três primeiros resíduos foram encontrados no sítio 3 e os três últimos resíduos no sítio 1, logo, o Alfa-terpineol está realizando interações em dois sítios de ligação, o que explica sua alta afinidade ao SAP3. Os restos dos compostos tiveram aminoácidos em locais próximos aos sítios de ligação, apesar destes não se encaixarem exatamente em um sítio específico, ainda assim obtiveram resultados promissores para uma análise mais aprofundada. Com os resultados dos *dockings* e dos complexos analisados, foi feita a análise dos ligantes pelo Swiss ADME e a tabela 4 foi adquirida após uma filtragem dos dados. É importante lembrar que o medicamento ideal

irá depender do tipo de candidíase a qual este combaterá, como a SAP3 é encontrada em infecções locais e mucosas, e é responsável pela degradação lipídica, o tipo de medicamento utilizado deve ter uma alta penetrabilidade de pele, alta absorção gastrointestinal e uma boa afinidade lipídica.<sup>9</sup> Com isso como objetivo, os compostos que tiveram destaque foram: Gama-gurjunene, Alfa-terpineol e Cariofileno, principalmente. Todos esses passaram nas cinco regras de *Lipinski* para “*drug-likeness*”, ou seja, possuem alta chance de serem ingeridos oralmente por pacientes, além de que possuem alta biodisponibilidade e acessibilidade de produção.<sup>11</sup>

**Tabela 4.** Propriedades ADMET dos ligantes da *Callistemon Citrinus*

Moléculas	Con-sensus Log P	Classe ESOL	Classe Ali	Classe Silicos-IT	Absorção GI	Permeabilidade da BHE	log Kp (cm/s)	Violações da regra de Lipinski	Biodisponibilidade	Acessibilidade Sontética
Pepstatina	2.46	Moderadamente Solúvel	Pouco Solúvel	Moderadamente solúvel	Baixa	Não	-8.36	3	0.11	6.65
Fluconazol	0.88	Solúvel	Muito Solúvel	Solúvel	Alta	Não	-7.92	0	0.55	2.45
(-)-Hinesol	3.56	Solúvel	Solúvel	Solúvel	Alta	Sim	-5.06	0	0.55	4.56
Eucaliptol	2.67	Solúvel	Solúvel	Solúvel	Alta	Sim	-5.30	0	0.55	3.65
Alfa-terpineol	3.11	Solúvel	Solúvel	Solúvel	Baixa	Sim	-5.11	1	0.55	4.44
Alfa-eudesmol	3.52	Solúvel	Solúvel	Solúvel	Alta	Sim	-5.17	0	0.55	4.08
Cariofileno	4.24	Solúvel	Moderadamente Solúvel	Solúvel	Baixa	Não	-4.44	1	0.55	4.51
Rosifoliol	3.58	Solúvel	Moderadamente Solúvel	Solúvel	Alta	Sim	-4.90	0	0.55	4.14
(-)-Bornilacetato	1.67	Solúvel	Solúvel	Solúvel	Alta	Sim	-6.53	0	0.85	1.79
$\gamma$ -Gurjunene	4.33	Moderadamente solúvel	Moderadamente Solúvel	Solúvel	Baixa	Não	-3.80	1	0.55	4.53

## Considerações Finais

Pode-se concluir que os componentes do óleo essencial da *Callistemon citrinus* são ligantes da *Candida albicans* e possuem potencial para futuras investigações *in vitro*, com o propósito de servirem como tratamento alternativo para pessoas resistentes ao Fluconazol ou pessoas imunossuprimidas, afinal, os ligantes possuem propriedades satisfatórias como antifúngico, além de terem alta penetrabilidade e absorção. Teve ainda como destaque os compostos: Gama-gurjunene, Alfa-terpineol e Cariofileno, os quais obtiveram resultados significantes no *Consensus log*, propriedade que mede a afinidade lipídica e que pode ser utilizada no caso da SAP3, além de terem energias de afinidades altas e terem viabilidade biológica e sintética boas o suficiente para uma futura produção farmacológica, caso tenham resultados positivos em uma investigação *in vitro*. Esses compostos ainda se encaixaram e tiveram semelhanças nos sítios de ligações conhecidos pela SAP3 com a Pepstatina como referencial, sendo que nesse aspecto o Alfa-terpineol teve o maior destaque, com interações em diversos resíduos de aminoácidos importantes, além de ter uma maior chance de ser um inibidor da proteína. Logo, espera-se que mais estudos sejam realizados e que haja possibilidades diversas de tratamento para todos os tipos de pessoas.

## Referência

1. SANTOS, A. L. S.; BRAGA-SILVA, L. A. aspartic protease inhibitors: effective drugs against the human fungal pathogen *Candida albicans*. mini-reviews in medicinal chemistry, **2013**.
2. BOHNER, F.; PAPP, C.; Gácsér, A. the effect of antifungal resistance development on the virulence of *Candida* species. *FEMS Yeast Res*, **2022**.
3. NAGLIK, J. R.; CHALLACOMBE, S. J.; HUBE, B. *Candida albicans* secreted aspartyl proteinases in virulence and pathogenesis. *MMBR*, **2003**.
4. BORELLI, C.; RUGE, E.; SCHALLER, M.; MONOD, M.; KORTING, H. C.; HUBER, R.; MASKOS, K. The crystal structure of the secreted aspartic proteinase 3 from *Candida albicans* and its complex with pepstatin A. *PubMed*, **2007**.
5. GHOLAM, G. M.; FIRDAUSY, I. A.; ARTIKA, I. M.; ABDILLAH, R. M.; FIRMANSYAH, R. P. Molecular docking:

Bioactive compounds of *Mimosa pudica* as an inhibitor of *Candida albicans* SAP3. *ResearchGate*, **2022**.

6. BVUMBI, C.; CHI, G. F.; STEVENS, M. Y.; MOMBESHORA, M.; Mukanganyama, S. The Effects of Tormentic Acid and Extracts from *Callistemon citrinus* on *Candida albicans* and *Candida tropicalis* Growth and Inhibition of Ergosterol Biosynthesis in *Candida albicans*. *TheScientificWorldJournal*, **2021**.
7. LARAYETAN, R. A.; OKOH, O.O.; SADIMENKO, A.; OKOH, A.I. Terpene constituents of the aerial parts, phenolic content, antibacterial potential, free radical scavenging and antioxidant activity of *Callistemon citrinus* (Curtis) Skeels (Myrtaceae) from eastern cape province of south africa. *BMC Complementary Altern. Med.*, **2017**.
8. TROTT, O.; OLSON, A. J. AutoDock Vina: improving the speed and accuracy of docking with a new scoring function, efficient optimization, and multithreading. *J. Comput. Chem.*, **2010**.
9. DAINA, A.; MICHIELIN, O.; Zoete, V. SwissADME: A free web tool to evaluate pharmacokinetics, drug-likeness and medicinal chemistry friendliness of small molecules. *Sci. Rep.*, **2017**.
10. ABAD-ZAPATERO, C. Ligand efficiency indices for effective drug discovery - *PubMed*. *Expert Opin. Drug Discovery*, **2007**.
11. LIPINSKI, C. A.; LOMBARDO, F.; DOMINY, B. W.; FEENEY, P. J. Experimental and computational approaches to estimate solubility and permeability in drug discovery and development settings - *PubMed*. *Adv. Drug Delivery Rev.*, **2001**.

---

**Raquel A. Guimarães, Lorrany K. C. Queiroz, Gustavo S. Prado, Gunar V. S. Mota & Fábio L. P. Costa\***

Laboratório de Estudos e Simulações Computacionais (LESC), Universidade Federal de Jataí, BR 364 km 195 - Setor Parque Industrial, Jataí - GO, 75801-615.

\*E-mail: flpcosta@ufj.edu.br



# Fatores de Escalonamento de $\Delta$ de RMN de $^{13}\text{C}$ : Comparação de Diferentes Funcionais Híbridos e Conjuntos de Funções de Base

*Scaling Factors for  $\Delta$  of  $^{13}\text{C}$  NMR: Comparison of Different Hybrid Functionals and Basis Set*

Fábio L. P. Costa, Gunar V. S. Mota, Marcelo Siqueira & Antônio M. J. C. Neto

Este estudo avaliou a eficácia da abordagem GIAO com a Teoria do Funcional da Densidade Híbrida para prever deslocamentos químicos de compostos orgânicos. Usando 10 funcionais e 3 conjuntos de bases diferentes, o funcional HSEH1PBE se destacou com os menores erros RMS. A base 6-31G\* (B2) foi recomendada para um equilíbrio ideal entre custo computacional e precisão na reprodução dos dados experimentais. A validação dos fatores de escalonamento com a molécula de loliolida confirmou o desempenho superior do funcional HSEH1PBE, exceto para a base 3-21G (B1). Assim, o nível GIAO-HSEH1PBE/6-31G\* foi mais eficaz para prever deslocamentos de  $^{13}\text{C}$  em compostos orgânicos.

**Palavras-chave:** *GIAO- HSEH1PBE /6-31G\*//PBE0/3-21G; RMN.*

This study evaluated the effectiveness of the GIAO approach with Hybrid Density Functional Theory in predicting chemical shifts of organic compounds. Using 10 functionals and 3 different basis sets, the HSEH1PBE functional performed the best with the lowest RMS errors. The 6-31G\* basis set (B2) was recommended for an optimal balance between computational cost and accuracy in reproducing experimental data. Validation of the shielding factors with loliolide confirmed the superior performance of the HSEH1PBE functional, except for the 3-21G basis (B1). It is concluded that HSEH1PBE/B2 basis is the most effective choice for predicting  $^{13}\text{C}$  shifts in organic compounds.

**Keywords:** *GIAO- HSEH1PBE/6-31G\*//PBE0/3-21G; NMR.*

## Introdução

A espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN) é muito útil para determinar estruturas tridimensionais de moléculas complexas e isto requer uma vasta experiência profissional, mesmo com técnicas modernas de RMN.<sup>1</sup> Para a abordagem teórica do estudo dos espectros de RMN de moléculas orgânicas, foram desenvolvidos protocolos computacionais para calcular os parâmetros de RMN, principalmente os deslocamentos químicos ( $\delta$ ) de  $^{13}\text{C}$  e  $^1\text{H}$ . A maioria dos cálculos é efetuada para moléculas isoladas sem ter em conta os efeitos do solvente.<sup>1</sup> Apesar das aproximações, a abordagem GIAO-HDFT (*gauge-including atomic orbital - hybrid density functional theory*) tem sido utilizada com sucesso para determinar os  $\delta$ .<sup>1</sup> O nosso grupo de investigação utilizou funcionais híbridos com equações empíricas para determinar  $\delta$  com tetrametilsilano (TMS) como referência.<sup>2</sup> Mostrou-se que, mesmo com baixos níveis de teoria que requerem recursos computacionais mínimos, as regressões lineares podem minimizar os erros na reprodução e previsão de dados experimentais.<sup>1</sup> Recentemente, confirmamos a capacidade dos níveis de teoria GIAO-mPW1PW91/3-21G/PM7 e GIAO-mPW1PW91/3-21G//mPW1PW91/3-21G para atingir uma elevada relação custo-eficácia.<sup>3,4</sup>

O principal objetivo deste trabalho apontar o nível de teoria (funcional/conjunto de funções de base) com o melhor custo-benefício no que tange à reprodução e previsão dos dados experimentais de  $\delta$  de  $^{13}\text{C}$  de um conjunto de 22 pequenos compostos orgânicos (27 diferentes deslocamentos químicos)<sup>5</sup> serão utilizados para gerar todos os fatores de escalonamento. Além disto, comparar e avaliar 10 funcionais DFT híbridos diferentes para reproduzir o  $^{13}\text{C}$  NMR  $\delta$  da (-)-loliolida (Figura 1).<sup>6</sup> Esta molécula representa adequadamente a estrutura básica do terpeno com liberdade conformacional, anéis não aromáticos e atividade ótica. A loliolida também contém um núcleo de benzofurano comum a muitos produtos naturais com propriedades medicinais.<sup>5</sup>

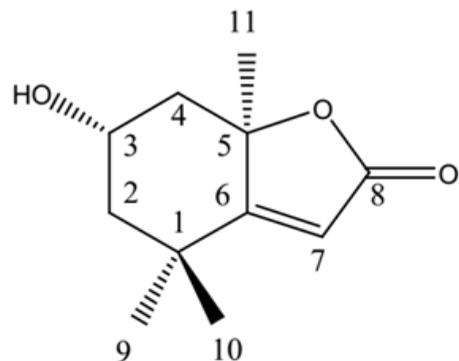


Figura 1. Fórmula estrutural da molécula de loliolida.

## Metodologia

O conjunto de pequenas moléculas e a loliolida foram submetidas a uma análise conformacional utilizando o Spartan'08 e o método de Monte Carlo com o campo de forças MMFF. Foi selecionada a conformação de mais baixa energia e a minimização da energia confirmou a geometria otimizada como um mínimo local. Os cálculos de frequência vibracional forneceram valores de energia livre a 1 atm e 298 K. O pacote de programas Gaussian16 foi utilizado para todos os cálculos DFT.<sup>7</sup> As otimizações de geometria utilizaram o nível BPE0/3-21G e critérios de otimização rigorosos (*verytight*). Os deslocamentos químicos de RMN foram calculados com os seguintes funcionais DFT híbridos: PBE0 (FI), HSEH1PBE (FII), mPW1PW91 (FIII), B3PW91 (FIV), B3LYP (FV), X3LYP (FVI), BHANDHLYP (FVII), CAM-B3LYP (FVIII),  $\omega$ B97X-D (FIX) e MPW1K (FX). Cada um foi utilizado com 3 conjuntos de bases: 3-21G (B1), 6-31G(d) (B2) e 6-31+G(d,p) (B3), gerando assim 30 fatores de deslocamentos diferentes. Os cálculos de RMN GIAO utilizaram o TMS como referência. Após os cálculos de RMN de  $^{13}\text{C}$ , para cada um dos 30 níveis, o conjunto das pequenas moléculas gerou 27 deslocamentos químicos e a molécula de loliolida 11 deslocamentos químicos diferentes, sempre no vácuo, ou seja, os efeitos do solvente foram negligenciados.

## Resultado e Discussão

Os valores mais baixos do desvio médio absoluto (MAD) e do desvio médio quadrático (RMSD) indicam um melhor desempenho do escalonamento de deslocamentos químicos GIAO-HDFT.<sup>1</sup> A otimização da geometria e os cálculos vibracionais utilizaram o PBE0/3-21G, enquanto os cálculos GIAO foram efetuados com os funcionais I-X e os conjuntos de bases B1-B3.

As Tabelas 1-3 apresentam os deslocamentos químicos experimentais e teóricos em ppm antes da regressão linear para as moléculas geradoras.

**Tabela 1.** Valores de MAD e RMS calculados e escalonados para as 22moléculas usando a B1.

Funcionais	MAD <sub>calc</sub>	RMS <sub>cal</sub>	MAD <sub>scal</sub>	RMS <sub>scal</sub>
PBE1PBE	6,55	8,95	4,52	6,18
MPW1PW91	6,51	8,88	4,56	6,20
B3PW91	7,18	9,50	4,43	6,15
B3LYP	7,77	10,10	4,55	6,18
MPW1K	5,59	7,74	5,17	7,16
X3LYP	7,49	9,83	4,58	6,19
$\omega$ -B97XD	5,87	8,09	4,95	6,75
HSEH1PBE	6,52	8,86	4,47	6,13
BHandHLYP	6,34	8,45	5,70	8,10
CAM-B3LYP	6,24	8,43	5,01	6,98

**Tabela 2.** Valores de MAD e RMS calculados e escalonados para as 22moléculas usando a B2.

Funcionais	MAD <sub>calc</sub>	RMS <sub>cal</sub>	MAD <sub>scal</sub>	RMS <sub>scal</sub>
PBE1PBE	3,99	5,32	3,79	4,99
MPW1PW91	4,07	5,42	3,87	5,09
B3PW91	4,24	5,75	3,99	5,10
B3LYP	5,17	6,86	4,37	5,61
MPW1K	4,87	6,36	3,92	5,91
X3LYP	5,03	6,70	4,33	5,60
$\omega$ -B97XD	6,86	8,24	3,93	5,95
HSEH1PBE	4,02	5,35	3,80	4,96
BHandHLYP	4,70	7,36	4,86	7,21
CAM-B3LYP	4,39	6,52	4,24	6,38

**Tabela 3.** Valores de MAD e RMS calculados e escalonados para as 22moléculas usando a B3.

Funcionais	MAD <sub>calc</sub>	RMS <sub>cal</sub>	MAD <sub>scal</sub>	RMS <sub>scal</sub>
PBE1PBE	3,34	4,45	3,46	4,42
MPW1PW91	3,43	4,53	3,54	4,51
B3PW91	3,54	4,67	3,72	4,63
B3LYP	3,90	5,32	4,10	5,14
MPW1K	3,71	5,87	3,44	5,15
X3LYP	5,17	6,46	4,03	5,10
$\omega$ -B97XD	3,72	5,59	3,66	5,41
HSEH1PBE	3,35	4,44	3,48	4,41
BHandHLYP	3,99	7,05	4,21	6,36
CAM-B3LYP	3,88	6,13	3,89	5,72

Paras as 22 moléculas observou-se, como esperado, que na medida em que o conjunto de funções foi aumentado, isto é, de B1 a B3, os deslocamentos químicos calculados apresentaram menores erros de MAD e RMS. Um resultado interessante é que quando se trata dos erros de RMS para os deslocamentos químicos escalonados não foram observadas melhoras significativas partindo-se de B2 a B3. Este valor na média foi de apenas 0,50 ppm, que para carbono não é tão significante. O funcional HSEH1PBE apresentou o menor erro de RMS em todos os conjuntos de função de base com o erro médio de 5,16 ppm, seguido pelos funcionais PBE1PBE com o erro médio de 5,20 ppm, mPW1PW91 5,27 ppm e B3PW91 5,29 ppm.

As Tabelas 4-6 apresentam os desvios experimentais e teóricos em ppm antes da regressão linear para a molécula de lolilolida.

Para a molécula teste, a lolilolida o desempenho dos fatores de escalonamento foi melhor em todos os níveis. O funcional HSEH1PBE apresentou o menor erro de RMS em todos os conjuntos de função de base, exceto para B1, com o erro médio de 3,70 ppm, seguido pelos funcionais B3PW91 3,84 ppm, mPW1PW91 3,95 ppm e PBE1PBE com o erro médio de 4,01 ppm.

Assim, devido ao melhor custo-benefício recomenda-se utilizar B2 com o funcional HSEH1PBE cuja equação de escalonamento seria:  $\delta_{scal} = \delta_{calc} * 1,015 + 0,3$  (TMS=192,8 ppm), onde  $\delta_{scal}$  é o  $\delta$  escalonado e  $\delta_{calc}$  o  $\delta$  calculado.

**Tabela 4.** Valores de MAD e RMS calculados e escalonados para a loliolida usando B1.

Funcionais	MAD <sub>calc</sub>	RMS <sub>calc</sub>	MAD <sub>scal</sub>	RMS <sub>scal</sub>
PBE1PBE	6,19	8,92	3,82	5,12
MPW1PW91	6,12	8,75	3,81	5,04
B3PW91	6,31	8,99	3,58	4,68
B3LYP	6,38	9,06	3,32	4,20
MPW1K	5,73	7,86	4,80	6,36
X3LYP	6,28	8,92	3,37	4,26
$\omega$ -B97XD	5,63	7,80	3,89	5,25
HSEH1PBE	6,09	8,67	3,63	4,38
BHandHLYP	5,62	7,62	4,51	6,13
CAM-B3LYP	6,46	8,38	4,69	5,64

**Tabela 5.** Valores de MAD e RMS calculados e escalonados para a loliolida usando B2.

Funcionais	MAD <sub>calc</sub>	RMS <sub>calc</sub>	MAD <sub>scal</sub>	RMS <sub>scal</sub>
PBE1PBE	3,54	4,43	2,96	3,45
MPW1PW91	3,50	4,30	2,90	3,36
B3PW91	3,66	4,50	2,77	3,27
B3LYP	3,85	4,78	2,67	3,35
MPW1K	3,80	4,66	5,79	6,55
X3LYP	3,37	4,34	4,58	5,50
$\omega$ -B97XD	6,81	7,60	3,16	3,55
HSEH1PBE	3,48	4,26	2,81	3,22
BHandHLYP	4,05	4,48	4,34	4,80
CAM-B3LYP	3,18	3,84	3,13	3,48

**Tabela 6.** Valores de MAD e RMS calculados e escalonados para a loliolida usando B3.

Funcionais	MAD <sub>calc</sub>	RMS <sub>calc</sub>	MAD <sub>scal</sub>	RMS <sub>scal</sub>
PBE1PBE	2,66	3,24	2,87	3,45
MPW1PW91	2,68	3,27	2,86	3,44
B3PW91	2,82	3,54	2,73	3,58
B3LYP	2,78	3,74	2,96	4,07
MPW1K	2,18	2,76	3,33	3,74
X3LYP	3,58	4,18	2,94	4,00
$\omega$ -B97XD	2,41	2,90	3,06	3,41
HSEH1PBE	2,63	3,26	2,79	3,38
BHandHLYP	2,46	3,11	3,73	4,03
CAM-B3LYP	2,04	2,73	2,95	3,39

## Considerações Finais

A análise estatística identificou os funcionais com melhor desempenho para correlacionar o  $\delta$  experimental e calculado. O conjunto de bases 3-21G foi adequado para a otimização da geometria. Os melhores resultados foram obtidos com os funcionais foram HSEH1PBE (com ligeira vantagem), PBE1PBE, mPW1PW91 e B3PW91 tanto para o conjunto de moléculas usados para gerar os fatores de deslocamento quanto para a loliolida. Após o escalonamento da regressão linear, todos os níveis reproduziram os dados experimentais de forma semelhante. No entanto, o 6-31G(d) apresentou a melhor relação custo-eficácia. Esta abordagem poderia ser alargada a mais moléculas para gerar fatores de escalonamento universais para compostos orgânicos. Os resultados podem ajudar na atribuição de espectros de RMN e motivar outros cálculos de  $\delta$  de RMN de  $^{13}\text{C}$ .

## Referências

- COSTA, F. L. P.; DE ALBUQUERQUE, A. C. F.; FIOROT, R. G.; LIÃO L. M.; MARTORANO, L. H.; MOTA, G. V. S.; VALVERDE, A. L.; CARNEIRO, J. W. M.; dos S. Jr., F. M.; J. Org. Chem. Front. **2021**, 8, 2019.
- COSTA, F. L. P.; DE AMORIM, M. B. J. Comput. Theor. Nanosci. **2011**, 8, 1166.

3. COSTA, F.L.P, GIACOMELLO, T.F., ROCHA, R. A. M., NETO, A. M. J. C. and MOTA, G. V. S. *Adv Sci Eng Med.* **2017**, 9, 254.
4. GIACOMELLO, T. F., ROCHA, R. A. M., NETO, A. M. J. C., MOTA, G. V. S. *Adv Sci Eng Med.* **2017**, 9, 640.
5. NETO, A. M. J. C., COSTA, F. L. P. and GUNAR V. S. Mota. J. *Comput. Theor. Nanosci.* **2017**, 14, 2422.
6. KHANAM, H and Shamsuzzaan. *Eur. J. Med. Chem.* **2015**, 97, 483.
7. GAUSSIAN 16, Revision C.01, Frisch, M. J.; et al. GAUSSIAN, Inc., Wallingford CT, **2016**.

---

## **Fábio L. P. Costa<sup>\*1</sup>, Gunar V. S. Mota<sup>2</sup>, Marcelo Siqueira<sup>3</sup> & Antônio M. J. C. Neto<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Universidade Federal de Jataí (UFJ)

<sup>2</sup>Universidade Federal do Pará (UFPA).

<sup>3</sup>Universidade Federal do Amapá (UNIFAP)

\*E-mail: flpcosta@ufj.edu.br



# First-principles approach to calculating collision-induced absorption for H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub> pairs for the rotational, fundamental, and first overtone bands at 300K

*Abordagem de primeiros princípios para cálculo absorção induzida por colisão para H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub> pares para o rotacional, fundamental e primeiras bandas de harmônicos em 300K*

Fabio L. P. Costa & Gunar V. S. Mota

Absorption within the roto-translational band of H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub> is pertinent to the atmospheres of celestial bodies and outer planets characterized by elevated temperatures, fostering significant roto-vibrational excitation. A comparative analysis of the H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub> absorption spectrum with laboratory measurements at 300K reveals a consistent agreement across the entire frequency range (0 - 10000 cm<sup>-1</sup>). The spectrum is primarily influenced by the quadrupole-induced dipole components ( $\lambda_1\lambda_2\Delta L$ ), with the most significant contributions coming from 0223 and 2023. These components, notably 0223 and 2023, play a dominant role. Beyond 3000 cm<sup>-1</sup>, additional components such as quadrupole interacting ( $\lambda_1\lambda_2\Delta L = 2233$ ) and others ( $\lambda_1\lambda_2\Delta L = 0221, 0443, 4043, 0445, \text{ and } 4045$ ) contribute to the overall absorption.

**Keywords:** *Collision-induced absorption; Induced-dipole moment; Molecular Hydrogen Pairs.*

A absorção na banda roto-translacional de H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub> é relevante para as atmosferas de corpos celestes e planetas externos, caracterizados por temperaturas elevadas, promovendo uma excitação roto-vibracional significativa. Uma análise comparativa do espectro de absorção H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub> com medições laboratoriais a 300K revela uma concordância consistente em toda a faixa de frequência (0 - 10000 cm<sup>-1</sup>). O espectro é principalmente influenciado pelos componentes do dipolo induzido pelo quadrupolo ( $\lambda_1\lambda_2\Delta L$ ), com as contribuições mais significativas provenientes de 0223 e 2023. Estes componentes, especialmente 0223 e 2023, desempenham um papel dominante. Além de 3000 cm<sup>-1</sup>, componentes adicionais como a interação quadrupolar ( $\lambda_1\lambda_2\Delta L = 2233$ ) e outros ( $\lambda_1\lambda_2\Delta L = 0221, 0443, 4043, 0445 \text{ e } 4045$ ) contribuem para a absorção total.

**Palavras-chave:** *Absorção induzida por colisão; Momento de dipolo induzido; Pares de Hidrogênio Moleculares.*

## Introdução

Collision-induced absorption (CIA) spectra were first observed in the near infrared region for gaseous oxygen by Crawford and associates in 1949<sup>1</sup>. The phenomenon of CIA is a characteristic across infrared frequencies, extending beyond gaseous substances<sup>2,3</sup>, but also in many liquids and solids<sup>4</sup>. The spectra of dense gases exhibit distinctions from those of the same gases at low densities. With an increase in gas density, there is a potential emergence of rotovibrational and electronic bands<sup>5</sup>, and the intensities of these spectra display a linear augmentation with the gas density. Consequently, new absorption bands manifest nonlinearly in relation to the gas density. Intermolecular interactions involving two or multiple molecules at high gas densities have been shown to produce significant collision-induced spectra. Nevertheless, dipoles induced by interaction typically exhibit lower strength compared to the permanent dipoles of molecules that are active in the infrared spectrum. Molecular symmetry is disturbed by collisions with other molecules in the gaseous phase, inducing otherwise prohibited electric dipole transitions.

The significant contribution of CIA spectra for H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub> pairs is the possibility to estimate the atmospheres of low-metallicity star as brown and white dwarfs. Because the higher predominance of the H<sub>2</sub> and He in the atmosphere of the cool stars<sup>6</sup>. CIA can become a dominant process depending on the atmosphere and pressure of the system, making it a source of opacity. According to Linsky<sup>7</sup>, a substantial quantity of hydrogen atoms exists in their molecular state as H<sub>2</sub>.

The atmospheric model from quantum mechanics calculation showed great advances in the description of induced dipoles, which allows an accurate in the lines shapes calculations for the reproduction of rototranslational (RT) and rotovibrational (RV) spectra for low temperatures ( $T \leq 300\text{K}$ )<sup>8</sup>. Rotovibrational combination feature line shapes which are generally very overlap and diffuse, making it difficult to identify the individual lines in

the anisotropic interactions of intermolecular system<sup>9</sup>. Nevertheless, computations relying on the isotropic potential approximation delineate the distinct contributions to opacity, subsequently aggregating them across all permissible dipoles. For example, in Jupiter, the opacity in the atmosphere is almost entirely due to the collision-induced dipoles of H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>-He pairs<sup>5</sup>, in the far infrared. Three mechanisms are predominant in the formation of collisionally-induced-dipole moments in collisional pairs: 1) the induction by overlap, 2) the dispersion forces, and 3) polarization by the static multipole field.

Several models for CIA calculation have been implemented, but a special attention to the Borysov's model<sup>6</sup> which allowed correction in the classical multipole models (fairly accurate) and the utilization of quantum chemical methodologies, adept at providing precise descriptions for weak van der Waals calculations, is employed. Another problem is related at the exchange contribution, which becomes large at short distances and the perturbation theory fails to adequately solve this problem. Hence, a viable approach to address this issue is to consider the H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub> complex as a supermolecule within a self-consistent field (SCF) framework and the excitations by the configuration-interaction (CI) calculations (It is suitable for addressing the long-range effects). CIA effects are greater for low stars effective temperature, where it presents a great abundance of molecular hydrogen and a small numerical density of free electrons. In systems where gravity is high, the density is high in the atmosphere and therefore a large number density of H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub> pairs. In both cases we have low metallicity. Based on these characteristics for a system, we started the calculations with low metallicity dwarf star models.

The aim of this research is to enhance the precision of quantum mechanics calculations utilized in the determining Collision-Induced Absorption (CIA) spectra from the Fortran program codes employed in this study, and to compare with opacity values obtained from experimental data available on HITRAN database<sup>10</sup>.

# Methodology

All calculations for the H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub> pair based on first principles has as input the equations to generate the CIA spectra. When determining the induced dipole moment, the collisional complex is established through the combination of two H<sub>2</sub> molecules, treated as a singular entity.

The first step of the calculations provides information about the rotovibrational energies of the dimer energies. It is important that first principal calculation use an isotropic potential approximation (IPA) since the experimental data for the rotovibrational lines are usually very diffuse and with overlapping. The opacity contribution can be computed for each individual element and subsequently aggregated across all permissible dipoles, facilitating a comparison with experimental data.

The expression of the induced dipole moment is presented through both its spherical components and the Cartesian components of the dipole moment ( $\mu_x$ ,  $\mu_y$ , and  $\mu_z$ ) are obtained according to eq. (1).

$$\mu_{\pm 1} = \mp \frac{1}{\sqrt{2}} (\mu_x \pm i\mu_y), \mu_0 = \mu_z \quad (1)$$

The dipole spherical-tensor coefficients  $A_{\lambda_1, \lambda_2, \Lambda L}$  are computed according to <sup>11</sup>,

$$\mu^v = \frac{(4\pi)^{\frac{3}{2}}}{3^{\frac{3}{2}}} \sum A_{\lambda_1, \lambda_2, \Lambda L}(R, r_1, r_2) Y_{\lambda_1 m_1}(\Omega_1) Y_{\lambda_2 m_2}(\Omega_2) Y_{LM}(\Omega) \times \langle \lambda_1 \lambda_2 m_1 m_2 | \Lambda M \rangle \langle \Lambda L m (M - m) | 1 M \rangle \quad (2)$$

where  $Y_{lm}(\Omega)$  are spherical harmonics,  $\Omega_1$  and  $\Omega_2$  are the orientation angles of two molecules and,  $\Omega$  represents the orientation angles of the intermolecular vector R, where the sum runs over all possible values of  $\lambda_1$ ,  $\lambda_2$ ,  $m_1$ ,  $m_2$ ,  $\Lambda$  and  $m$ .  $M = 1, 0$ , or  $-1$ , corresponding to the dipole components and the quantities  $\langle \lambda_1 \lambda_2 m_1 m_2 | \Lambda M \rangle$  and  $\langle \Lambda L m (M - m) | 1 M \rangle$  are Clebsch-Gordan coefficients. For H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>, the mechanism of long-range dipole induced that contribute to the A coefficients operate within a quadrupolar field, hexadecapolar field, dispersion, and Back-induction. The Clebsch-Gordan coefficients can be rewrite by  $\sum_{M m_1 m_2} C(\lambda_1 \lambda_2 \Lambda; m_1 m_2 M_\Lambda) \times C(\Lambda L 1; M_\Lambda M_v)^{12}$ .

For comparisons of measured spectra of diatomic molecules, collision-induced absorption spectra are dependent on the angular frequency  $\omega$  and temperature T which is related to the absorption coefficient ( $\alpha$ ) by

$$\alpha(\omega, T) = 2\pi(6\hbar c)^{-1} N_a \rho^2 \omega \left(1 - e^{-\frac{\hbar\omega}{kT}}\right) Vg(\omega, T) \quad (3)$$

here,  $N_a$  is Avogadro's number,  $\rho$  the number density of the gas in amagat units,  $k$  if the Boltzmann's constant. The spectral function ( $g(\omega, T)$ ) and volume ( $V$ ) are given by the sum over all optical transitions,

$$Vg(\omega, T) = \sum_{s, s'} P_s \sum_{t, t'} V P_t (4\pi\epsilon_0)^{-1} |\langle t | B_{s, s'} | t' \rangle|^2 \delta(\omega_{s, s'} + \omega_{t, t'} - \omega) \quad (4)$$

where,  $s = \{v_1 v_2 j_1 j_2\}$  represents the initial rotovibrational states of molecules 1 and 2;  $P_s$  and  $P_t$  represent the population probabilities, which are dependent on temperature, for both the molecular and translational states;  $t$  is the translational state of the collisional pair; Dirac's  $\delta$  function conserves energy, with  $\omega_{s, s'}$  given by Eq. (3); and the dipole transition element is calculated according to  $\beta$ -functions,

$$B_{\lambda_1, \lambda_2, \Lambda L}^{s, s'}(R) = \langle v_1 j_1 v_2 j_2 | B_{\lambda_1, \lambda_2, \Lambda L}(x_1, x_2, R) | v_1' j_1' v_2' j_2' \rangle \quad (5)$$

where,  $B_{\lambda_1, \lambda_2, \Lambda L}(x_1, x_2, R)$  are analytical function obtained by 2D-dimensional polynomials of 3<sup>rd</sup> order, with  $x_i = r_i - \langle r \rangle$  for  $i = 1, 2$ , with mean bond distance for zero-point vibration of  $\langle r \rangle = 1.449$  bohr<sup>5</sup>. The molecular pair's radial rotovibrational matrix elements are denoted by the  $|v_1 j_1 v_2 j_2\rangle$ .

The spectral function can be reformulated based on Clebsch-Gordan coefficients., as

$$g(\omega, T) = \sum_{\lambda_1, \lambda_2, \Lambda L} \sum_{s, s'} (2j_1 + 1) P_1 C(j_1 \lambda_1 j_1'; 000)^2 \times (2j_2 + 1) P_2 C(j_2 \lambda_2 j_2'; 000)^2 \times G_{\lambda_1, \lambda_2, \Lambda L}(\omega - \omega_{s, s'}, T) \quad (6)$$

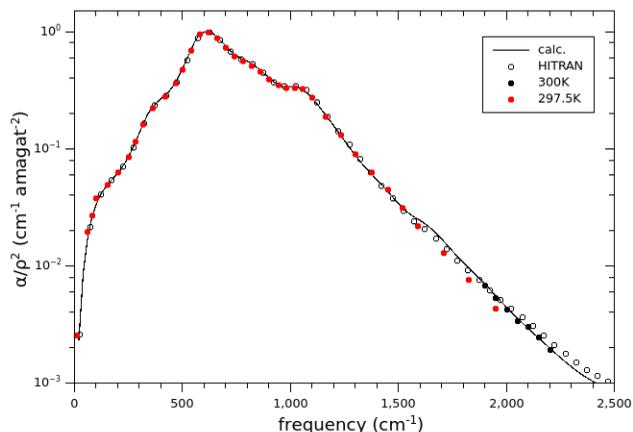
where, G functions provide an individual line profiles accord to

$$G_{\lambda_1, \lambda_2, \Lambda L}(\omega - \omega_{s, s'}, T) = \lambda_0^3 \hbar \sum_{l, l'} (2l - 1) C(l l l'; 000)^2 \omega(l l j_1 j_2 j_2') \times \int_0^\infty e^{-\frac{E_t}{kT}} dE_t |\langle t | B_{\lambda_1, \lambda_2, \Lambda L}^{s, s'}(R) | t' \rangle|^2 \quad (7)$$

The frequency shift relative the lines center is represented by  $\omega - \omega_{s,s'}$  and the energy conservation is  $h(\omega - \omega_{s,s'}) = E_{t'} - E_t$ . Thus, Fortran program computes the translational dipole matrix elements by  $\langle E_t | B_{\lambda_1 \lambda_2 \Lambda L}^{s,s'} | E_{t'} \rangle$  required in the individual profiles. A subsequent Fortran program is employed to calculate the "absorption line." It subsequently computes the individual line profile, represented by the integral in Equation (7), and generates files containing these profiles on a frequency and temperature grid. These profiles must then be aggregated across all significant line profiles. The matrix elements of collision-induced translational radial dipole are computed across a frequency range from 0 to 20,000  $\text{cm}^{-1}$ , and the program calculates the individual line profile for each frequency. The Fortran codes subsequently generate files containing these profiles on a grid of frequencies and temperatures, which must be summed over to obtain the total absorption. To obtain the matrix elements for radial transitions of induced dipole components, the dependence on the vibrational and rotational states was incorporated.

## Results and Discussion

Figure 1 shows the computed absorption spectrum (solid curve) for  $\text{H}_2$ - $\text{H}_2$  pairs at the temperature  $T$  of 300K, and frequencies from 0 to 3000  $\text{cm}^{-1}$ , which correspond at the rotational band. HITRAN measurements<sup>10</sup> (unfilled circle) is shown and presented a good agreement with calculated data. At 300K several bands of dipole forbidden are observed at frequency bands and high vibrational for the states populated of  $\lambda_1 \lambda_2 \Lambda L = 0221, 2021, 0223, 2023, 2233, 0445, 4045, 0443, \text{ and } 4043$ . The 2023, 0223, 0221, 2021, and 2233 are the terms with significant contribution to the total intensity in the rotational band. The other terms have a smaller contribution, but not least.



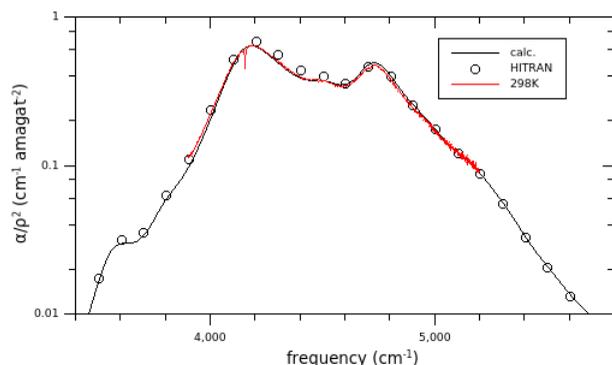
**Figure 1.** Rotational band of the calculated absorption spectrum (–) of pairs of molecular hydrogen in the rotational band of  $\text{H}_2$ , at the temperature of 300 K, in comparison with HITRAN measurements (circle), Ref.<sup>19</sup> (black dots) and Ref.<sup>21</sup> (red dots).

When the frequencies are negligible, the argument of the exponential function can be disregarded. Nevertheless, as the excitation energies approach comparability with thermal energy,  $k_b T$ , and the exponential function argument assumes significance within the Boltzmann factor present in the equation for the absorption coefficient.

The spectral features exhibited by the rotational band can be explained through the  $S_0(0)$ ,  $S_0(1)$ ,  $S_0(2)$  and  $S_0(3)$  sharp zero phonon transitions, and  $U_0(0)$  and  $U_0(1)$  hexadecapolar interactions, which involve the internal degrees of freedom of molecules, and hexadecapolar induction play pivotal roles. The isotropic part of the polarizability in the hexadecapolar-induction mechanism contributes to the intensity of zero-phonon transitions such as  $U(J)$ . Sidebands of phonon branches on the higher wave-number side of the zero-phonon transitions are caused by electron overlap interaction<sup>13,14</sup>.

Fig. 2 shows an ab initio calculation (identified by solid curve) of the fundamental band at 300K, based on the new dipole used in Fortran codes and in the potential energy surface. The solid curve represents the vibrational excitation calculation, while the circle corresponds to the HITRAN data. The spectral features exhibited by the fundamental

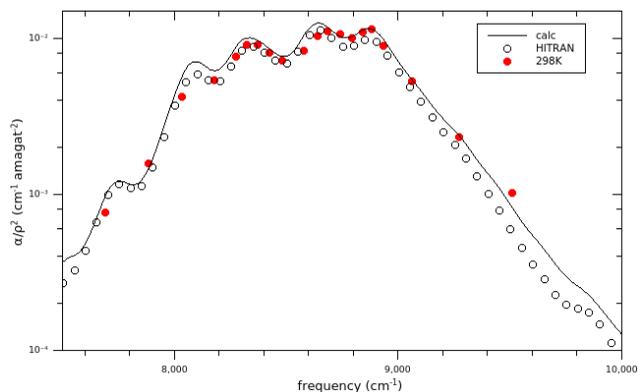
band can be explained through the  $S_1(0)$  and  $S_1(1)$  sharp zero phonon transitions, and  $Q_1(1)$  quadrupolar interaction.



**Figure 2.** The comparison between the calculated  $H_2$ - $H_2$  spectrum (solid curve), HITRAN data (circles) and Ref.<sup>22</sup> (slightly noisy) for the fundamental band at 300K.

The collision induced absorption spectrum is primarily consists of dipole components denoted by  $\lambda_1\lambda_2\Lambda L = 0001, 0221, 2021, 0223, 2023, 2233, 0445, 4045, 0443, \text{ and } 4043$ . The 0001, 2023, 0223, 0221, and 2021 are the terms with largest contribution to the total intensity in the rotational band in the spectrum.

The most prominent aspect of the band is the wide Q branch that displays a double peak structure, comprising two distinct components labeled as the low and high frequency components of the Q branch, identified as  $Q_p$  ( $\sim 4180 \text{ cm}^{-1}$ ) and  $Q_R$  ( $\sim 4200 \text{ cm}^{-1}$ ), respectively. GUSH *et al.*<sup>15</sup> conducted a thorough investigation of the Q branch shape of the molecules pairs, particularly at elevated temperatures, and found that the observed profile is a composite of split Q(J) branches, which are broad and exhibit relative intensities that correspond to the population distribution of rotational levels. The observed structures can be attributed to kinetic energy interactions, which are already recognized as the cause of the main constituents,  $Q_p$  and  $Q_R$ , of the Q branch. At room temperature, the Q branch originates from the overlap of dipole moments resulting from the quadrupole-induced dipole moment. At elevated temperatures, discerning between quadrupole and overlap effects poses a challenge; hence, a uniform shape is presumed for all lines in the Q branch<sup>16</sup>.



**Figure 3** The comparison between the calculated  $H_2$ - $H_2$  spectrum (solid curve), HITRAN data (circles) and Ref.<sup>23</sup> (red dots) for the first overtone band at 300K.

The first overtone band at 300K extends over a frequency region from 7500 and 10000  $\text{cm}^{-1}$ , as shown in Fig. 3 for hydrogen pairs. The ab initio calculation (solid curve) for the overtone presents an absorption spectrum composed of dipole components  $\lambda_1\lambda_2\Lambda L = 0001, 0221, 2021, 0223, 2023, 2233, 0445, 4045, 0443, 4043, \text{ and } 2211$ . The 0001, 2023, 0223, 0221, 2021, and 2233 are the terms with large contribution to the total intensity in the rotational band in the collisional spectrum. The overtones show a decrease in the dipole strength of both quadrupolar and hexadecapolar interactions. However, at high densities, no Q-branch splitting is observed, which may be mainly due to quadrupole interaction, as opposed to at low temperatures<sup>17</sup>. The spectral features exhibited by the first overtone band can be explained through the  $S_2(0)$  and  $S_2(1)$  sharp zero phonon transitions, and  $Q_2(1)$  quadrupolar interaction. When a system is cooled to a helium temperature, the double transition can be observed with significant intensity. However, as the temperature increases, the transition becomes wide enough to allow for accurate identification of the individual contributions.

Due to overlap induction, the 0001 component plays a crucial role in absorption. This phenomenon arises from the distinction between a vibrating  $H_2$  molecule and a non-vibrating one, as it undergoes periodic back-and-forth movements around its equilibrium position. Consequently,

the vibration of the H<sub>2</sub> molecule causes a shift in the relative positions of its atoms, thereby influencing mainly the molecular energy.

The discrepancy in the spectrum may be attributed to neglected vibrational excitation in the potential that was used. The potential used in the theoretical calculation is isotropic, meaning that it does not depend on the orientation of the atoms, but only on their separation distance. The interaction energy between two particles is modeled as the sum of a repulsive term, an attractive term, and a short-range term that accounts for steric repulsion<sup>14</sup>.

At the time, uncertainty persisted regarding the potential influence of three-body and higher-order interactions on the measurement, or whether earlier calculations suffered from insufficient convergence to the high-order spherical dipole tensor coefficients<sup>9</sup>. For instance, the expansion of the components in the spherical tensor on the induced dipole surface may have been truncated prematurely, making it infeasible to include additional dipole components. On the other hand, the assessment of the far wing of the translational spectrum presents challenges owing to its weak absorption, thereby requiring the utilization of relatively elevated gas densities for the acquisition of low-noise signals. Nevertheless, as previously highlighted, elevated gas densities commonly give rise to the emergence of ternary and potentially higher-order contributions. Distinguishing these contributions from the intended purely binary ones may pose a challenge. Consequently, it is plausible that the measurement was affected by ternary and possibly higher-order contributions to an unknown degree<sup>18–20</sup>. While theory can compute the binary spectra, there have been no attempts to calculate ternary spectra.

## Conclusion

The presented computations are grounded in novel ab initio induced dipole and potential energy surfaces for rotovibrating H<sub>2</sub> molecules. The absorption spectra of hydrogen pairs were determined utilizing highly correlated wave functions to compute the induced-dipole moment and

account for the vibrational dependencies of the isotropic part of the interaction potential.

Collision-induced spectra stemming from interactions involving three or more atoms or molecules are omitted due to inadequate comprehension, and the HITRAN collection exclusively encompasses binary spectra. The conformity between the calculated and experimental profiles demonstrates that the theory faithfully reproduces the band's structure. However, a slight systematic discrepancy is evident in the predicted intensities of single and double transitions.

The exhibited measurements showcase a noteworthy level of concordance with the theory, revealing minimal deviations. Nevertheless, any disparities noted beyond the 7000 cm<sup>-1</sup> thresholds can be ascribed to the constraints inherent in a theory based on binary interactions.

## Acknowledgments

Financial support for this work was provided by CNPq, Grant No. 249255/2013-8. The authors would like to express their gratitude to Professor Lothar Frommhold for engaging discussions.

### DECLARATION OF COMPETING INTEREST

The authors assert that no conflicts of interest exist with respect to the publication of this research paper.

### AUTHORSHIP CONTRIBUTION STATEMENT

**Dr Gunar V S Mota:** Conceptualization, Investigation, Methodology, Visualization, Writing-original draft. **Dr Fabio L P Costa:** Data curation, Writing-review editing.

## References

1. Crawford, M. F.; Welsh, H. L.; Locke, J. L.; *Physical Review* **1949**, *75*, 1607. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.75.1607>.
2. Welsh, H. L.; Crawford, M. F.; MacDonald, J. C. F.; Chisholm, D. A.; *Physical Review* **1951**, *83*, 1264. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.83.1264>.
3. H. L. Welsh.; In *MTP International Review of Science—Physical Chemistry, Series One, Vol. III: Spectroscopy*; Buckingham, A. D., Ramsay, D. A., Eds.; Butterworths: London, **1972**.
4. Allin, E. J.; Hare, W. F. J.; MacDonald, R. E.; *Physical Review* **1955**, *98*, 554. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.98.554>.

5. Frommhold, L.; Collision-Induced Absorption in Gases; Cambridge University Press, **1994**.
6. Zheng, C.; Borysow, A.; *Astrophys J* **1995**, 441, 960. <https://doi.org/10.1086/175415>.
7. Linsky, J. L.; *Astrophys J* **1969**, 156, 989. <https://doi.org/10.1086/150030>.
8. Meyer, W.; Borysow, A.; Frommhold, L.; *Phys Rev A (Coll Park)* **1989**, 40, 6931. <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.40.6931>.
9. Gustafsson, M.; Frommhold, L.; Bailly, D.; Bouanich, J.-P.; Brodbeck, C.; *J Chem Phys* **2003**, 119, 12264. <https://doi.org/10.1063/1.1625635>.
10. Gordon, I. E.; Rothman, L. S.; Hargreaves, R. J.; Hashemi, R.; Karlovets, E. v.; Skinner, F. M.; Conway, E. K.; Hill, C.; Kochanov, R. v.; Tan, Y.; Wcisło, P.; Finenko, A. A.; Nelson, K.; Bernath, P. F.; Birk, M.; Boudon, V.; Campargue, A.; Chance, K. v.; Coustenis, A.; Drouin, B. J.; Flaud, J. –M.; Gamache, R. R.; Hodges, J. T.; Jacquemart, D.; Mlawer, E. J.; Nikitin, A. v.; Perevalov, V. I.; Rotger, M.; Tennyson, J.; Toon, G. C.; Tran, H.; Tyuterev, V. G.; Adkins, E. M.; Baker, A.; Barbe, A.; Canè, E.; Császár, A. G.; Dudaryonok, A.; Egorov, O.; Fleisher, A. J.; Fleurbaey, H.; Foltynowicz, A.; Furtenbacher, T.; Harrison, J. J.; Hartmann, J. –M.; Horneman, V. –M.; Huang, X.; Karman, T.; Karns, J.; Kassi, S.; Kleiner, I.; Kofman, V.; Kwabia–Tchana, F.; Lavrentieva, N. N.; Lee, T. J.; Long, D. A.; Lukashetskaya, A. A.; Lyulin, O. M.; Makhnev, V. Yu.; Matt, W.; Massie, S. T.; Melosso, M.; Mikhailenko, S. N.; Mondelain, D.; Müller, H. S. P.; Naumenko, O. v.; Perrin, A.; Polyansky, O. L.; Raddaoui, E.; Raston, P. L.; Reed, Z. D.; Rey, M.; Richard, C.; Tóbiás, R.; Sadiq, I.; Schwenke, D. W.; Starikova, E.; Sung, K.; Tamassia, F.; Tashkun, S. A.; vander Auwera, J.; Vasilenko, I. A.; Vigasin, A. A.; Villanueva, G. L.; Vispoel, B.; Wagner, G.; Yachmenev, A.; Yurchenko, S. N.; *J Quant Spectrosc Radiat Transf* **2022**, 277, 107949. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jqsrt.2021.107949>.
11. Poll, J. D.; Wolniewicz, L.; *J Chem Phys* **1978**, 68, 3053. <https://doi.org/10.1063/1.436171>.
12. Abel, M.; Frommhold, L.; *Can J Phys* **2013**, 91, 857–869. <https://doi.org/10.1139/cjp-2012-0532>.
13. Varghese, G.; Prasad, R. D. G.; Paddi Reddy, S.; *Phys Rev A (Coll Park)* **1987**, 35, 701. <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.35.701>.
14. Li, X.; Hunt, K. L. C.; Wang, F.; Abel, M.; Frommhold, L.; *Int J Spectrosc* **2010**, 2010, 371201-11. <https://doi.org/10.1155/2010/371201>.
15. Gush, H. P.; Nanassy, A.; Welsh, H. L.; *Can J Phys* **1957**, 35, 712. <https://doi.org/10.1139/p57-077>.
16. Patch, R. W. J.; *Quant Spectrosc Radiat Transf* **1971**, 11, 1331. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0022-4073\(71\)90003-3](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0022-4073(71)90003-3).
17. Watanabe, A.; Hunt, J. L.; Welsh, H. L.; *Can J Phys* **1971**, 49, 860. <https://doi.org/10.1139/p71-102>.
18. Bouanich, J. P.; Brodbeck, C.; Nguyen-Van-Thanh; Drossart, P.; *J Quant Spectrosc Radiat Transf* **1990**, 44, 393. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0022-4073\(90\)90120-U](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0022-4073(90)90120-U).
19. Bouanich, J. P.; Brodbeck, C.; Drossart, P.; Lellouch, E.; *J Quant Spectrosc Radiat Transf* **1989**, 42, 141. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0022-4073\(89\)90096-4](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0022-4073(89)90096-4).
20. Meyer, W.; Frommhold, L.; Birnbaum, G.; *Phys Rev A (Coll Park)* **1989**, 39, 2434. <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.39.2434>.
21. Bachet, G.; Cohen, E. R.; Dore, P.; Birnbaum, G.; *Can J Phys* **1983**, 61, 591. <https://doi.org/10.1139/p83-074>.
22. Brodbeck, C.; Nguyen-Van-Thanh; Jean-Louis, A.; Bouanich, J.-P.; Frommhold, L.; *Phys Rev A (Coll Park)* **1994**, 50, 484. <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.50.484>.
23. Hunt, J. L.; Welsh, H. L.; *Can J Phys* **1964**, 42, 873. <https://doi.org/10.1139/p64-082>.

---

## Fabio L. P. Costa<sup>1</sup> & Gunar V. S. Mota<sup>2\*</sup>

<sup>1</sup>Department of Chemistry, UFJ, Jataí, GO, Brazil.

<sup>2</sup>Institute of Exact and Natural Sciences, UFPA, Belém-PA, Brazil.

\*E-mail: [gunar@ufpa.br](mailto:gunar@ufpa.br)



# Obtenção do Extrato Aquoso da Betanina: Uma Análise sobre o Efeito da Temperatura de Extração

*Obtaining Betanin Aqueous Extract: An Analysis of the Effect of Extraction Temperature*

Verônica A. Pereira, Marccus V. A. Martins, Bianca G. Rodrigues & Jocélia P. C. Oliveira

Este trabalho apresentou um estudo espectroscópico na região do infravermelho (FTIR) para avaliar o efeito da temperatura de extração da betanina da beterraba (*Beta vulgaris* L.). Com os extratos obtidos a frio e a quente realizou-se testes em algumas soluções ácidas e básicas para analisar qual extrato é mais eficiente na detecção visual de pH. Por meio dos espectros de FTIR confirmou-se que a estrutura química da betanina sofre descarboxilação devido à temperatura, causando uma diminuição na absorção dos modos vibracionais da estrutura química da betanina. Assim, o extrato da betanina a frio apresentou maior eficiência na indicação de meio ácido-básico.

**Palavras-chave:** *betanina; FTIR; ácido-base.*

This work presented a spectroscopic study in the infrared region (FTIR) to evaluate the effect of the extraction temperature of betanin from beetroot (*Beta vulgaris* L.). With the extracts obtained cold and hot, tests were carried out on some acidic and basic solutions to analyze which extract is more efficient in visual detection of pH. Using FTIR spectra, it was confirmed that the chemical structure of betanin undergoes decarboxylation due to temperature, causing a decrease in the absorption of the vibrational modes of the chemical structure of betanin. Thus, the cold betanin extract showed greater efficiency in indicating an acid-base environment.

**Keywords:** *betanin; FTIR; acid-basic.*

## Introdução

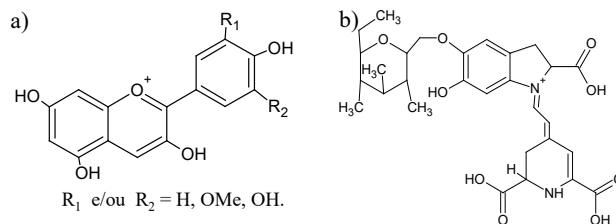
Tanto na perspectiva de formação docente quanto no ensino básico, a prática é indissociável da teoria e a teoria, da mesma forma, não se dissocia da prática.<sup>1</sup> De um ponto de vista mais claro, essa indissociabilidade entre a teoria e a prática no processo ensino-aprendizagem torna-se robusta ao se pensar em um ensino de maneira crítica diante de determinados fatos e reflexões, na capacidade de criar teorias explicativas. Em vista disso, os Parâmetros Curriculares Nacionais (PCNs) do Ensino Médio orientam que deve ser considerada a crescente presença da ciência e da tecnologia nas atividades produtivas e nas relações sociais dos estudantes de nível médio. Estabelece que o aluno precisa desenvolver capacidades de pesquisar, buscar informações, analisar, criar, formular ideia, ao invés do simples exercício de memorização.<sup>2,3</sup> É evidente que tais ações a serem implementadas no planejamento pedagógico do mediador necessita de um elevado esforço, tendo em vista que a esfera pública do ensino ainda apresenta muitas limitações. No entanto, a inovação no ensino não pode ser associada restritamente a ambientes educacionais onde apresentam infraestrutura adequada e apropriada para determinadas práticas. Neste viés, a literatura<sup>4,5</sup> está repleta de trabalhos que mostram a possibilidade de atingir a reflexão crítica do processo ensino-aprendizagem de tal maneira que o aluno seja o protagonista do processo educacional.

Epistemologicamente é necessário utilizar esta ferramenta na prática aplicada ao ensino de forma correta, conforme analisado por Lôbo (2006)<sup>6</sup>, onde ainda persistem concepções inadequadas da ciência química e do conhecimento científico, contribuindo para uma prática pedagógica dissonante com as questões atuais da filosofia da ciência e da educação científica.

Em se tratando especificamente do ensino de química no ensino básico, são inúmeras as possibilidades para o professor despertar no estudante o mundo científico crítico e reflexivo. Um exemplo disso são os conhecimentos teórico-práticos sobre as funções inorgânicas, das quais geralmente são ministradas na primeira série do ensino médio. Associar

conhecimentos práticos sobre substâncias ácidas e básicas do dia a dia do estudante é um momento oportuno para garantir o êxito sobre o conteúdo.

É de se destacar que existem inúmeros trabalhos<sup>7</sup> que abordam o uso de vegetais, flores, folhas e frutos como substâncias indicadoras de meio ácido-base. Comumente são utilizados vegetais como a beterraba<sup>8</sup> e o repolho roxo<sup>9</sup>, pelo fato de serem de fácil acesso e de baixo custo. Por outro lado, existem trabalhos que reportam o uso de sementes como o feijão preto<sup>10</sup>, frutos como a bacaba<sup>11</sup> e o açaí<sup>12</sup>, e de folhas<sup>13</sup>. Todos esses vegetais citados como indicadores naturais de pH ácido-base apresentam compostos químicos responsáveis por sofrerem alterações estruturais mediante o meio ao qual estão inseridos. Quando inseridos em meios ácidos ou básicos os compostos da família das antocianinas mudam de cor. Robert Boyle, no século XII, foi o primeiro pesquisador a reportar o efeito da alteração da coloração de um licor feito de pétalas de violeta ao entrar em contato com substâncias ácidas e básicas.<sup>14</sup> Desde então a molécula da antocianina, representada na Figura 1(a), é vastamente reconhecida como a estrutura química presente em alguns vegetais como sendo a responsável pela indicação de meio ácido-base.

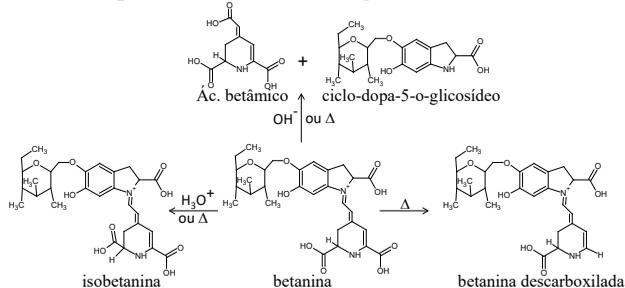


**Figura 1.** Estruturas químicas da (a) antocianina e (b) betanina.

Conforme a antocianina apresenta radicais (R<sub>1</sub> e R<sub>2</sub>) correspondentes a grupos como Hidrogênio (H), Metoxilas (OMe) e Hidroxilas (OH) ocorre cores diferentes no vegetal, mediante o nível de protonação e desprotonação.<sup>15,16</sup>

Outra molécula que apresenta propriedades químicas similares às antocianinas é a betanina, presente na beterraba (*Beta vulgaris L.*), conforme visto na Figura 1(b).

A betanina compreende a maior parte da concentração dos pigmentos da beterraba, uma vez que, além dela, estão presentes no vegetal outros pigmentos betalínicos, tais como isobetanina, prebetanina e vulgaxantina-II.<sup>17</sup> O extrato da beterraba muda de cor quando está em meio ácido ou básico, como consequência da isomerização ou descarboxilação da betanina em função do pH do meio, conforme pode-se observar na Figura 2.<sup>18</sup>



**Figura 2.** Reações da betanina em meio ácido (H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>), básico (OH<sup>-</sup>) e aquecimento (Δ).

Diante ao exposto, este trabalho propôs uma investigação sobre a melhor e mais fácil rota de obtenção do extrato aquoso da beterraba. Qualitativamente, utilizou-se a mudança visual de coloração de substâncias ácidas e básicas para sugerir-se qual metodologia de extração mostra melhor o meio ácido-base. De maneira quantitativa, utilizou-se a espectroscopia no infravermelho para confirmar o resultado.

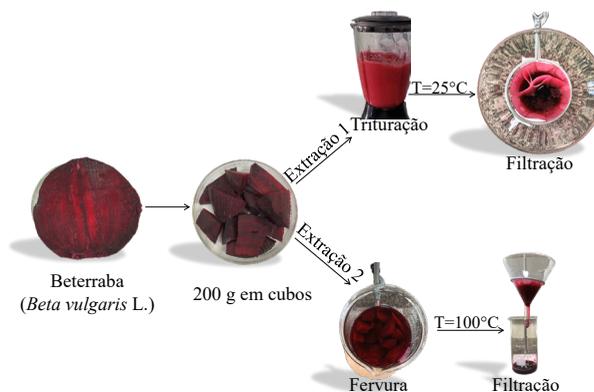
## Metodologia

### BUSCA ATIVA DE TRABALHOS ACADÊMICOS COM O USO DA BETERRABA

Com o intuito de levantar as informações sobre o quantitativo de trabalhos acadêmicos que utilizaram a beterraba para fins de indicador de meio ácido e básico, realizou-se uma pesquisa (busca-ativa) na plataforma do “google acadêmico”. Para isso, nesta plataforma, inseriram-se três palavras chaves: “beterraba” e “indicador” e “pH” e filtrou-se por décadas sendo: 1980 - 1990, 1990 - 2000, 2000 - 2010, 2010 - 2020 e finalmente 2020 - 2023. A busca ativa foi realizada no dia 17 de outubro de 2023. Os resultados alcançados foram tratados na forma de gráfico e de tabela.

### OBTENÇÃO DOS EXTRATOS A FRIO E A QUENTE EM MEIO AQUOSO

Para a obtenção dos extratos, a beterraba foi obtida comercialmente. O tubérculo foi inicialmente lavado com água destilada, descascado manualmente e cortado em cubos. Para a obtenção do extrato a frio, 200g da beterraba cortada em cubos foi triturada em um liquidificador juntamente com 500 mL de água destilada. Após a trituração, realizou-se a filtração e o extrato filtrado foi imediatamente usado nos testes de pH das substâncias ácidas e básicas. Para a obtenção do extrato a quente, ferveu-se, durante 5 minutos, 200g da beterraba cortada em cubos em 500 mL de água destilada. Após essa etapa, realizou-se a filtração e o extrato foi reservado para o resfriamento para finalmente ser utilizado nos testes de pH das substâncias. Os dois procedimentos relatados encontram-se sumarizados na Figura 3.



**Figura 3.** Procedimentos de obtenção da betanina: extração 1 (a frio) e extração 2 (a quente).

Cada extrato obtido foi imediatamente utilizado para os testes de acidez e basicidade das amostras de leite bovino, suco de limão, água sanitária, vinagre e as soluções de NaOH (0,1 mol.L<sup>-1</sup>) e HCl (0,1 mol.L<sup>-1</sup>). As substâncias utilizadas como o leite bovino, o limão, a água sanitária e o vinagre foram obtidos comercialmente. Os reagentes HCl e o NaOH utilizados são de procedência da Dinâmica Química Contemporânea LTDA.

## TESTES DE ACIDEZ E BASICIDADE

Em béqueres distintos foram adicionados 10 mL das substâncias: leite bovino, suco de limão, água sanitária, vinagre e as soluções de NaOH ( $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ ) e HCl ( $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ ). Dentro de cada substância foram adicionadas 5 gotas do extrato obtido a temperatura ambiente (a frio). O mesmo procedimento foi realizado para o extrato da beterraba obtido a quente (fervura por 5 minutos).

## CARACTERIZAÇÃO DOS EXTRATOS POR FTIR

As pastilhas foram preparadas com o brometo de potássio (KBr), de procedência Synth. Em seguida, despejou-se uniformemente 5 gotas dos extratos a frio e a quente em cada pastilha de KBr. Finalmente, as pastilhas foram colocadas em dessecador por um tempo de uma hora para a realização da caracterização no infravermelho. As medidas foram realizadas em um Espectrômetro FTIR Modelo R Prestige-21, Shimadzu com resolução de  $4 \text{ cm}^{-1}$ .

## Resultados e Discussão

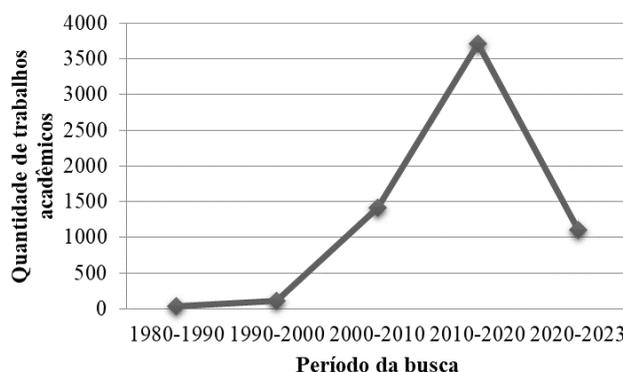
### BUSCA ATIVA DE TRABALHOS ACADÊMICOS COM O USO DA BETERRABA

A utilização do extrato da beterraba como indicador natural é vastamente reportada na literatura, principalmente em práticas no ensino de química tanto no ensino médio como na formação docente. Para confirmar isso, realizou-se uma busca ativa, no dia 17 de outubro de 2023, na plataforma do “google acadêmico” fazendo a seleção por décadas e inserindo as palavras chaves “beterraba” e “indicador” e “pH”. Dessa maneira, fica evidente a quantidade elevada de trabalhos acadêmicos que aparecem como resultado da busca, conforme pode ser visualizado na Tabela 1.

**Tabela 1.** Busca ativa de trabalhos na plataforma “google acadêmico” sobre trabalhos que reportaram o uso da beterraba para servir de indicador de pH.

Palavras-chave	Quantidade	Período
"Beterraba" "indicador" "pH"	35	1980-1990
	115	1990-2000
	1420	2000-2010
	3710	2010-2020
	1110	2020-2023

Nota-se nesta tabela que na década de 80 existem 35 trabalhos acadêmicos publicados na plataforma pesquisada. Na década seguinte (90), a quantidade de trabalhos aumenta consideravelmente para 115, e eleva-se para 1420 nos anos 2000 e 3710 trabalhos entre 2010 e 2020. Ao se construir um gráfico que correlaciona os anos e a quantidade desses trabalhos prospectados com as palavras-chaves “beterraba”, “indicador” e “pH”, observa-se que o aumento dos trabalhos por décadas ocorre de forma exponencial, conforme pode ser visto no gráfico da Figura 4.



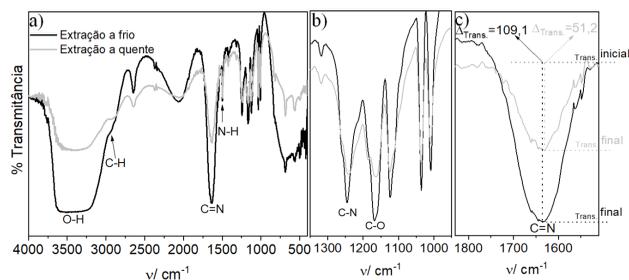
**Figura 4.** Gráfico da correlação entre a quantidade de trabalhos com a beterraba em função da década de publicação no “Google acadêmico”.

Observa-se também que mesmo não tendo uma década completa, o período de 2020 a 2023 já demonstra um volume elevado de trabalhos publicados, com um quantitativo de 1.110. Esses números crescentes por mais de quatro décadas, em regime exponencial, refletem a elevada importância do uso do extrato da beterraba como indicador natural associada ou não ao ensino de química. De um modo geral, percebe-se uma evolução no uso de produtos naturais no ensino de química ao longo dessas décadas, conforme também visto por Lima e coautores (2022)<sup>19</sup> e Almeida e coautores (2020).<sup>7</sup>

### CARACTERIZAÇÃO ESPECTROSCÓPICA NO INFRAVERMELHO

Empregou-se a espectroscopia na região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) a fim de se investigar a influência da temperatura no

processo de obtenção do extrato da beterraba. Neste sentido, a Figura 5(a) apresenta os espectros de FTIR para o extrato obtido a frio (linha preta) e para o extrato obtido a quente (linha cinza) na escala compreendida de 400 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ . Em ambos os espectros se observam nitidamente as bandas de absorção de energia associadas aos modos vibracionais dos principais grupos cromóforos, que constituem a estrutura química da betanina presente no extrato da beterraba. Na região compreendida entre 3200 e 3600  $\text{cm}^{-1}$ , aparece uma banda larga e de elevada intensidade, a qual está associada ao modo de estiramento da ligação O-H de ácido carboxílico.<sup>20</sup> Em 2926  $\text{cm}^{-1}$ , observa-se uma banda de baixa intensidade, associada ao modo vibracional de estiramento da ligação C-H. De intensidade elevada, em 1626  $\text{cm}^{-1}$ , observa-se uma banda associada ao modo de vibração de estiramento da ligação C=N.<sup>21,22</sup> Em 500  $\text{cm}^{-1}$ , ocorre uma banda de baixa intensidade associada ao modo de vibração de estiramento da ligação N-H. Em 1244  $\text{cm}^{-1}$  e 1167  $\text{cm}^{-1}$ , conforme visto na Figura 5(b), aparecem dois modos vibracionais associados, respectivamente, às ligações C-N e C-O.<sup>21,22</sup>



**Figura 5.** (a) Espectros de FTIR para o extrato da beterraba a frio (preto) e a quente (cinza). (b) Destaque dos modos vibracionais das ligações C-N e C-O. (c) Cálculo do percentual de diminuição da transmitância referente ao modo vibracional da ligação C=N.

Outras bandas também aparecem em regiões de baixa energia (de 500 a 800  $\text{cm}^{-1}$ ) e podem estar associadas aos modos vibracionais de deformação angular dos anéis aromáticos, os quais requerem menores energias quando comparados aos modos de estiramento de ligação. De uma

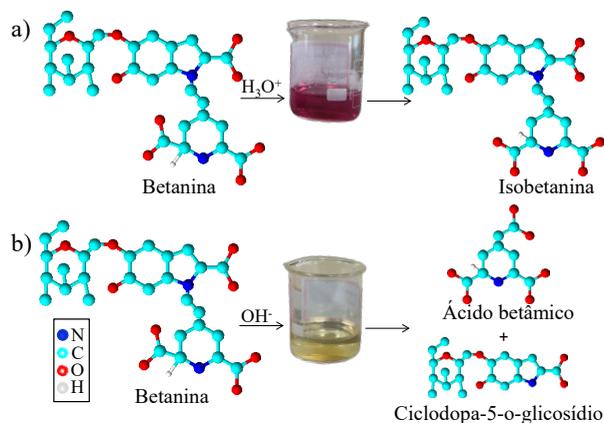
perspectiva geral, em ambos os espectros são observados os mesmos modos vibracionais. No entanto, todos esses modos de vibração tanto de ligação quanto de deformação de ângulo de ligação aparecem com as intensidades dos picos significativamente mais reduzidos no extrato obtido por meio do procedimento a quente (fervura durante 5 minutos a 100 °C). Essa redução nas intensidades de todos os modos vibracionais sugere que a temperatura causa uma diminuição nos cromóforos presentes na betanina devido à sua instabilidade ao calor.<sup>23</sup> Para analisar esse efeito de maneira mais específica, realizou-se um cálculo do percentual de redução na intensidade do modo vibracional associado à ligação C=N, uma vez que ele se apresenta como um dos mais intensos e representativos da estrutura química da betanina, conforme pode ser visto na Figura 5(c). A variação ( $\Delta$ ) da intensidade de pico para o extrato a frio foi de 109,1  $\text{cm}^{-1}$ , enquanto para o extrato a quente foi de 51,2  $\text{cm}^{-1}$ , o que reflete uma diminuição na intensidade do pico no extrato a quente de 47%. Todos os demais picos da betanina de ocorrência no extrato a quente tendem a sofrer uma diminuição. Isso indica que a temperatura de fervura afeta a estrutura química da betanina, ocasionando em uma menor energia associada à absorção das ligações químicas. Neste ponto específico, acredita-se que a temperatura causa a descarboxilação da betanina, conforme visto também por Wybraniec (2005)<sup>24</sup> e por Aztatzi-Rugierio e coautores (2019)<sup>25</sup>. Deste modo, ao sofrer a perda de alguns grupos carboxílicos, bandas como as do grupo O-H tendem a sofrer supressão de suas intensidades, como visto na figura 5(a). Como o procedimento de extração a quente causou a diminuição no volume da água devido à vaporização (fervura por 5 minutos), entende-se que esse extrato esteja mais concentrado de moléculas de betanina comparado ao extrato a frio. Neste caso, o efeito observado nas reduções das bandas de absorção das ligações pode estar associado mais à degradação da betanina pela ação da temperatura (instável ao calor) do que o efeito de diluição. Comportamento similar também foi observado por Longaray (2014)<sup>26</sup>, onde ao aquecer o extrato da beterraba

a 85 °C pelo método convencional obteve-se 30% de degradação da betanina.

## TESTES DE ACIDEZ E BASICIDADE DOS EXTRATOS



**Figura 6.** Soluções utilizadas como meios ácido e básico para os testes de acidez e basicidade com os extratos a quente (a) e a frio (b).



**Figura 7.** Representação esquemática do processo reacional da betanina em meio ácido (a) e em meio básico (b).

Os extratos obtidos a frio e a quente da beterraba foram usados como indicadores naturais em amostras caseiras de leite bovino, suco de limão, vinagre e água sanitária, além de soluções de HCl e NaOH, das quais serviram como padrões. Neste sentido, a Figura 6(a) apresenta 10 mL das amostras caseiras e soluções supracitadas em béqueres na presença de 5 gotas do extrato a quente. A Figura 6(b) apresenta as mesmas

amostras caseiras e soluções, porém na presença de cinco gotas do extrato obtido a frio. Para ambos os extratos a frio e a quente, ocorre a mudança de coloração após a adição das cinco gotas em função do pH do meio. Observa-se que a betanina tende a mudar a coloração para um tom avermelhado em meio ácido, como é o caso da solução de HCl. Isso ocorre devido à isomerização da betanina, conforme proposto no esquema da Figura 7(a). Além disso, em meio básico, a betanina tende a alterar sua coloração para um tom amarelo-esverdeado, muito provavelmente devido à sua fragmentação nos produtos reacionais do ácido betâmico e do ciclodopa-5-o-glicosídeo (Figura 7b). Entretanto, é facilmente perceptível a visualização de cores mais intensas nas amostras e soluções quando se adiciona o extrato obtido a frio. Isso sugere que a betanina a frio apresenta-se de forma mais concentrada para realizar a indicação ácido-base, uma vez que à temperatura de 100 °C na fervura causa a instabilidade estrutural da betanina, conforme visto nos espectros de infravermelho.

## Considerações Finais

Foi possível realizar a extração da betanina pelos procedimentos a frio e a quente propostos. A caracterização espectroscópica por meio do infravermelho dos extratos revelou que a temperatura de 100 °C fornecida na extração a quente causa a descarboxilação da estrutura química da betanina. Ambos os extratos na presença das soluções apresentaram indicação de mudança de cor em função do pH do meio. No entanto, o extrato obtido a quente apresentou mudanças visuais de coloração das soluções de forma menos perceptível, provavelmente devido à descarboxilação da betanina. Assim, o extrato da beterraba obtido a frio apresentou-se como o melhor e mais fácil procedimento para a utilização como indicador natural de pH.

## Agradecimentos

Gostaríamos de expressar nossos sinceros agradecimentos a todos que contribuíram para a realização deste artigo. Agradecemos profundamente ao CPNQ/PIBIC/PROPI/IFGOIANO pela bolsa de Iniciação Científica concedida.

## Referências

1. PIMENTA, S. G.; GHEDIN, E. (Orgs.) Professor reflexivo no Brasil: gênese e crítica de um conceito. **2005**, 3. ed. São Paulo: Cortez.
2. Ministério da Educação (MEC). Parâmetros Nacionais Curriculares Ensino Médio: bases legais. Brasília, DF: MEC, **2000**.
3. Ministério da Educação (MEC). Secretaria de Educação Média e Tecnológica (Semtec). Parâmetros Curriculares para o Ensino Médio. Brasília, DF: MEC/Setec, **1999**.
4. GONÇALVES, R. P. N.; GOI, M. E. J. Revista Debates em Ensino de Química **2020**, 6, 136.
5. PAIVA, M. R. F.; PARENTE, J. R. F.; BRANDÃO, I. R.; QUEIROZ, A. H. B.; SANARE-Revista de Políticas Públicas **2016**, 15, 145.
6. LÔBO, S. F. Quím. Nova **2011**, 35,430.
7. ALMEIDA, C. S.; YAMAGUCHI, K. K. L.; SOUZA, A. O. Research, Society and Development. **2020**, 9, 1.
8. LUCAS, M.; CHIARELLO, L. M.; SILVA, A. R. da; BARCELLOS, I. O. Experiências em Ensino de Ciências **2013**, 8, 61.
9. CUNHA, M. B.; LIMA, F. O. Quím. Nov. Esc **2022**, 43, 295.
10. SOARES, M. H. F. B.; SILVA, M. V. B.; CAVALHEIRO, E. T. G. Eclética Quím. **2001**, 26, 225.
11. MONTEIRO, E. P.; SILVA, A. M. A.; MONTEIRO, A. M. C., SILVA, J. C.; FREITAS, L. A.; CORRÊA, L. T. Revista Scientia Amazonia **2020**, 9, 8.
12. YAMAGUCHI, K. K. L.; PERES, E. G.; SANTOS, E. M.; SILVA, M. F. Scientia Amazonia **2020**, 9, 1.
13. SARMENTO, L. C.; LIMA, D. M. M.; RAMOS, E. Z.; FREITAS, E. P. B.; SOUZA, R. F. Scientia Plena **2023**, 19, 034411.
14. TERCI, D. B. L.; ROSSI, A. V. Quím. Nova **2002**, 25, 684.
15. ANANGA, A.; GEORGIEV, V.; OCHIENG, J.; PHILLS, B.; TSOLOVA, V. Production of anthocyanins in grape cell cultures: A potential source of raw material for pharmaceutical, food, and cosmetic industries. In The Mediterranean genetic code-grapevine and olive. InTech. London, **2013**, cap. 11.
16. GUIMARÃES, W.; ALVES, M. I. R.; FILHO, N. R. A. Quím. Nova **2012**, 35, 1673.
17. VON ELBE, J. H.; MAING, I.; Amundson, C. H. J. Food Sci. **1974**, 39, 334.
18. DIAS, M. V.; GUIMARÃES, P. I. C.; MERÇON, F. Quím. Nov. Esc. **2003**, 17, 27.
19. LIMA, L. P.; PINHEIRO E. B. F.; GOIS, K. M. S.; SILVA, N. C. O.; SILVA, C. Y. Res. Soc. Develop. **2022**, 11, e2111729588.
20. KUMAR, S. N. A.; RITESH, S. K.; SHARMILA, G.; MUTHUKUMARAN, C. Arab. J. Chem. **2017**, 10, S2145.
21. CAI, Y.; SUN, M.; WU, H.; HUANG, R.; CORKE, H. J. Agric. Food Chem. **1998**, 46, 2063.
22. MOLINA, G. A.; HERNÁNDEZ-MARTÍNEZ, A. R.; CORTEZ-VALADEZ, M.; GARCÍA-HERNÁNDEZ, F.; ESTEVEZ, M. Molecules **2014**, 19, 17985.
23. FERREIRA, P. G.; LIMA, C. G. S.; FOREZI, L. S. M.; SILVA F. C.; FERREIRA, V. F. Rev. Virtual Quím. **2022**, 14, 267.
24. WYBRANIEC, S. J. Agri. Food Chem. **2005**, 53, 3483.
25. AZTATZI-RUGERIO, L.; GRANADOS-BALBUENA, S. Y.; ZAINOS-CUAPIO, Y.; OCARANZA-SÁNCHEZ, E.; ROJAS-LÓPEZ, M. J. Food Sci. Technol. **2019**, 56, 3677.
26. LONGARAY, J. N. Estudo da degradação de betalainas no suco de beterraba via aquecimentos ôhmico e convencional. 35 f. TCC- (Graduação). Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre. **2014**.

---

**Verônica A. Pereira<sup>1</sup>, Marccus V. A. Martins<sup>1\*</sup>, Bianca G. Rodrigues<sup>2</sup> & Jocélia P. C. Oliveira<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Instituto Federal Goiano-Campus Catalão, Rua Ademar Ferrugem, nº 840 - Santo Antônio, Catalão - GO, 75701-655.

<sup>2</sup>Instituto de Química, Universidade Federal de Catalão, Av. Dr. Lamartine, St. Universitário, Catalão - GO, 75705-220.

\*E-mail: marccus.victor@ifgoiano.edu.br



# Prospecção *in Silico* de Metabólitos Secundários do *Syzygium Aromaticum* como Inibidores da Enzima SAP3 de *Candida Albicans*

*In silico* prospecting of secondary metabolites from *Syzygium Aromaticum* as inhibitors of the SAP3 enzyme of *Candida Albicans*.

Verônica M. Ferreira, Lorrany K. C. Queiroz, Gustavo S. Prado, Gunar V. S. Mota & Fábio L. P. Costa

A *Candida albicans* é um fungo que ocasiona a Candidíase. Essas infecções variam em gravidade e localização, afetando hospedeiros saudáveis e imunocomprometidos. Para abordar este problema realizou-se ancoragem molecular utilizando programas computacionais como *AutoDock Vina*, *OpenBabel*, *Avogadro* e *Discovery Studio*, com a proteína SAP3 do fungo (banco de dados RCSB PDB: 2H6T), usando então ligantes da planta medicina, cravo da Índia (*Syzygium aromaticum*), conhecida pelo seu potencial fungicida os quais foram encontrados no *PubChem*. Com isso, os melhores resultados foram obtidos para os ligantes Carvacrol, Eugenina, e Ácido gálico. Diante disso, estes podem ser potenciais inibidores da SAP3 de *Candida albicans*.

**Palavras-chave:** *cândida albicans*; *SAP3*; *cravo-da-Índia*.

*Candida albicans* is a fungus that causes candidiasis. These infections vary in severity and location, affecting both healthy and immunocompromised hosts. To address this problem, molecular docking was carried out using computer programs such as *AutoDock Vina*, *OpenBabel*, *Avogadro* and *Discovery Studio*, with the fungus' SAP3 protein (RCSB PDB database: 2H6T), then using ligands from the clove medicine plant (*Syzygium aromaticum*), known for its fungicidal potential, which were found on *PubChem*. The best results were obtained for the ligands Carvacrol, Eugenin and Gallic Acid. These could therefore be potential inhibitors of *Candida albicans* SAP3.

**Keywords:** *candida albicans*; *SAP3*; *clove*.

## Introdução

A *Candida albicans* é um tipo de fungo que, em geral, se encontra presente nos tratos gastrointestinais e na mucosa vaginal, sem causar problemas significativos. Contudo, em determinadas circunstâncias, esse fungo pode crescer excessivamente, resultando em uma infecção conhecida como candidíase.<sup>1</sup> As infecções por *Candida albicans* do hospedeiro humano variam amplamente no local e da gravidade, dessa maneira, o patógeno oportunista da *C. albicans* causa várias enfermidades em hospedeiros imunocomprometidos e normalmente saudáveis.<sup>1</sup> As infecções orais e esofágicas superficiais tendem a ocorrer com alta frequência em pacientes soropositivos e podem reduzir severamente a qualidade de vida dos pacientes com HIV.<sup>2</sup> Dessa forma, ao se associar a fatores iatrogênicos, como terapias imunossupressoras, cirurgia ou introdução de cateteres intravenosos, podem predispor os pacientes à candidíase sistêmica, que pode ser fatal.<sup>1</sup> As aspartil proteinases (SAP) secretada se codifica a uma família de enzimas de *C. albicans*, que se consiste em dez SAPs. Dessa maneira, a SAP3 merece destaque, uma vez que ela está envolvida com infecções na mucosa.<sup>3</sup>

Contudo, a expressão de SAP3 (código PDB: 2H6T) pode ser regulada por troca fenotípica, mas sua regulação difere de outros SAPs, como, por exemplo, as SAP1 e SAP2, pois a SAP3 é detectada em cepas de *C. albicans* quando SAP2 é expresso.<sup>4</sup> A SAP3 também precisa de condições ótimas de pH para sua expressão.<sup>5</sup> O cravo-da-índia que representa uma das principais fontes vegetais de compostos fenólicos como flavonoides, ácidos hidroxibenzóicos, ácidos hidroxicinâmicos e hidroxifenilpropenos tem sido estudado por suas várias propriedades farmacológicas.<sup>6-7</sup> Sendo eugenol o principal composto bioativo do cravo-da-índia<sup>7</sup>, encontrado em concentrações que variam de 9,4 a 14,7 mg por 100h de material vegetal fresco.<sup>6</sup> O método computacional de *docking* molecular consiste em um modelo teórico que auxilia na predição de interações proteína-ligante. O *docking* permite prever a melhor orientação de ligação de um composto no sítio ativo da proteína alvo. Além disso, *softwares* gráficos como o *Discovery Studio* são ferramentas complementares valiosas

para visualizar e analisar os resultados do *docking*. O *Discovery Studio* viabiliza a representação tridimensional da proteína e do ligante, possibilitando uma melhor compreensão das interações moleculares prevista nas simulações de *docking*. Por meio de cálculos, o programa gera imagens elucidativas dos modos de interação, proporcionando uma análise aprofundada das conformações das interações previstas. Dessa forma, a combinação de métodos computacionais de acoplamento molecular com interfaces gráficas que permitem a visualização molecular, potencializa o entendimento dos mecanismos de ação e das interações proteína-ligante. Isso contribui para aprimorar a utilização dessas ferramentas *in silico* na prospecção de novos compostos bioativos. Embora o *docking* molecular focaliza na capacidade de um composto se ligar a um alvo biológico, a ligação ao alvo não garante que a molécula será um fármaco viável. É crucial também conhecer como o composto é absorvido, distribuído, metabolizado e excretado pelo organismo - suas propriedades ADME (Absorção, Distribuição, Metabolismo e Excreção). Mesmo com alta afinidade *in vitro*, problemas ADME podem inviabilizar seu uso *in vivo*. A biodisponibilidade do composto para alcançar e exercer seu efeito depende de absorção, permeabilidade em membranas, ligação a proteínas e metabolização. A excreção influencia suas concentrações e tempo de ação. Analisar auxilia na priorização dos compostos mais promissores do *docking*, permite estratégias para otimização se necessário, e fornece uma perspectiva ampla do potencial como fármaco. Softwares de predição de propriedades ADME são ferramentas complementares valiosas. Portanto, combinar *docking* molecular com estudos ADME é essencial para reduzir riscos de insucesso e obter uma avaliação abrangente da viabilidade de compostos como candidatos a fármacos antes de se partir para testes experimentais.<sup>8</sup> O objetivo principal do presente trabalho é analisar as interações entre compostos químicos e farmacêuticos presentes no cravo-da-índia (*Syzygium aromaticum*), SAP3 e *Cândida albicans*. Com o objetivo específico pretende-se identificar dentre os principais componentes os que apresentem o melhor desempenho com os pontos de contato com aminoácidos, energia de afinidade e coeficiente de ligação presentes

comparando estes resultados com os de um fármaco comercial amplamente utilizado contra a *Cândida albicans* (fluconazol) e com a pespstatina A, o inibidor cocristalizado na SAP3<sup>5</sup>. Por fim, analisar a relação entre eles e estudar as propriedades ADME dos produtos naturais.

## Materiais e Métodos

Os ligantes analisados (tabela 1) foram obtidos através da plataforma *Pubchem*, sendo uma plataforma de livre acesso da *National Center for Biotechnology Information* que fornece acesso a informações biomédicas e genômicas gratuitamente.<sup>8</sup> Já a proteína foi adquirida por meio da plataforma da *RCSB Protein Data Bank (RCSB PDB)* que também é gratuita.<sup>9</sup>

**Tabela 1.** Eficiência de Ligação (EL) e energia de afinidade (kcal/mol) com a SAP3 e o número de átomos não hidrogênio (NAH) para os ligantes estudados.

Nº	Ligante	Kcal/mol	Fórmula	N.A.H.	E.L
1	Fluconazol	-6,6	C13H12F2N6O	22	0,30
2	Eugenol	-4,9	C10H12O2	12	0,41
3	β-cariofileno	-6,4	C15H24	15	0,43
4	Vanilina	-5,3	C8H8O3	11	0,48
5	Ácido cratêgólico (ácido maslínico)	-7,5	C30H48O	31	0,24
6	Kaempferol	-7,1	C15H10O	16	0,44
7	Ramnetina	-7,4	C16H12O7	23	0,32
8	Eugenitina	-6,1	C12H12O4	16	0,38
9	Eugenina	-6,3	C11H10O	12	0,53
10	Ácido elágico	-7,8	C14H6O8	22	0,35
11	Ácido gálico	-5,9	C7H6O5	12	0,49
12	Biflorina	-7,0	C16H18O9	25	0,28
13	Campesterol	-6,8	C28H48O	29	0,23
14	Estigmasterol	-7,3	C29H48O	30	0,24
15	Ácido oleanólico	-7,7	C30H48O3	33	0,23
16	Carvacrol	-6,6	C10H14O	11	0,60
17	Pepstatina A	-6,6	C34H63N5O9	48	0,14

Neste estudo, foram empregados recursos computacionais avançados que facilitaram a condução da pesquisa. Um dos principais softwares utilizados foi o *AutoDock Vina 1.1.2*,<sup>10</sup> uma ferramenta de código aberto especializada em procedimentos de *docking* molecular. Esse *software* permitiu a simular interações entre as moléculas alvo e as moléculas de ligantes, fundamentais para a análise em questão. O aplicativo *BIOVIA Discovery Studio Visualizer v21.1.0.20298* foi empregado para visualização.<sup>11</sup> Após a análise nos programas foi verificada a Eficiência de Ligação (EL) para cada ligante por meio da fórmula da Equação 1.

$$EL = \frac{\Delta G}{n} \quad (1)$$

Em que: EL é Eficiência de Ligação;  $\Delta G$  é diferença de energia de ligação entre o composto e o receptor e,  $n$  é o número de átomos não hidrogênio (NAH).

Com isso, para um composto ser minimamente promissor, ele deve possuir Eficiência de Ligação (EL) entre 0,26 e 0,29 kcal/mol/átomo, enquanto para ser considerado promissor essa eficiência deve ser  $\geq 0,30$  kcal/mol/átomo, sendo que quanto mais próximo 1 ou maior, a EL indica uma ligação de ligante quase ideal.<sup>12</sup>

## Resultados e Discussão

A partir da análise da proteína 2H6S (SAP3) de *Candida albicans* e os ligantes presentes no cravo-da-índia, que contém vários componentes químicos, observou-se que há interações entre a SAP3 e os compostos derivados do cravo-da-índia (ver Tabela 1). Entre os ligantes indicados como promissores, estão o carvacrol (0,60), eugenina (0,53) e ácido gálico (0,49), uma vez que estes apresentaram maior EL, já entre os indicados como menos promissores estão campesterol (0,23) e o ácido oleanólico (0,23) conforme mostrado na Tabela 1. Embora o critério de EL seja relevante não deve ser o único para excluir um ligante, e.g., a Pepstatina A que é um inibidor natural da SAP3 apresentou o valor de 0,14.

Na tabela 2 são listadas as energias de afinidade e as interações entre os ligantes e a proteína, onde os compostos que apresentam maior tendência de serem negativos apresentam uma maior rede de interação e afinidade entre

os componentes estudados. Assim sendo, observa-se que as interações de *Van de Waals* diferem das interações de ligação de hidrogênio, isso distingue quais ligantes são promissores diante as análises realizadas na pesquisa.

**Tabela 2.** Energia de afinidade e interação entre os ligantes e proteína, SP3 de *C. albicans*

N.º	Nome do Composto	Energia de afinidade (Kcal/mol)	Interações de Van de Waals	N.º de Ligações de Hidrogênio	Interação de ligação de hidrogênio
1	Fluconazol	-6,6	TYR128, GLY127, ASP37	3	SER36, LYS129, LEU194
2	Eugenol	-4,9	TYR128, ASP37	2	THR139, LYS129
3	$\beta$ -cariofileno	-6,4	THR243, TYR244, ASP245, LEU253	0	0
4	Vanilina	-5,3	THR222, GLN11, ASN9, TYR14	3	GLN163, ARG162, ARG312
5	Ácido cratególico (ácido maslínico)	-7,5	TYR244, ASP245, LEU283, LEU253, PHE251	1	THR243
6	Kaempferol	-7,1	GLY135, ASP37, SER78, LEU76, TYR137	1	LYS129
7	Ramnetina	-7,4	GLY135, LEU76, TYR137, ASP37, SER78	2	LYS129, ASN136
8	Eugenitina	-6,1	GLN11, TYR14	2	ASN9, ARG312
9	Eugenina	-6,3	ARG312, THR222, TYR14	3	GLN11, ASN9, ARG162
10	Ácido elágico	-7,8	GLU193	5	GLU83, LYS129, SER36, TYS128, ASN192
11	Ácido gálico	-5,9	ASN309, LEU297, GLN11	4	ARG312, ARG162, TYR14, ASN9
12	Biflorina	-7	TYR128, LYS129	4	GLU83, SER81, SER36, ASP37
13	Campesterol	-6,8	VAL330, SER313, GLU278, ARG162	1	GLN163
14	Estigmasterol	-7,3	LEU297, LEU296, TYR225, TYR252, GLY299	0	0
15	Ácido oleanólico	-7,7	ASN323, ASN136, ASP321, VAL142, LYS129, TYR128	3	LEU320, TYR137, ASP138
16	Carvacrol	-6,6	ASP32, GLY220, SER13, VAL12	2	ASP86, THR88
17	Pepstatina A	-6,6	ASP37, LYS129, TYR128, SER35, GLU193, LEU196, GLY127	2	GLU132, SER36

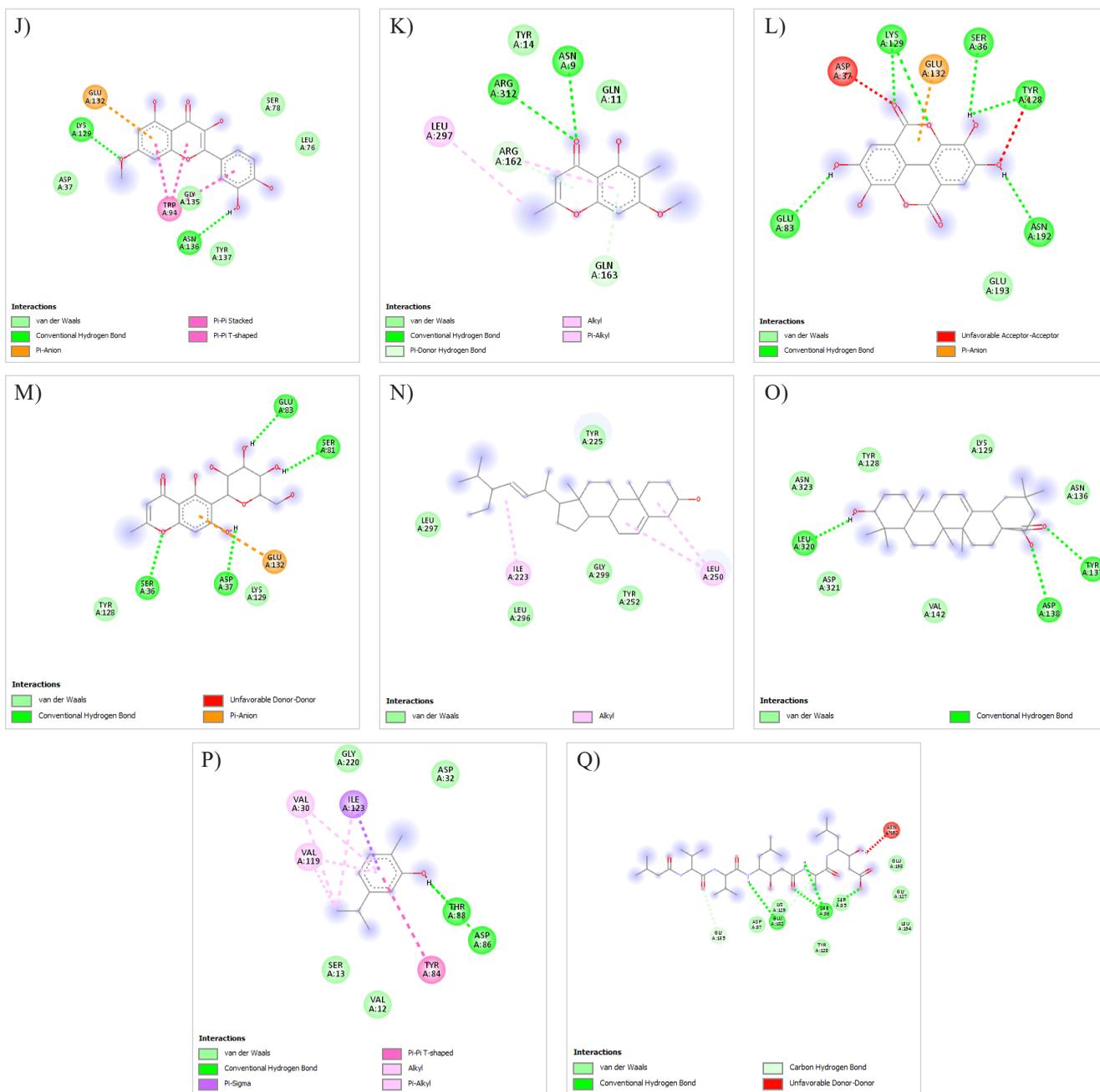
Os critérios estabelecidos para selecionar os ligantes mais promissores, foram, os pontos de contato com aminoácidos, a energia de interação (kcal/mol) e a EL, onde o critério mais importante foi o número de pontos de contato.

A análise da interação dos ligantes com o sítio ativo da enzima SAP3 de *C. albicans* revela que esta enzima possui diversas cavidades de ligação ao substrato, denominados S1, S2, S3 e S4<sup>5</sup>. O sítio S1 consiste nos resíduos de aminoácidos Val30, Tyr84, Asp86, Thr88, Val119 e Ile123<sup>5</sup>. Já o sítio S2 compreende os resíduos Gly85, Asp86, Thr221, Tyr225, Ser301, Tyr303 e Ile305<sup>5</sup>. O sítio S3 contém os resíduos Val12, Ser13, Asp86, Thr88, Ser188, Asp120 e Gly220, enquanto o sítio S4 consiste nos resíduos Val12, Thr222, Ile223, Tyr225, Gln295, Leu297 e Gly299.<sup>5</sup> Os resíduos catalíticos Asp32 e Asp218 estão localizados entre estes sítios.<sup>5</sup> A análise dos resultados da tabela 2 permite tecer algumas considerações interessantes sobre as interações moleculares dos diversos ligantes estudados com o sítio catalítico da enzima SAP3. Pode-se observar que o fármaco fluconazol, amplamente utilizado no tratamento de infecções fúngicas, apresentou uma afinidade moderada, com uma energia de ligação de -6,6 kcal/mol. Esta ligação envolve a formação de 3 ligações de hidrogênio com resíduos de aminoácidos importantes do sítio ativo, como Ser36, Lys129 e Leu194. Já a pepstatina A, um inibidor natural de SAP3, mostrou uma energia de ligação similar ao fluconazol. No entanto, este inibidor natural forma apenas 2 interações de hidrogênio, com Glu132 e Ser36, sugerindo que mecanismos adicionais podem contribuir para sua afinidade. Dentre os compostos naturais avaliados, o ácido elágico se destaca por apresentar a maior energia de interação (-7,8 kcal/mol), hidrogênio com Glu83, Lys129, Ser36, Tyr128 e Asn192, localizados nos sítios S1 e S2. Já o estigmasterol demonstra boa afinidade apesar de não formar ligações de hidrogênio, provavelmente devido a interações hidrofóbicas com resíduos dos sítios S3 e S4, como Leu297, Tyr225 e Gly299. Outros compostos fenólicos, como o kaempferol, a ramnetina, o ácido gálico e a biflorina, também demonstraram alta afinidade, com valores de energia de ligação entre -7,0 e -7,4 kcal/mol.

Estes resultados sugerem que as interações polares, como ligações de hidrogênio, são importantes determinantes da ligação desses compostos ao sítio catalítico. Por outro lado, campesterol e estigmasterol e o triterpeno ácido oleanólico apresentaram adequada afinidade apesar do pequeno número de ligações de hidrogênio formadas, indicando que as interações hidrofóbicas com os resíduos apolares do sítio ativo também desempenham um papel relevante na ligação desses compostos. No entanto, a presença de grupos hidroxila (OH) nas moléculas dos compostos fenólicos parece favorecer a formação de ligações de hidrogênio com aminoácidos polares do sítio ativo. Além disso, a localização espacial desses grupos OH também influencia quantas ligações de hidrogênio podem ser estabelecidas simultaneamente com a enzima. De fato, as ligações de hidrogênio representam um aspecto fundamental da ligação dos compostos fenólicos à SAP3 e devem ser levadas em conta no design de novos inibidores desta enzima.<sup>5</sup> A otimização da quantidade e disposição dos grupos doadores e aceitadores de hidrogênio pode resultar em candidatos a fármaco com maior afinidade e seletividade pela enzima alvo.

Com base na análise das interações dos diversos compostos naturais estudados com o sítio ativo da enzima SAP3 de *C. albicans*, os ligantes mais promissores como potenciais inibidores desta enzima parecem ser: Ácido elágico: apresentou a maior energia de ligação (-7,8 kcal/mol) e o maior número de interações de hidrogênio (5 no total), interagindo fortemente com resíduos nos sítios S1 e S2; Biflorina: também apresentou uma alta afinidade de ligação (-7,0 kcal/mol) e 4 ligação de hidrogênio com resíduos catalíticos como Glu83 e Asp37; Ramnetina: mostrou uma energia de ligação de -7,4 kcal/mol e 2 interações de hidrogênio importantes com Lys129 e Asn136; Ácido gálico: apesar de uma energia de ligação menor (-5,9 kcal/mol), forma 4 ligações de hidrogênio com resíduos nos sítios ativos. Portanto, estes compostos fenólicos parecem ter maior potencial como inibidores da SAP3 baseado em suas químicas ou servir de base para o desenvolvimento de novos compostos ainda mais potentes e seletivos contra este importante alvo terapêutico. A figura X as interações dos complexos entre os ligantes e a SAP3.





**Figura 1.** Representação dos complexos formados entre a proteína SAP3 de *C. albicans* e os compostos testados. A) fluconazol; B) Eugenina; C) Ácido gálico; D) Campesterol; E) Eugenol; F)  $\beta$ -cariofileno; G) Vanilina; H) Ácido cratególico (ácido maslínico); I) Kaempferol; J) Ramnetina; K) Eugenitina; L) Ácido elágico; M) Biflorina; N) Estigmasterol; O) Ácido oleanólico; P) Carvacrol; Q) Pepstatina A. – Parte 2

Os resultados da análise de propriedades ADME dos compostos do cravo-da-índia (tabela 3) apresentam

informações importantes sobre o perfil farmacocinético desses ligantes.

**Tabela 3.** Propriedades ADME dos ligantes da proteína SP3 de *C. albicans*.

Molécula	Consensu Log P	Classe ESOL	Classe Ali	Classe Silicos-IT	Absorção GI	Permeabilidade da BHE	log Kp (cm/s)	Violações da regra de Lipinski	Bio-disponibilidade	Acessibilidade sintética
Biflorina	-0,62	Muito solúvel	Solúvel	Solúvel	Baixo	Não	-8,96	1	0,55	4,61
Campesterol	6,90	Pouco solúvel	Pouco solúvel	Moderadamente solúvel	Baixo	Não	-2,50	1	0,55	6,17
Carvacrol	2,82	Solúvel	Solúvel	Solúvel	Alto	Sim	-4,74	0	0,55	1,00
Ácido cratégico (ácido maslínico)	5,24	Pouco solúvel	Pouco solúvel	Moderadamente solúvel	Alto	Não	-4,56	1	0,56	6,22
Ácido elágico	1,00	Solúvel	Solúvel	Solúvel	Alto	Não	-7,36	0	0,55	3,17
Eugenina	1,89	Solúvel	Solúvel	Solúvel	Alto	Sim	-5,73	0	0,55	2,62
Eugenitina	2,12	Solúvel	Solúvel	Solúvel	Alto	Sim	-5,90	0	0,55	2,72
Eugenol	2,25	Solúvel	Solúvel	Solúvel	Alto	Sim	-5,69	0	0,55	1,58
Fluconazol	0,88	Solúvel	Muito solúvel	Solúvel	Alto	Não	-7,92	0	0,55	2,45
Ácido gálico	0,21	Muito solúvel	Solúvel	Solúvel	Alto	Não	-6,84	0	0,56	1,22
Kaempferol	1,58	Solúvel	Solúvel	Solúvel	Alto	Não	-6,70	0	0,55	3,14
Ácido oleanólico	6,06	Pouco solúvel	Pouco solúvel	Pouco solúvel	Baixo	Não	-3,77	1	0,85	6,08
Pepstatina A*	2,46	Moderadamente solúvel	Pouco solúvel	Moderadamente solúvel	Baixo	Não	-8,36	3	0,11	6,65
Ramnetina	1,63	Solúvel	Moderadamente solúvel	Solúvel	Alto	Não	-6,90	0	0,55	3,30
Estigmasterol	6,97	Pouco solúvel	Pouco solúvel	Moderadamente solúvel	Baixo	Não	-2,74	1	0,55	6,21
Vanilina	1,20	Muito solúvel	Muito solúvel	Solúvel	Alto	Sim	-6,37	0	0,55	1,15
$\beta$ -Cariofileno	4,24	Solúvel	Moderadamente solúvel	Solúvel	Baixo	Não	-4,44	1	0,55	4,51

Alguns compostos como carvacrol, eugenol e vanilina apresentam boa absorção gastrointestinal prevista, capacidade de atravessar a barreira hematoencefálica, ausência de violações às regras de Lipinski e alta biodisponibilidade oral. Isso indica um perfil promissor como futuros fármacos. Já substâncias como kaempferol, ácido oleanólico e estigmasterol são pouco solúveis, com baixa absorção GI e incapacidade de permear a barreira hematoencefálica, o que pode limitar sua biodisponibilidade. O ácido cratególico e o  $\beta$ -cariofileno, apesar da solubilidade moderada, também apresentam baixa absorção prevista. Embora, em termos de EL, os compostos que apresentaram melhor resultados tenham sido carvacrol (0,60), eugenina (0,53) e ácido gálico (0,49), a pepstatina A apresentou outros dados como os pontos de interação superior, aos compostos testados. Uma possível explicação para o comportamento da Pepstatina A é devido ao tamanho estrutural, permitindo a molécula interagir com diferentes aminoácidos da proteína SP3.

## Conclusão

Os resultados obtidos ao longo deste estudo permitiram identificar quais compostos do cravo-da-índia apresentam maior potencial para interagir e inibir a proteína SAP3 de *Candida albicans*. Dentre os diversos compostos bioativos presentes no cravo-da-índia analisados neste estudo, o ácido elágico despontou como um potencial inibidor da enzima SAP3 de *C. albicans*. As simulações computacionais de *docking* molecular indicaram uma elevada afinidade deste composto natural pelo sítio catalítico da enzima alvo. O ácido elágico estabeleceu a maior energia de interação dentre todos os ligantes avaliados, com valor de -7,8 kcal/mol. Além disso, foram identificadas cinco interações por ligações de hidrogênio envolvendo resíduos de aminoácidos cruciais para a atividade enzimática nos sítios S1 e S2.<sup>5</sup> A análise das

propriedades ADME também revelou aspectos favoráveis do ácido elágico como possível fármaco. O composto demonstrou ser altamente solúvel, com alta taxa de absorção gastrointestinal prevista. Também é capaz de atravessar a barreira hematoencefálica e não viola as regras de Lipinski, indicando adequado perfil farmacocinético. Sua estrutura relativamente simples viabiliza a síntese de análogos para otimização da atividade inibitória.

Portanto, o conjunto de resultados *in silico* obtidos neste estudo apontam o ácido elágico como um promissor inibidor natural da SAP3 de *C. albicans*. Seus efeitos inibitórios precisam ser validados experimentalmente, mas este composto do cravo-da-índia parece um excelente ponto de partida para o desenvolvimento de novas terapias antifúngicas para infecções por esta levedura, incluindo casos resistentes ao fluconazol.

## Referência

1. HOYER, L. L.; TRENDS Microbiol. **2001**, 9, 176.
2. POWDERLY, W. G.; MAYER, K. H.; PERFECT, J. R.; AIDS Res Hum Retroviruses. **1999**, 15, 1405.
3. NAGLIK, J.R.; CHALLACOMBE, S. J.; HUBE, B.; Microbiol. Mol. Biol. Rev. **2003**, 67, 400.
4. NAGLIK, J. R.; CHALLACOMBE, S. J.; HUBE, B.; Microbiol Mol Biol Rev. **2003**, 67, 400.
5. BORELLI, C.; RUGE, E.; SCHALLER, M.; MONOD, M.; KORTING, H. C.; HUBER, R.; MASKOS, K.; Proteins. **2007**, 68, 738.
6. CORTÉS-ROJAS D. F.; de Souza C. R.; OLIVEIRA, W. P.; ASIAN PAC. J. Trop. Biomed. **2014**, 4, 90.
7. BATIHA, G. E.; ALKAZMI, L. M.; WASEF, L. G.; BESHBIHY, A. M.; NADWA, E. H.; RASHWAN, E. K.; Biomolecules, **2020**, 10, 202.
8. YAMASHITA, F.; HASHIDA, M.; Adv. Drug Deliv. Rev. **2004**, 56, 369.
9. Data, Protein. RCSB PDB: Homepage. Rcsb.org. Disponível em: <https://www.rcsb.org/>. Acesso em: 8 jul. **2023**.
10. EBERHARDT, J., Santos-Martins, D., Tillack, A.F., Forli, S. (2021). AutoDock Vina 1.2.0: New Docking Methods, Expanded Force Field, and Python Bindings. Journal of Chemical Information and Modeling.

11. BIOVIA; Dassault Systèmes. Discovery Studio Visualizer, v21.1.0.20298; Dassault Systèmes: San Diego, CA, USA, 2021.
12. ABAD-ZAPATERO, C.; Expert Opin. Drug Discovery. 2007, 2, 469.

---

**Verônica M. Ferreira<sup>1</sup>, Lorrany  
K. C. Queiroz<sup>1</sup>, Gustavo S.  
Prado<sup>3</sup>, Gunar V. S. Mota<sup>2</sup> &  
Fábio L. P. Costa<sup>1\*</sup>**

<sup>1</sup>Universidade Federal de Jataí (UFJ)

<sup>2</sup>Universidade Federal do Pará (UFPA)

\*E-mail: flpcosta@ufj.edu.br

# Resíduos de Mineração como Adsorvente “Eco-Friendly” para Remoção de Íons Manganês: Cinética e Estudos de Equilíbrio

*Mining Waste as an Adsorbent "Eco-Friendly" for Ion Removal Manganese: Kinetics and Equilibrium Studies*

Marcos V. A. Mendes & Vanessa N. Alves

Este trabalho tem como objetivo avaliar a cinética e o equilíbrio de adsorção de materiais provenientes de resíduos de mineração frente a íons manganês. Os experimentos de cinética foram conduzidos variando-se o tempo de contato entre o adsorvente e o adsorvato, enquanto os experimentos termodinâmicos variaram a concentração do adsorvato em solução. O modelo cinético teórico de pseudo-primeira ordem foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais do rejeito de flotação e da lama, e o de pseudo-segunda ordem para o rejeito magnético. O modelo de isoterma de Langmuir apresentou excelente ajuste para todos os materiais.

**Palavras-chave:** *cinética; isotermas; resíduos de mineração.*

This work aims to evaluate the kinetics and equilibrium of adsorption of materials from mining waste against manganese ions. The kinetics experiments were conducted by varying the contact time between the adsorbent and the adsorbate, while the thermodynamic experiments varied the concentration of the adsorbate in solution. The pseudo-first order theoretical kinetic model was the one that best fitted the experimental data for the flotation tailings and the slurry, and the pseudo-second order for the magnetic tailings. The Langmuir isotherm model showed an excellent fit for all the materials.

**Keywords:** *kinetics; isotherms; mining residues.*

## Introdução

A adsorção é um fenômeno fundamental em diversos processos nas mais variadas áreas da ciência e da engenharia, contemplando desde a purificação de água até a catálise química. Consiste basicamente na adesão de moléculas ou partículas de uma substância (adsorvato), dispersas em fluidos líquidos ou gasosos (adsortivo) a uma superfície sólida (adsorvente).<sup>1,2</sup>

A cinética de adsorção permite descrever como a taxa de adsorção varia com o tempo e como as moléculas ou partículas interagem com a superfície do material adsorvente.<sup>3</sup> Logo, compreender a cinética do processo de adsorção é fundamental, permitindo otimizar e desenvolver estratégias mais eficazes para o controle de processos que envolvem fenômenos de adsorção, sejam eles em escala laboratorial ou industrial.

Os dados experimentais observados nos ensaios para avaliação da cinética do processo de adsorção geralmente são modelados por modelos matemáticos que melhor se ajustam aos pontos experimentais, sendo os modelos de Pseudo-primeira Ordem, Pseudo-segunda Ordem, Weber e Morris, e Elovich os mais comuns. Estes irão fornecer parâmetros fundamentais para o entendimento dos mecanismos de adsorção.<sup>1,2,4</sup>

As isothermas de adsorção também são cruciais para análise de processos de adsorção, principalmente devido ao fato de descreverem a relação entre a quantidade de adsorvato retido na superfície do adsorvente e a concentração de adsorvato na solução aquosa (fase líquida ou gasosa) quando o sistema se encontra em equilíbrio.<sup>1</sup>

São ferramentas poderosas na caracterização e compreensão dos processos de adsorção, permitindo obter insights valiosos sobre a afinidade entre o adsorvato e a superfície do material adsorvente, bem como os mecanismos subjacentes a esse processo. Ao dominar as nuances das isothermas de adsorção, pode-se projetar sistemas mais eficazes, com redução de custos operacionais.

Do mesmo modo que nos ensaios de cinética de adsorção, os dados experimentais obtidos nos experimentos para definição das isothermas de adsorção também são

modelados por modelos matemáticos, sendo os mais comuns os modelos de Langmuir, Freundlich e Sips.<sup>5-7</sup>

Portanto, diante do exposto, avaliar o potencial de adsorção de materiais passa pela análise cinética e obtenção de isothermas de adsorção do fenômeno, permitindo descrever os mecanismos que regem a adsorção, sejam eles físicos ou químicos.

Neste contexto, surge o objetivo deste trabalho, que consiste na avaliação do comportamento cinético e isothermas dos processos de adsorção de adsorventes provenientes de resíduos de mineração frente a íons manganês. Busca-se entender os mecanismos que regem a adsorção de íons manganês na superfície dos materiais, permitindo avaliar o potencial adsorvente de resíduos de mineração que, até então, são descartados como rejeitos em barragens.

## Metodologia

Neste estudo foram avaliados três materiais provenientes de resíduos de mineração: rejeito magnético, rejeito de flotação e lama. Todos foram previamente secos em estufa a  $100 \pm 5$  °C durante 24 horas. O metal avaliado como adsorvato foi o íon manganês ( $Mn^{2+}$ ) e as soluções preparadas para realização dos ensaios de cinética e equilíbrio de adsorção utilizaram uma solução padrão da marca Dinâmica com concentração de manganês de  $1.000$  g  $L^{-1}$ .

Os experimentos de cinética de adsorção foram realizados em pH 9, este parâmetro foi escolhido com base em resultados anteriores. Os ensaios foram realizados em triplicata e a temperatura ambiente. O primeiro passo consistiu na preparação de soluções contendo íons manganês na concentração de  $2$  mg  $L^{-1}$ . Posteriormente,  $10$  mL desta solução foram adicionados a um frasco contendo  $30$  mg do adsorvente e o conjunto agitado em uma mesa agitadora com rotação de  $200$  rpm. Foram avaliados tempos de agitação de  $1$ ,  $5$ ,  $10$ ,  $15$ ,  $20$ ,  $30$ ,  $40$  e  $60$  minutos, sendo no final a solução filtrada e o sobrenadante destinado a análise química por espectrometria de absorção atômica com atomização por chama.

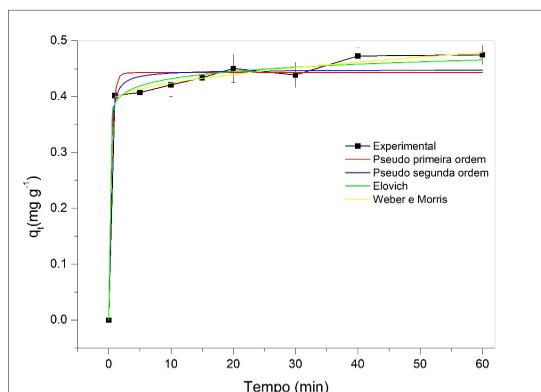
Os ensaios visando avaliar o equilíbrio do sistema e obter as isothermas de adsorção foram realizados em pH 8,

em triplicata e a temperatura ambiente. Foram preparadas soluções contendo o íon manganês nas concentrações 0,25, 0,5, 1, 2, 3, 5, 10, 20, 30 e 50 mg L<sup>-1</sup>. Na sequência, uma fração do adsorvente foi adicionado a 10 mL da solução preparada. A massa de rejeito magnético utilizada correspondeu a 30 mg, e de rejeito de flotação e lama a 15 mg em cada ensaio. A solução foi colocada em agitação em uma mesa agitadora com rotação de 200 rpm durante 20 minutos para o rejeito magnético e rejeito de flotação, e 5 minutos para a lama, todos os tempos definidos previamente através dos ensaios de cinética de adsorção. Posteriormente, a solução foi filtrada e o sobrenadante destinado a análise por espectrometria de absorção atômica com atomização por chama.

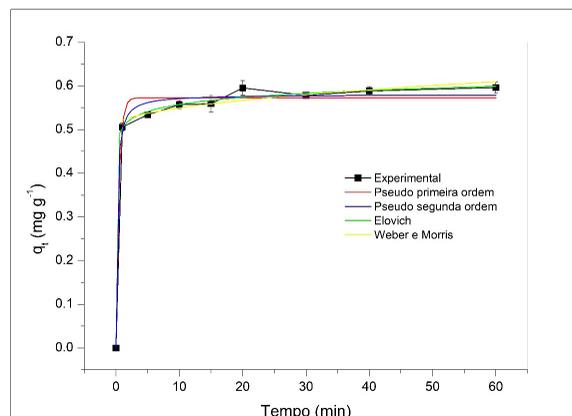
A análise de espectrometria de absorção atômica com atomização por chama foi realizada em um espectrômetro da marca Perkin Elmer, modelo AAnalyst 400, com chama proveniente da mistura de gás acetileno (combustível - vazão de 2,5 L min<sup>-1</sup>) e ar comprimido (comburente - vazão de 10 L min<sup>-1</sup>). A detecção do manganês (Mn) foi realizada com auxílio de uma lâmpada multielementos (Co – Cu – Fe – Mn – Mo) no comprimento de onda 279,48 nm.

## Resultados e Discussão

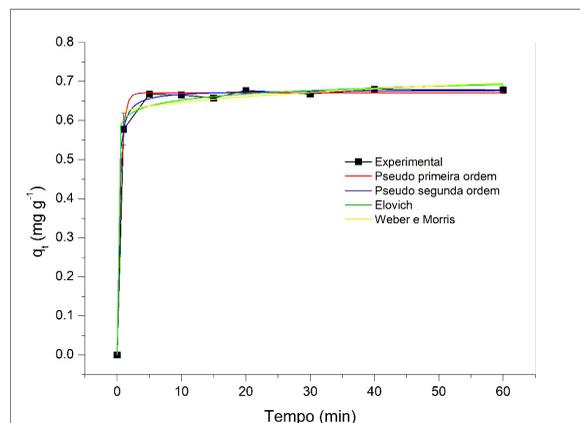
Os resultados dos experimentos de cinética de adsorção podem ser visualizados nas Figuras 1, 2 e 3.



**Figura 1.** Resultados experimentais da cinética de adsorção do rejeito magnético ajustados por modelos teóricos não lineares. Onde  $q_t$  é a quantidade adsorvida por grama de adsorvente no tempo  $t$ .



**Figura 2** Resultados experimentais da cinética de adsorção do rejeito de flotação ajustados por modelos teóricos não lineares. Onde  $q_t$  é a quantidade adsorvida por grama de adsorvente no tempo  $t$ .



**Figura 3.** Resultados experimentais da cinética de adsorção da lama ajustados por modelos teóricos não lineares. Onde  $q_t$  é a quantidade adsorvida por grama de adsorvente no tempo  $t$ .

Eles foram ajustados por modelos teóricos não lineares de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, Weber e Morris e Elovich.<sup>1,4,8</sup>

Para todos os materiais analisados como adsorventes nos ensaios de cinética de adsorção, os modelos teóricos conseguiram bons ajustes aos dados experimentais. Tal fato fica evidenciado na Tabela 1 por meio dos parâmetros cinéticos fornecidos pelos modelos ajustados.

O ajuste dos modelos teóricos em relação aos resultados experimentais foi avaliado em função do coeficiente de determinação ( $R^2$ )<sup>9</sup> e do valor de qui-quadrado ( $X^2$ ).

**Tabela 1.** Parâmetros obtidos com os ajustes por modelos teóricos para os experimentos de cinética de adsorção.

Modelos teóricos	Parâmetro	Rejeito magnético	Rejeito de flotação	Lama
Pseudo primeira ordem	$q_e$ (mg g <sup>-1</sup> )	0.44294 ± 0.00881	0.57258 ± 0.00817	0.67081 ± 0.00283
	$K_1$ (min <sup>-1</sup> )	2.38876 ± 0.60982	2.1479 ± 0.34272	1.97545 ± 0.08495
	$R^2$	0.97528	0.98713	0.99887
	$X^2$	5.428E-4	4.66946E-4	5.59034E-5
Pseudo segunda ordem	$q_e$ (mg g <sup>-1</sup> )	0.44861 ± 0.00869	0.58036 ± 0.00726	0.67852 ± 0.00315
	$K_2$ (g mg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	15.79698 ± 7.66334	10.3717 ± 2.87088	8.63553 ± 0.86963
	$R^2$	0.9807	0.99192	0.99888
	$X^2$	4.23799E-4	2.93061E-4	5.50811E-5
Elovich	$\alpha$ (mg g <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	1.82227E7 ± 7.40229E7	5.6527E7 ± 1.5361E8	1.3511E10 ± 8.6369E10
	$\beta$ (mg g <sup>-1</sup> )	53.19524 ± 9.70174	42.9069 ± 5.02874	45.11052 ± 10.05039
	$R^2$	0.99361	0.99754	0.99409
	$X^2$	1.40337E-4	8.90789E-5	2.91219E-4
Weber e Morris	$K_d$ (mg g <sup>-1</sup> min <sup>-0.5</sup> )	0.01185 ± 0.00152	0.01313 ± 0.00253	0.01078 ± 0.00443
	$C$ (mg g <sup>-1</sup> )	0.38708 ± 0.00722	0.50795 ± 0.01205	0.61296 ± 0.02108
	$R^2$	0.89539	0.78683	0.4127
	$X^2$	7.83646E-5	2.18452E-4	6.68199E-4

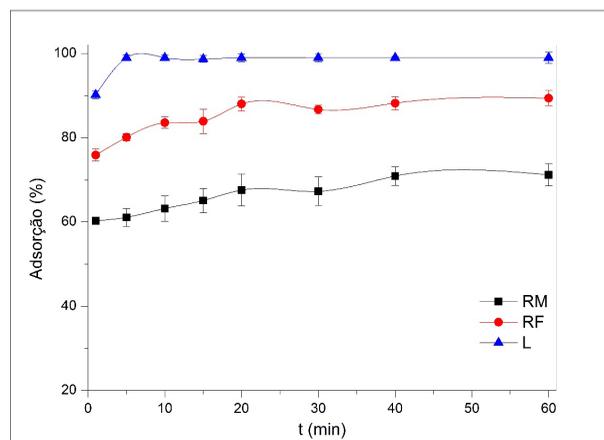
Neste contexto, o modelo de Elovich apresentou excelente ajuste para o rejeito magnético, rejeito de flotação e lama. Entretanto, os valores obtidos para os parâmetros  $\alpha$  e  $\beta$  foram extremamente altos e não condizem com a realidade. Apesar do modelo ser aplicado com excelência na adsorção em solução aquosa para diferentes espécies químicas, ele foi originalmente idealizado para avaliação dos processos cinéticos envolvidos na adsorção de gases a superfície de materiais sólidos,<sup>1</sup> o que provavelmente impactou o ajuste e, conseqüentemente, culminou em

valores superestimados para os parâmetros da equação. Portanto, o ajuste utilizando o modelo de Elovich será desconsiderado neste estudo.

Deste modo, o modelo de pseudo-segunda ordem apresentou o melhor ajuste para todos os materiais analisados. Portanto, sugere-se que os processos de adsorção podem ser pautados pelo fato de que os átomos da superfície do adsorvato e adsorvente trocam e/ou partilham elétrons,<sup>8</sup> sendo dependente de interações físico-químicas, e caracterizando-se como um processo de quimissorção.<sup>10,11</sup>

É válido ressaltar que também foi possível obter um ajuste interessante com o modelo de pseudo-primeira ordem, o qual pode ser utilizado para descrever os mecanismos de adsorção do material baseado em processos de fisissorção.

Os resultados obtidos nos ensaios de cinética de adsorção também permitiram avaliar o tempo ideal de adsorção, período no qual o sistema entra em equilíbrio (Figura 4), possibilitando definir o tempo adequado que otimiza os ensaios para obtenção das isotermas de adsorção.

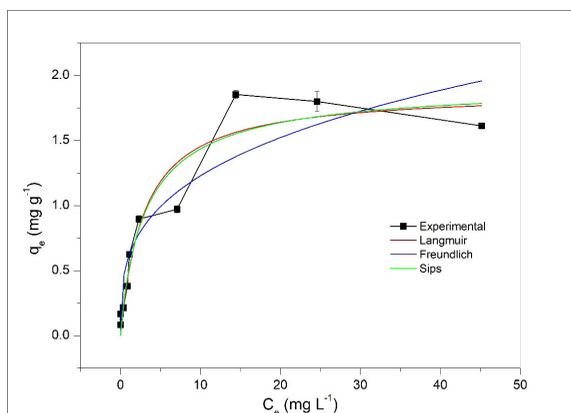


**Figura 4.** Percentual de adsorção de Mn pelos materiais adsorventes conforme variação no tempo de contato com o adsorvato. Onde RM = Rejeito magnético, RF = Rejeito de flotação e L = Lama.

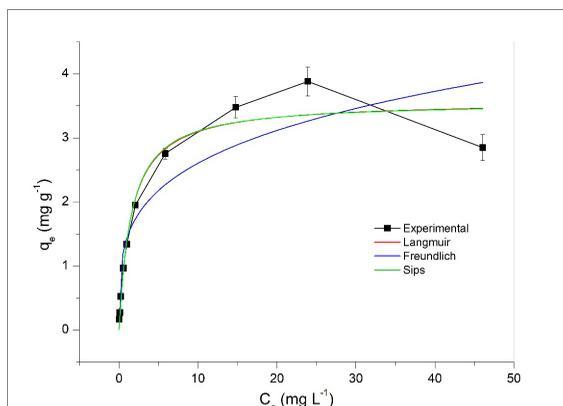
É possível definir com base nos resultados experimentais apresentados no gráfico da Figura 4 que a lama atinge o equilíbrio de adsorção em aproximadamente 5 minutos de contato entre adsorvato e adsorvente em

solução. Durante o processo de rejeição magnética e de flotação, o equilíbrio é geralmente alcançado em cerca de 20 minutos. Fica nítido também o melhor desempenho da lama em relação aos demais materiais analisados, fato comprovado pela alta capacidade de adsorção no equilíbrio apresentada na Tabela 1.

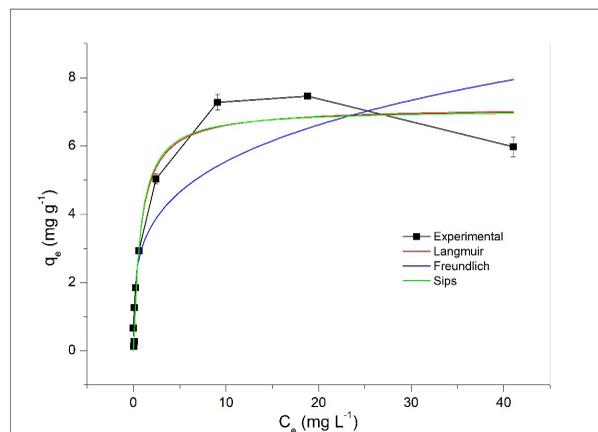
Os resultados experimentais dos ensaios para obtenção das isotermas de adsorção ajustados pelos modelos teóricos não lineares de *Langmuir*, *Freundlich* e *Sips* são apresentados nas Figura 5, 6 e 7.<sup>6,7</sup>



**Figura 5.** Termodinâmica de adsorção do rejeito magnético com resultados experimentais e ajuste por modelos teóricos de isotermas. Experimentos realizados em temperatura ambiente.



**Figura 6.** Termodinâmica de adsorção do rejeito de flotação com resultados experimentais e ajuste por modelos teóricos de isotermas. Experimentos realizados em temperatura ambiente.



**Figura 7.** Termodinâmica de adsorção da lama com resultados experimentais e ajuste por modelos teóricos de isotermas. Experimentos realizados em temperatura ambiente.

Os resultados experimentais para todos os materiais avaliados como adsorventes foram adequadamente ajustados pelos modelos teóricos utilizados, principalmente quando se considera os valores do coeficiente de determinação ( $R^2$ )<sup>9</sup> e do valor de qui-quadrado ( $X^2$ ) presentes na Tabela 2.

Entre os três modelos teóricos, o melhor ajuste para os materiais foi obtido com o modelo de *Langmuir*, permitindo sugerir que a superfície das partículas sólidas possuem um número definido de sítios de adsorção, onde cada um destes poderá adsorver somente uma molécula; ocorre a formação de uma monocamada na superfície, o que permite estabelecer a capacidade máxima de adsorção; não há interação entre as moléculas vizinhas; e todos os sítios das partículas sólidas são homogêneos e uniformes, com energia distribuída igualmente entre todos os sítios de adsorção.<sup>1</sup>

O modelo de *Langmuir* considera que as moléculas de Mn(II) podem “grudar” nos sítios ativos (ou livres) da superfície do adsorvente (rejeito magnético, rejeito de flotação e lama) por meio de processos de quimissorção, que caracteriza ligações químicas fortes provenientes de partilha de elétrons,<sup>12</sup> mas também pode ocorrer por processos de fisissorção, principalmente devido ao impacto das moléculas de Mn(II) com os sítios ativos da superfície do adsorvente e

adsorção por atração eletrostática, condicionada por ligações mais fracas do tipo *Van der Waalls*.<sup>1,13</sup>

Como os modelos cinéticos teóricos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem, que representam respectivamente processos fisissorção e quimissorção, permitem bons ajustes para ambos os materiais, com pequena diferença entre os valores de coeficiente de determinação ( $R^2$ ) e qui-quadrado ( $X^2$ ), e o modelo de *Langmuir* permite que as moléculas “grudem” nos sítios ativos do adsorvente por meio de processos físicos ou químicos, sugere-se que os mecanismos que condicionam as moléculas de Mn(II) a adsorção na superfície das partículas de rejeito magnético, rejeito de flotação e lama podem ser oriundos de fisissorção ou quimissorção.

**Tabela 2.** Parâmetros obtidos com os ajustes por modelos teóricos de isotermas de adsorção.

Modelos teóricos	Parâmetro	Rejeito magnético	Rejeito de flotação	Lama
Pseudo primeira ordem	$q_c$ (mg g <sup>-1</sup> )	0.44294 ± 0.00881	0.57258 ± 0.00817	0.67081 ± 0.00283
	$K_1$ (min <sup>-1</sup> )	2.38876 ± 0.60982	2.1479 ± 0.34272	1.97545 ± 0.08495
	$R^2$	0.97528	0.98713	0.99887
	$X^2$	5.428E-4	4.66946E-4	5.59034E-5
Pseudo segunda ordem	$q_c$ (mg g <sup>-1</sup> )	0.44861 ± 0.00869	0.58036 ± 0.00726	0.67852 ± 0.00315
	$K_2$ (g mg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	15.79698 ± 7.66334	10.3717 ± 2.87088	8.63553 ± 0.86963
	$R^2$	0.9807	0.99192	0.99888
	$X^2$	4.23799E-4	2.93061E-4	5.50811E-5
Elovich	$\alpha$ (mg g <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	1.82227E7 ± 7.40229E7	5.6527E7 ± 1.5361E8	1.3511E10 ± 8.6369E10
	$\beta$ (mg g <sup>-1</sup> )	53.19524 ± 9.70174	42.9069 ± 5.02874	45.11052 ± 10.05039
	$R^2$	0.99361	0.99754	0.99409
	$X^2$	1.40337E-4	8.90789E-5	2.91219E-4
Weber e Morris	$K_d$ (mg g <sup>-1</sup> min <sup>-0.5</sup> )	0.01185 ± 0.00152	0.01313 ± 0.00253	0.01078 ± 0.00443
	$C$ (mg g <sup>-1</sup> )	0.38708 ± 0.00722	0.50795 ± 0.01205	0.61296 ± 0.02108
	$R^2$	0.89539	0.78683	0.4127
	$X^2$	7.83646E-5	2.18452E-4	6.68199E-4

De fato, mecanismos diferentes podem estar relacionados ao fenômeno de adsorção, o que pode ser explicado possivelmente pela origem dos materiais avaliados como adsorventes. Os resíduos de mineração, mais especificamente os rejeitos do processamento mineral, são materiais sólidos extremamente heterogêneos, visto que envolvem processos de separação e concentração de rochas com uma ampla gama de minerais disponíveis, que dependem intimamente do local de obtenção.

Por fim, os resultados apresentados na Tabela 2 permitem concluir que a lama possui o melhor desempenho nos ensaios quando se considera a capacidade máxima de adsorção ( $q_{\text{máx}}$ ), seguido por rejeito de flotação e rejeito magnético, fato semelhante ao comportamento obtido nos experimentos de cinética de adsorção.

## Conclusões

Os resultados experimentais dos ensaios de cinética de adsorção permitiram sugerir que os materiais apresentam bons ajustes com o modelo teórico de pseudo-segunda ordem, sugerindo que os mecanismos de adsorção são rígidos por quimissorção, mesmo que o modelo de pseudo-primeira ordem também se ajuste satisfatoriamente aos dados experimentais.

Nos ensaios experimentais de termodinâmica com temperatura constante condicionada a temperatura ambiente, o modelo teórico de isotermas de *Langmuir* obteve excelente ajuste aos dados experimentais para ambos os materiais, conduzindo a possibilidades de adsorção das moléculas de Mn(II) (adsorvato) a superfície dos adsorventes tanto por ligações físicas (fracas) puramente eletrostáticas, como por ligações químicas fortes, com compartilhamento de elétrons, além de formar monocamadas na superfície do material adsorvente, mecanismos que regem a adsorção/dessorção entre adsorvato e adsorvente.

Por fim, nos experimentos cinéticos ou termodinâmicos a lama obteve o melhor desempenho entre os materiais, apresentando a maior capacidade máxima de remoção

( $q_{\text{máx}}$ ) e menor tempo para atingir o equilíbrio do sistema, seguida por rejeito de flotação e rejeito magnético.

É possível concluir que os materiais testados possuem potencial para atuação como adsorventes “*Eco-Friendly*” na medida que apresentaram bom comportamento nos ensaios de cinética e equilíbrio de adsorção, com altas capacidades de remoção. Portanto, podem viabilizar a redução no descarte de resíduos de mineração e funcionar como removedores de manganês de resíduos sólidos ou líquidos de processos industriais que são descartados de forma irregular no meio ambiente, causando poluição. Desta maneira, reforça-se o caráter “*Eco-Friendly*” dos materiais utilizados neste estudo.

## Agradecimentos

Nossos sinceros agradecimentos ao Instituto de Química da Universidade Federal de Catalão (IQ-UFCAT) pelo auxílio na realização dos experimentos deste estudo.

## Referências

1. NASCIMENTO, R. F.; Lima, A. C. A.; VIDAL, C. B.; Melo, D. Q.; RAULINO, G. S. C.; Adsorção: Aspectos teóricos e aplicações ambientais, Imprensa Universitária: Fortaleza, **2014**.
2. RUTHVEN, D. M.; Principles of Adsorption and Adsorption Process, John Wiley & Sons: Canadá, **1984**.
3. RAMANA, D. K. V.; Yu, J. S.; SESHIAIAH, K.; Chem. Eng. J. **2013**, 223, 806. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.03.001>
4. TAN, K. L.; Hameed, B. H.; J. Taiwan Inst. Chem. Eng. **2017**, 74, 25. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2017.01.024>
5. ROQUE-MALHERBE, R. M. A.; Adsorption and diffusion in nanoporous materials, CRC Press: [S. l.], **2018**.
6. FOO, K. Y.; HAMEED, B. H.; Chem. Eng. J. **2010**, 156, 2. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.09.013>
7. AL-GHOUTI, M. A.; DA'ANA, D. A.; J. Hazard. Mater. **2020**, 393, 122383. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122383>
8. YARI, M.; RAJABI, M.; MORADI, O.; YARI, A.; ASIF, M.; AGARWAL, S.; GUPTA, V. K.; J. Mol. Liq **2015**, 209, 50. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2015.05.022>
9. REVELLAME, E. D.; FORTELA, D. L.; SHARP, W.; HERNANDEZ, R.; ZAPPI, M. E.; Cleaner Engineering and Technology **2020**, 1, 100032. <https://doi.org/10.1016/j.clet.2020.100032>
10. SIMONIN, J.; CHEM. Eng. J. **2016**, 300, 254. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.04.079>
11. MIMURA, A. M. S.; VIEIRA, T. V. A.; MARTELLI, P. B.; GORGULHO, H. F.; Quim. Nova **2010**, 33, 1279.
12. BASTOS, A. C.; Adsorção de metais em solução aquosa pelos processos de batelada e coluna de leito fixo utilizando Silsesquioxano funcionalizado com 5-AMINO-1,3,4-TIADIAZOL-2-TIOL; Tese – Universidade Estadual Paulista: Ilha Solteira, **2015**.
13. VALENCIA, C. A. V.; Aplicação da adsorção em carvão ativado e outros materiais carbonosos no tratamento de águas contaminadas por pesticidas de uso agrícola. Dissertação - Universidade Católica do Rio de Janeiro: Rio de Janeiro, **2007**.

---

## Marcos V. A. Mendes<sup>1\*</sup> & Vanessa N. Alves<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Universidade Federal de Catalão, Faculdade de Engenharia, Departamento de Engenharia de Minas, Catalão, Goiás, Brasil.

<sup>2</sup>Universidade Federal de Catalão, Instituto de Química, Catalão, Goiás, Brasil.

\*E-mail: marcos.vinicius@ufcat.edu.br



## Síntese de Nanopartículas Magnéticas: O Potencial Multidisciplinar da Prática da Nanociência no Ensino Médio

*Synthesis of Magnetic Nanoparticles: The Multidisciplinary Potential of Nanoscience Practice in High School*

Marcos A. Ferreira, Rosilene F. C. Ferreira, Marccus V. A. Martins & Jocélia P. C. Oliveira

Esse trabalho analisou qualitativamente o nível de conhecimento sobre os temas da nanociência e nanotecnologia, em uma escola pública do município de Catalão - Goiás. A análise dos questionários realizados por 160 estudantes do ensino médio revelou um baixo conhecimento sobre os temas. A internet foi o canal mais destacado pelos alunos como meio de informação. Aliada a essa pesquisa, propôs-se a realização de uma aula prática sobre a síntese de nanopartículas magnéticas. Essa aula prática com os alunos apresentou-se como um excelente instrumento didático para introduzir os termos da nanociência e nanotecnologia ainda no ensino médio e incentivar a iniciação científica.

**Palavras-chave:** *Ensino Médio; Nanociência; Nanotecnologia.*

This work qualitatively analyzed the level of knowledge on the topics of nanoscience and nanotechnology, in a public school in the municipality of Catalão - Goiás. Analysis of the questionnaires carried out by 160 high school students revealed low knowledge on the topics. The internet was the channel most highlighted by students as a means of information. Combined with this research, it was proposed to hold a practical class on the synthesis of magnetic nanoparticles. This practical class with students proved to be an excellent teaching tool to introduce the terms of nanoscience and nanotechnology in high school and encourage scientific initiation

**Keywords:** *High School; Nanoscience; Nanotechnology.*

## Introdução

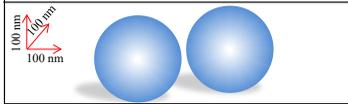
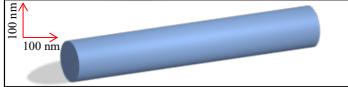
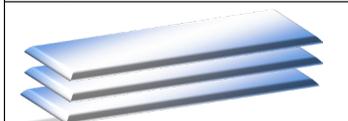
Os Parâmetros Curriculares Nacionais (PCNs) do Ensino Médio preconizam que deve ser considerada a crescente presença da ciência e da tecnologia nas atividades produtivas e nas relações sociais dos estudantes de nível médio. Estabelece que o estudante precisa desenvolver capacidades de pesquisar, buscar informações, analisar, criar, formular ideias, ao invés do simples exercício de memorização.<sup>1,2</sup> Isso desperta o pensamento crítico, a capacidade de inovar e conseqüentemente os avanços tecnológicos de uma sociedade. Porém, a realidade da maioria das escolas públicas do país não proporciona condições físicas (ambiente e insumos) e pedagógicas (carga horária docente) para o desenvolvimento de projetos de pesquisa ainda no ensino médio.

Em se tratando de desenvolvimento científico e tecnológico a área da Nanociência e Nanotecnologia (N&N) vem despertando o interesse de inúmeras pesquisas no país.<sup>3,4</sup> Isso pode ser atribuído ao fato de que novos produtos, processos e fenômenos foram surgindo com essas novas concepções no meio científico. Definida como a área da ciência que estuda os fenômenos que ocorrem dentro da escala do nanometro ( $1\text{nm} = 1 \times 10^{-9}\text{m}$ ) a nanociência tem garantido o avanço em várias áreas do saber. Por outro lado, a nanotecnologia define-se como sendo o produto tecnológico gerado com o uso dos preceitos da nanociência.<sup>5</sup>

A literatura<sup>4,5</sup> reporta que materiais onde pelo menos uma de suas dimensões encontra-se variando entre 0 a 100 nm são considerados materiais que possuem propriedades físico-químicas melhoradas quando comparadas aos mesmos materiais em escalas convencionais. Dessa forma, em se tratando de dimensionalidade (D), os nanomateriais estão subdivididos em materiais 0D (dimensão zero), 1D, 2D e 3D, conforme alguns exemplos apresentados na Figura 1.<sup>6</sup>

Desde a palestra de encerramento na sociedade americana dos físicos, conferida pelo professor *Richard Feynman* em 1959,<sup>7</sup> a qual é considerada como o

marco do surgimento da nanociência, essa área ainda vem proporcionando avanços tecnológicos de elevado impacto científico em diversos campos do saber como na agricultura,<sup>8</sup> compósitos poliméricos antimicrobianos,<sup>9</sup> transportadores de remédios,<sup>10</sup> eletrônica,<sup>11</sup> etc.

Dimensionalidade dos nanomateriais	
	<b>0D</b> Nanopartículas: - Metálicas; - Poliméricas.
	<b>1D</b> - Nanotubos de Carbono; - Nanofitas.
	<b>2D</b> - Filmes finos; - Membranas; - Grafeno.
	<b>3D</b> Estruturas: - Metalorgânicas; - Aerogéis.

**Figura 1.** Classificação dos materiais quanto à dimensionalidade.

Do ponto de vista de nanomateriais, nas duas últimas décadas, as nanopartículas têm demonstrado um grande potencial sobre as investigações científicas e as aplicações tecnológicas, devido as suas propriedades únicas geradas quando comparadas aos seus materiais precursores.<sup>12,13</sup> Ao se produzir uma nanopartícula, propriedades tais como as óticas, elétricas, físicas e químicas são melhoradas devido ao seu aumento da área de superfície.<sup>12,13</sup> Muitas vezes, é necessária a utilização de técnicas analíticas instrumentais para evidenciar a formação de uma nanopartícula, como o uso de um Microscópio Eletrônico de Transmissão (MET) ou de Varredura (MEV). Por outro lado, existem métodos analíticos não instrumentais que também podem evidenciar a formação de uma nanopartícula, como é o caso da alteração de coloração de uma solução final. Dois exemplos disso é a síntese de nanopartículas de ouro (NpAu), onde a solução do sal de ouro ( $\text{HAuCl}_4$ ) apresenta cor amarela e a respectiva suspensão contendo as nanopartículas apresenta coloração rosa.<sup>14</sup> Outro caso

clássico de evidenciar a formação de nanopartículas por meio da alteração da cor é a formação de nanopartículas magnéticas. Estas, por sua vez, mudam de uma coloração amarela, típica dos íons de  $\text{Fe}^{+2}$  e  $\text{Fe}^{+3}$  em solução e passam para uma cor escura (preta ou marrom), típica de material magnético nanoparticulado.<sup>15</sup>

O estudo e o entendimento desses fenômenos que se processam em nanoescala ficam restritos ao aluno de iniciação científica em nível de ensino superior e de pós-graduação. Dessa forma, torna-se inerentemente estratégico inserir esses temas ainda no ensino médio, de maneira a disseminar e incentivar a pesquisa neste campo ainda na adolescência. Aliado a isso, consiste de um tema multidisciplinar entre várias áreas como a química, a física, a matemática, a biologia entre outras. Segundo Nicolescu e co-autores,<sup>16</sup> a multidisciplinaridade neste caso, pode ser definida como a integração dessas disciplinas supramencionadas diante dos temas da Nanociência e Nanotecnologia. Essa multidisciplinaridade da nanociência deve ser encarada como uma potente ferramenta para o processo de ensino-aprendizagem dentro do ensino médio, uma vez que um determinado tema pode ser abordado por diferentes aspectos.

O processo de ensino-aprendizagem por parte do mediador (professor) precisa constantemente de meios de inovação. Em nível de ensino médio essa inovação requer um grande esforço do professor diante de algumas limitações que perpassam desde a esfera pedagógica indo até a infraestrutura. Neste aspeto, estimular a inserção de novos conceitos de âmbito tecnológico é ir de encontro com o que está preconizado nos PCNs<sup>1,2</sup> e na BNCC,<sup>17</sup> de modo que o jovem precise do estímulo ao desenvolvimento tecnológico. Diante disso, existem alguns trabalhos que abordam o tema da nanociência e nanotecnologia no ensino médio com perspectivas muito mais teóricas e poucos trabalhos com abordagens práticas.<sup>18-22</sup> É de se ressaltar que a introdução dos termos “nanociência” e “nanotecnologia” de um modo teórico pode gerar um conhecimento vago, podendo não ocasionar no jovem o interesse pelo mundo científico. No entanto, a inserção de tais terminologias de maneira aprofundada, prático-experimental, pode despertar

a iniciação científica no jovem, podendo estimular não apenas a pesquisa, mas como também o pensamento crítico-reflexivo diante dos fenômenos estudados.

Em vista disso, esse trabalho propôs uma forma de iniciar essa abordagem ainda no ensino médio sobre a nanociência e a nanotecnologia de forma prático-experimental. Especificamente, aplicou-se um formulário em cinco turmas de ensino médio de uma escola pública do município de Catalão-Goiás para o levantamento qualitativo do nível de conhecimento dos alunos sobre os temas. Em um segundo momento, convidou-se uma das cinco turmas para participar de uma aula prática sobre a síntese de nanopartículas magnéticas ( $\text{NPF}_3\text{O}_4$ ) como forma de levar mais conhecimento sobre os temas, bem como despertar o jovem à iniciação científica no âmbito de ensino médio.

## Metodologia

A metodologia desse trabalho foi desenvolvida em quatro partes, conforme está sumarizada no fluxograma da Figura 2.

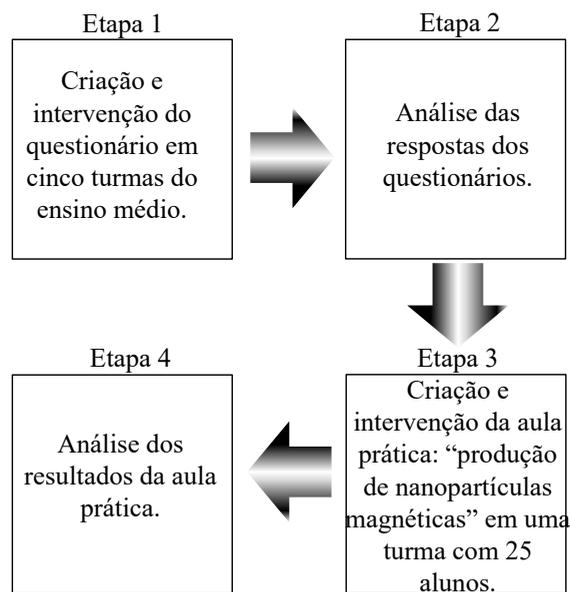


Figura 2. Fluxograma das etapas de desenvolvimento do trabalho.

## APLICAÇÃO DO QUESTIONÁRIO NAS TURMAS DE ENSINO MÉDIO

Como forma de levantar o nível de conhecimento dos alunos de ensino médio a cerca do tema da nanociência e nanotecnologia escolheu-se uma escola pública do município de Catalão-Goiás para o levantamento por meio de um questionário. O questionário foi criado com perguntas objetivas, diretas, de fácil e rápido preenchimento e sem a necessidade de identificação do aluno, conforme apresentadas no Quadro 1.

**Tabela 1.** Questões aplicadas aos alunos de ensino médio.

Questão	Perguntas
1	Qual ano do ensino médio você faz? ( ) 1° ( ) 2° ( ) 3°
2	Qual a sua idade?
3	Você sabe o que é NANOCIÊNCIA? ( ) Sim ( ) Não
4	Você sabe o que é NANOTECNOLOGIA? ( ) Sim ( ) Não
5	Onde você teve conhecimento das questões 3 e 4? ( ) Escola ( ) Internet ( ) Televisão ( ) Nunca tive conhecimento ( ) Outros:
6	Conhece algum produto, material ou remédio que tenha a NANOTECNOLOGIA?
7	Você gostaria de fazer uma aula prática que envolva a NANOCIÊNCIA/NANOTECNOLOGIA? ( ) Sim ( ) Não

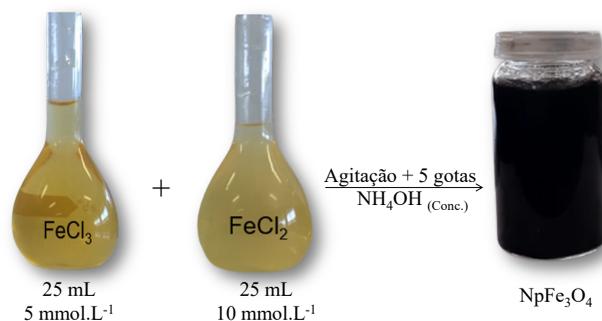
## REALIZAÇÃO DE UMA AULA PRÁTICA SOBRE A SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS DE MAGNETITA

Nesta etapa do trabalho uma das cinco turmas foi convidada para a realização de uma aula prática: “Obtenção de Nanopartículas Magnéticas de Óxido de Ferro”. Antes da síntese das nanopartículas, a turma teve a oportunidade de aprender sobre normas de segurança de um laboratório de química. Em seguida, aprenderam também sobre os reagentes e utensílios de vidro utilizados na aula de produção de nanopartículas de magnetita (NPF<sub>3</sub>O<sub>4</sub>).

## SÍNTESE DA NANOPARTÍCULA MAGNÉTICA (NPF<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)

A escolha desse nanomaterial partiu por dois pressupostos: primeiro, da escolha de um produto final de fácil, barato e rápida obtenção e, segundo, que ilustrasse melhor uma determinada aplicação, como é o caso do efeito nanomagnético com um ímã ao aproximar da suspensão contendo as nanopartículas magnéticas. Assim, as nanopartículas de magnetita foram obtidas por via úmida baseando-se no método de coprecipitação dos íons Fe<sup>2+</sup> e Fe<sup>3+</sup> em meio básico.<sup>23,24</sup> Resumidamente, dentro de um erlenmeyer de 100 mL misturou-se 25 mL da solução de FeCl<sub>3</sub> (5 mmol.L<sup>-1</sup>) e 25 mL da solução de FeCl<sub>2</sub>•4H<sub>2</sub>O (10 mmol.L<sup>-1</sup>) sob agitação. Em seguida, colocou-se vagarosamente 5 gotas de NH<sub>4</sub>OH concentrado na solução contendo os sais de ferro. A Figura 3 apresenta um esquema gráfico do processo de síntese das nanopartículas magnéticas. Todos os reagentes usados são de procedência da Dinâmica, Química contemporânea Ltda e água ultra-pura.

Assim, a turma foi distribuída em 4 grupos contendo de 5 a 6 alunos para executar o roteiro experimental.



**Figura 3.** Representação esquemática do processo de síntese das nanopartículas magnéticas (NPF<sub>3</sub>O<sub>4</sub>).

## Resultados e Discussão

### INTERVEÇÃO POR MEIO DO QUESTIONÁRIO

Aplicou-se o questionário nas turmas de 1<sup>a</sup>, 2<sup>a</sup> e 3<sup>a</sup> séries do ensino médio de uma escola pública do município de Catalão-GO, perfazendo um total de 160 alunos entrevistados. Cada aluno respondeu individualmente as

questões do formulário em caráter convidativo e opcional. A média de idade dos estudantes variava de 14 a 18 anos de idade. Dessa forma, ao analisar as respostas na questão 3, dos 160 alunos, 51 responderam SIM e 109 responderam NÃO, conforme apresentado na Figura 4.

### 3. Você sabe o que é nanociência ?

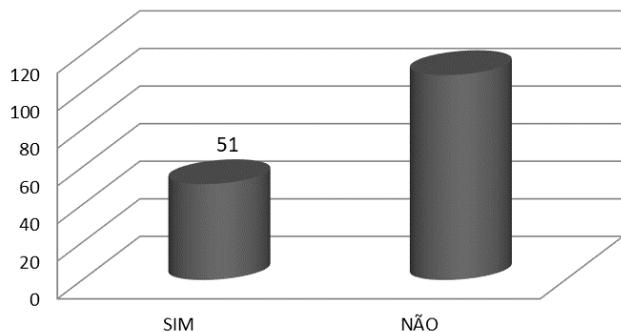


Figura 4. Gráfico dos resultados da questão 3.

Analisando-se o gráfico da Figura 4 observa-se que 31,9% dos alunos responderam que conhecem sobre a nanociência e 68,1% dos alunos desconhecem esse termo. Esses números revelam que mais da metade dos estudantes realmente não conhecem esse termo ou mesmo já tendo visto em algum lugar não conseguem desenvolver uma definição ou associar a algo. Este resultado corrobora o entendimento alcançado no trabalho realizado por Tomkelski e co-autores,<sup>25</sup> onde alguns professores, por não terem conhecimentos sobre a N&N, afirmam não abordar esses termos em seus planejamentos pedagógicos. Esse dado revela a elevada necessidade dos professores buscarem condições de qualificação em temas científicos e tecnológicos que possam repercutir diretamente na sociedade.

Ao levantar os conhecimentos dos alunos sobre a nanotecnologia, o percentual SIM já é um pouco melhor. Dos 160 alunos, 86 alunos responderam que sabem o que é nanotecnologia e 74 dos alunos responderam não saber sobre a nanotecnologia, conforme visto na Figura 5.

### 4. Você sabe o que é nanotecnologia?

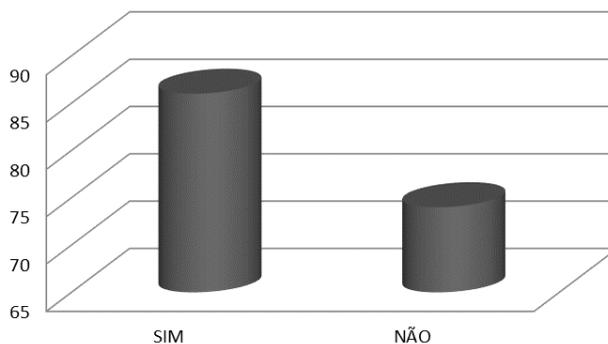


Figura 5. Gráfico dos resultados da questão 4.

Nota-se nitidamente que um pouco mais da metade dos estudantes de alguma forma apresentam certo entendimento sobre a nanotecnologia. Neste aspecto, é evidente que é mais fácil desenvolver um entendimento mínimo sobre um produto tecnológico que apresente o termo “nanotecnologia”, uma vez que os meios de comunicação abordam e divulgam inúmeros produtos contendo esse tema como, por exemplo, produtos de higiene pessoal, cosméticos, etc.

Na questão 5, ao perguntar aos estudantes onde eles obtiveram conhecimento dos termos das questões 3 e 4, dos 160 alunos, 83 afirmaram conhecer pela internet, 6 conheceram pela televisão, 4 conheceram na escola, 4 conheceram por outros e 55 nunca tiveram conhecimento, conforme visto no gráfico da Figura 6.

### 5. Onde você teve conhecimento dos termos das questões 3 e 4?

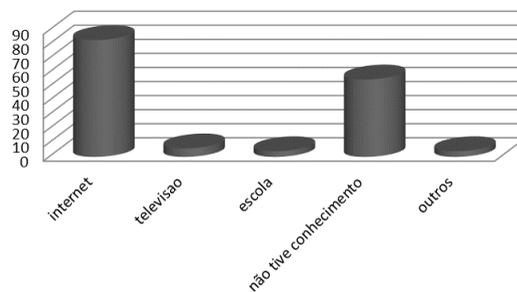
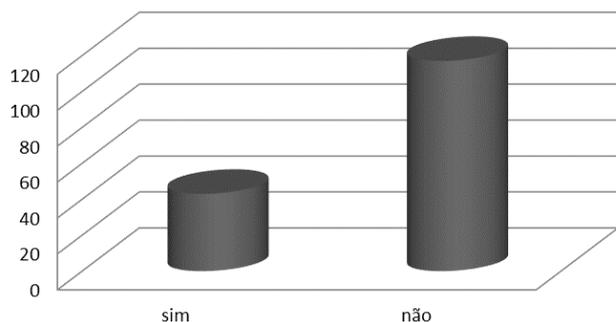


Figura 6. Gráfico dos resultados da questão 5.

No gráfico da Figura 6, observa-se que 52% dos estudantes obtiveram conhecimento dos termos “nanociência” e “nanotecnologia” na internet, correspondendo ao maior percentual. Já 39% não tem nenhum conhecimento dos termos, 4% conhecem pela televisão, 2,5% conhecem pela escola e 2,5% tiveram contato por outros meios. O maior percentual de conhecimento pela internet também era esperado, uma vez que o celular é um instrumento de informação frequente nas mãos dos estudantes, o que facilita o contato com o tema. Esse resultado reforça o que foi levantado na questão 4. No entanto, é necessário destacar que a escola aparece como sendo o meio de informação mais baixo sobre o tema da nanociência e nanotecnologia. Esse fato torna evidente a pertinência da implementação de ações de cunho teórico/prático sobre o tema dentro da escola. Em uma perspectiva teórica, de forma muito interessante, Ellwanger e co-autores<sup>26</sup> propuseram a inserção dos termos N&N no formato de Módulos Didáticos (MD), em etapas para estudantes de ensino médio. Neste relato de experiência, os autores puderam concluir que a proposta de leitura, interpretação de fenômenos dentro da escala nanométrica associados a situações cotidianas são ações satisfatórias para iniciar essa abordagem.

Ao questionar os alunos se eles têm conhecimento de algum produto, material ou remédio que envolva a nanotecnologia, 43 disseram que sim e 117 disseram que não conhecem nenhum produto, material ou remédio que tenha nanotecnologia, conforme a Figura 7.

**6. Você conhece algum produto, material ou remédio que tenha nanotecnologia?**

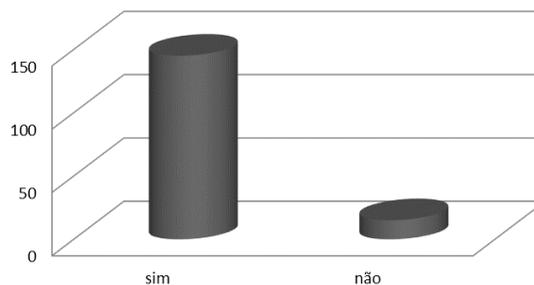


**Figura 7.** Gráfico dos resultados da questão 6.

Ao analisar o gráfico da questão 6, podemos observar que apenas 27% dos estudantes conhecem algum produto, material, ou remédio com a nanotecnologia, e 73% não conhecem. O elevado percentual que desconhece demonstra mais uma vez a necessidade da escola desenvolver atividades teórico/prático envolvendo os termos abordados. Uma estratégia para essa abordagem pode estar voltada para a proposição de pesquisas teóricas<sup>18</sup> ou a realização de alguma aula prática<sup>22</sup> de fácil execução que possam servir de introdução ao tema.

Finalmente, ao questionar os estudantes se eles gostariam de fazer uma aula prática sobre a nanociência, 145 responderam “SIM” e 15 responderam que não gostariam de fazer uma aula prática, conforme pode ser visto no gráfico da Figura 8.

**7. Você gostaria de fazer uma aula prática sobre a nanociência?**



**Figura 8.** Gráfico dos resultados da questão 7.

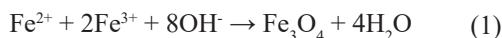
Neste gráfico é possível notar o grande interesse pela realização de uma atividade de cunho prático sobre a nanociência, refletindo em 90% dos alunos.

Diante das respostas obtidas do questionário e principalmente do percentual de 90% dos alunos em querer desenvolver uma atividade prática, desenvolveu-se um roteiro de fácil e rápida execução, como será discutido a seguir.

**AULA PRÁTICA: OBTENÇÃO DE NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS DE ÓXIDO DE FERRO**

Das cinco turmas de ensino médio, foi escolhida e convidada a turma da 3ª série para a atividade prática. Neste sentido, 25 estudantes participaram da atividade, sendo organizados em 4 grupos. Em seguida, explicou-se a função de cada material/reagente e realizou-se a leitura

do roteiro prático. A escolha da magnetita para essa aula se deu por dois motivos: parte-se de soluções de sais de  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$ , dos quais são de fácil obtenção e de baixo custo. Outro fator é a rapidez com que são produzidas as nanopartículas, pois é de conhecimento que a síntese de nanopartículas magnéticas com o uso de soluções de ferro II e III costuma ser realizada em meio básico e, portanto, basta adicionar gotas de uma solução concentrada de base para que ocorra a formação de uma suspensão de cor escura.<sup>23,24,27</sup> A reação de formação das nanopartículas magnéticas está representada na Equação 1:<sup>27</sup>



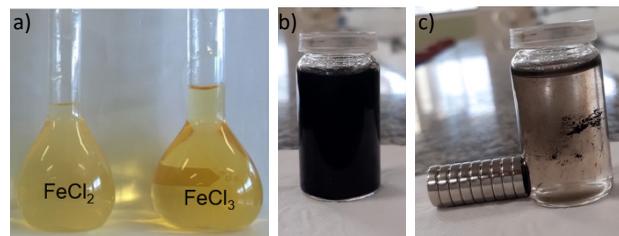
Após a explicação do processo de formação das nanopartículas magnéticas os alunos foram liberados para seguir o roteiro prático, conforme pode ser visto na Figura 9 (a-d), das quais retratam alguns momentos da etapa de síntese do nanomaterial magnético.



**Figura 9.** Desenvolvimento da atividade de síntese das nanopartículas magnéticas pelos alunos.

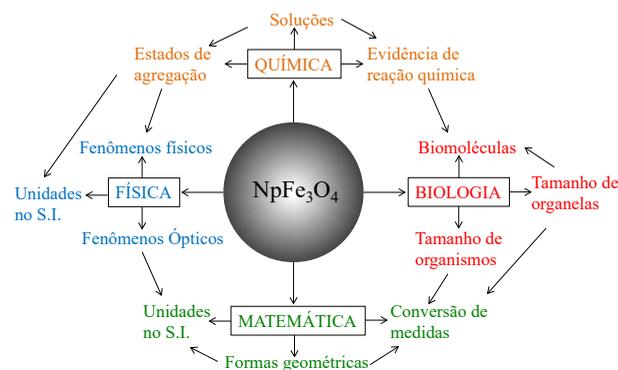
Na medida em que o procedimento experimental era desenvolvido, os alunos demonstraram envolvimento, concentração e expressões de surpresa. Por exemplo, ao despejar 5 gotas da base hidróxido de amônio ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) na mistura contendo os sais de cloreto de ferro II e III, imediatamente a solução mudou de amarelo (Figura 10a) para cor marrom escura (Figura 10b), típica de magnetita em solução.<sup>27</sup> Neste momento um aluno destacou: “*Olha! Só pode ser mágica!*”! Todos os quatro grupos conseguiram com sucesso obter a cor marrom escura que indica a presença da magnetita.<sup>27</sup> Para confirmar a obtenção do

óxido de ferro magnético, os alunos aproximaram um ímã de neodímio da solução, onde ocorreu uma movimentação do material marrom escuro no sentido do campo magnético externo aplicado. Esse efeito comprova a formação de nanopartículas de magnetita, conforme visualizado na Figura 10 (c).



**Figura 10.** Etapas da síntese das nanopartículas magnéticas.

Com esse resultado, os alunos demonstraram sentimentos como os de alegria e espanto por terem conseguido produzir um material com propriedades magnéticas simplesmente por terem misturados três soluções. Essa atividade prática demonstra o alcance do objetivo de se aliar os conhecimentos teóricos da nanociência com a parte de produção prática de um produto nanotecnológico ao conseguirem sintetizar as nanopartículas. É evidente que a comprovação da formação de nanopartículas magnéticas, mesmo usando métodos analíticos clássicos e não instrumentais, proporcionam o objetivo da iniciação aos termos N&N para os estudantes em nível de ensino médio. A Figura 11 mostra uma representação esquemática do potencial multi e interdisciplinar<sup>16</sup> da qual a proposta de obtenção das nanopartículas magnéticas pode gerar dentro do ensino médio interligando as áreas da química, física, biologia e matemática. Em outras palavras, a proposta de sintetizar um material onde o professor possa demonstrar onde atuam os conceitos e fenômenos da nanociência e onde pode ser aplicado (produto nanotecnológico), consiste de uma interface altamente inter e multidisciplinar, uma vez que facilmente os conceitos ministrados na química, física, biologia e matemática são congruentes.



**Figura 11.** Representação esquemática da multi e interdisciplinaridade associada à inovação no ensino com o tema N&N no ensino médio.

## Conclusão

A aplicação de um questionário com perguntas voltadas para o nível de conhecimento sobre a nanociência e a nanotecnologia demonstrou que os alunos apresentam baixo conhecimento sobre a área. Isso revela que o processo ensino aprendizagem precisa ser inovado com temas emergentes como o da N&N.

A realização da aula prática de síntese de nanopartículas magnéticas apresentou-se como um instrumento de fácil e rápida execução para aliar a teoria com a prática sobre a nanociência e a nanotecnologia. Por meio da alteração da cor da solução de amarelo para preto e da resposta magnética da suspensão contendo as nanopartículas com a aplicação do campo externo, constatou-se que essa proposta de aula prática é extremamente potencial para servir de inovação na sistematização pedagógica dos saberes em caráter multi e interdisciplinar.

É evidente que poucas escolas públicas possuem condições de estrutura física e professores aptos a proporem práticas que necessitem de materiais, insumos e equipamentos, mesmo que não instrumentais, e que viabilizem aulas práticas com a dinâmica que é a síntese de nanopartículas. No entanto, sugere-se que momentos como feira de ciências escolares sejam espaços oportunos para aulas demonstrativas ou até mesmo para a realização de

minicursos tanto para professores quanto para os estudantes entenderem e aprenderem sobre o advento da nanociência e da nanotecnologia.

## Referências

1. Ministério da Educação (MEC). Parâmetros Nacionais Curriculares Ensino Médio: bases legais. Brasília, DF: MEC, **2000**.
2. Ministério da Educação (MEC). Secretaria de Educação Média e Tecnológica (Semtec). Parâmetros Curriculares para o Ensino Médio. Brasília, DF: MEC/Setec, **1999**.
3. DA SILVA JÚNIOR, C. A.; FRANCISCO, C. R. L.; JESUS, D. P.; CUNHA, R. L. *IJET-PDVL* **2020**, 3,1.
4. ZHU, S.; MENG, H.; GU, Z.; ZHAO, Y. *Nano Today* **2021**, 39, 101233.
5. TOMA, H. E.; ARAKI, K. *Ciência Hoje* **2005**, 37, 217.
6. POKROPIVNY, V. V.; SKOROKHOD, V. V.; *Mater. Sci. Eng. C* **2007**, 27, 990.
7. <http://www.zyvex.com/nanotech/feynman.html>, acessada em Setembro de **2012**.
8. FRANCIS, D. V.; SOOD, N.; GOKHALE, T. *Prog. Prosp. Nanosci. Today* **2020**, 157.
9. FRANCIS, D.V.; THALIYAKATTIL, S.; CHERIAN, L.; SOOD, N.; GOKHALE, T. *Polymers* **2022**, 14, 1379.
10. MITCHELL, M. J.; BILLINGSLEY, M. M.; HALEY, R. M.; WECHSLER, M. E.; PEPPAS, N. A.; LANGER, R. *Nat. Rev. Drug Discovery* **2021**, 20, 101.
11. PANDEY, D. K.; KUDDUSHI, M.; KUMAR, A.; SINGH, D. K. *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* **2022**, 650, 129631.
12. MOHANRAJ, V.; CHEN, Y. *Trop. J. Pharm. Res.* **2006**, 5, 561.
13. MARTINS, M. A.; TRINDADE, T. *Quim. Nova* **2012**, 35, 1434.
14. b. MELO, M. A. Jr.; SANTOS, L. S. S.; GONÇALVES, M. C.; NOGUEIRA, A. F. *Quím. Nova* **2012**, 35,1872.
15. SUN, S.; ZENG, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 8204.
16. NICOLESCU, B. et al. São Paulo: Unesco, USP/Escola do Futuro, Cesp, **2000**.
17. BRASIL. Ministério da Educação. Base Nacional Comum Curricular. Brasília: MEC, **2018**.
18. ZANELLA, I.; FAGAN, S. B.; BISOGNIN, V.; BISOGNIN, E. XVIII Simpósio Nacional de Ensino de Física – SNEF. Vitória, Brasil. **2009**.
19. LEONEL, A. A. Dissertação de Mestrado em Educação Científica e Tecnológica - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, **2010**.
20. RIBEIRO, A.C.; COSTA, M.; SANTOS, C. R.; BONADIO, T. G. M.; TOMINAGA, T.T.; *Revista Brasileira de Ensino de Física* **2021**, 43, e20200374.

21. CAMACHO-ELIZONDO, M.; BATISTA-MENEZES, D.; MORA-BOLAÑOS, R.; VEGA-BAUDRIT, J.; MONTES de Oca-Vásquez, G. *Uniciencia* **2022**, 36, 1.
22. PEDROSA, M. B. A. O.; PINTO, E. S. *Revista Dynamis. Furb. Blumenau* **2023**, 29, 91.
23. PETCHAROEN, K.; SIRIVAT, A. *Mater. Sci. Eng. B* **2012**, 177, 421.
24. MARTINS, M. V. A.; BONFIM, C.; SILVA, W. C.; Crespilho; F. N. *Electrochem. Commun.* **2010**, 12,1509.
25. TOMKELSKI, M. L.; FAGAN, S. B.; SCREMIN, G. *Ciênc. Educ., Bauru* **2019**, 25, 665.
26. ELLWANGER, A.; MOTA, R.; FAGAN, S. B. *Vidya* **2014**, 34, 85.
27. LAURENT, S.; FORGE, D.; PORT, M.; ROCH, A.; ROBIC, C.; Elst, L. V.; MULLER, R. N. (2008). *Chem. Rev.* **2008**, 108, 2064.

---

## Marcos A. Ferreira<sup>1</sup>, Rosilene F. C. Ferreira<sup>1</sup>, Marccus V. A. Martins<sup>1\*</sup> & Jocélia P. C. Oliveira<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Instituto Federal Goiano (IFGOIANO) – Campus Catalão.

<sup>2</sup>Instituto de Química, Universidade Federal de Catalão

\*E-mail: marccus.victor@ifgoiano.edu.br



## Uso de Microextração por Sorvente Empacotado (MEPS) no Preparo de Amostra Para Análise de Agrotóxicos em Água por Cromatografia Líquida

*Use of Microextraction by Packed Sorbent (MEPS) in Sample Preparation for Pesticides Analysis in Water by Liquid Chromatography*

Wagner A. O. Júnior & Silvia S. Freitas

A técnica de microextração por sorvente empacotado (MEPS) foi avaliada no preparo de amostra para análise dos agrotóxicos iprodione e tebuconazol em meio aquoso por cromatografia líquida com detecção ultravioleta (HPLC-UV). A extração e pré-concentração dos agrotóxicos foi realizada com rapidez, em cerca de 10 minutos, utilizando apenas 0,7 mL de acetonitrila, 0,6 mL de água, 2,0 mL de amostra e 5 mg de sorvente. Foram obtidos fatores de concentração de 18,2 e 21,5 para iprodione e tebuconazol, respectivamente, resultando em melhora significativa na sensibilidade da análise desses compostos no sistema cromatográfico.

**Palavras-chave:** *preparo de amostra; agrotóxicos; cromatografia líquida.*

Microextraction by packed sorbent (MEPS) was evaluated in sample preparation for analysis of the pesticides iprodione and tebuconazole in aqueous media by liquid chromatography with ultraviolet detection (HPLC-UV). The extraction and pre-concentration of pesticides was carried out quickly, in around 10 minutes, using only 0.7 mL of acetonitrile, 0.6 mL of water, 2.0 mL of sample and 5 mg of sorbent. Concentration factors of 18.2 and 21.5 were obtained for iprodione and tebuconazole, respectively, resulting in a significant improvement in the sensitivity of these compounds in the chromatographic system.

**Keywords:** *sample preparation; pesticides; liquid chromatography.*

## Introdução

Agrotóxicos são substâncias químicas usadas, principalmente, nos setores agrícola com a intenção de diminuir as perdas na produção e melhora na qualidade dos produtos, uma vez que essas substâncias conseguem controlar doenças, pragas e ervas daninhas. Porém a utilização incorreta ou indiscriminada de agrotóxicos pode ocasionar a contaminação dos alimentos,<sup>1,3</sup> do solo e das águas superficiais e subterrâneas,<sup>4-7</sup> provocando efeitos ambientais nocivos.<sup>8,9</sup> A determinação de agrotóxicos em água é muito importante para a estimativa da exposição humana e do meio ambiente a estes compostos.<sup>10</sup>

A análise de agrotóxicos em diferentes matrizes é realizada, principalmente, por métodos cromatográficos.<sup>11,13-16</sup> Dependendo das características dos compostos, a determinação pode ser realizada por cromatografia gasosa (*GC*, *Gas Chromatography*) ou por cromatografia líquida (*LC*, *Liquid Chromatography*) utilizando diferentes tipos de detectores. De maneira geral os métodos cromatográficos apresentam inúmeras características importantes para análise de compostos pertencentes a diferentes classes químicas, como elevada seletividade e sensibilidade, no entanto, a determinação de compostos poluentes continua sendo um desafio, uma vez que estão presentes em concentrações muito baixas ( $\text{mg L}^{-1}$  a  $\text{ng L}^{-1}$ ), em matrizes complexas,<sup>11-15</sup> com elevada concentração de compostos interferentes.

Assim, é importante que seja realizada uma etapa de preparo de amostra antes da análise instrumental, para isolar os componentes de interesse de outros compostos presentes na matriz que poderiam interferir na determinação analítica.<sup>15,17</sup> Para a determinação de compostos presentes em baixas concentrações, como os agrotóxicos, além do isolamento do analito, também é importante que a técnica usada no preparo da amostra possibilite a pré-concentração e enriquecimento desses compostos.

A tendência atual no preparo de amostra para determinação cromatográfica tem sido o desenvolvimento de técnicas miniaturizadas que sejam rápidas, com baixo consumo de amostra e solventes e que resultem em melhora

na seletividade e sensibilidade (aumento no limite de detecção) da análise.<sup>11,12,14,18</sup>

Na literatura são reportadas diversas aplicações de técnicas miniaturizadas para análise de agrotóxicos em água, entre elas: microextração em fase sólida (SPME),<sup>19</sup> microextração líquido-líquido dispersiva (DLLME),<sup>20</sup> microextração sortiva em barra de agitação (SBSD $\mu$ E),<sup>12</sup> microextração de gota única (SDME),<sup>21</sup> microextração em fase líquida (LPME).<sup>22</sup>

Em 2004 a microextração por sorvente empacotado (“MicroExtraction by Packed Sorbent” – MEPS) foi apresentada como uma nova técnica de extração e purificação em fase sólida destinada ao preparo de amostras para identificação de anestésicos em plasma humano.<sup>23</sup> Este método apresenta características tratadas como tendência na preparação de amostra como: miniaturização, automação, desempenho de alto rendimento, acoplamento on-line com instrumentos analíticos e operações de baixo custo com pouco consumo de solvente.<sup>24</sup>

O método foi idealizado na forma de uma microseringa (100-500  $\mu\text{L}$ ),<sup>25</sup> onde 1 a 4 mg de fase extratora é depositada entre o corpo da seringa e a agulha, ou na forma de um microcartucho BIN (Barril Insert and Needle) diretamente na agulha. Dessa forma, a amostra é aspirada para dentro da seringa, passando pela fase extratora, onde os analitos são sorvidos ocorrendo a extração. O desenvolvimento do método possibilitou o surgimento de seringas MEPS semi ou totalmente automatizadas.<sup>24</sup>

A técnica MEPS é uma miniaturização da extração em fase sólida (“Solid-Phase Extraction” – SPE), baseando-se também na química dos sorventes. No entanto, a técnica MEPS opera na ordem de microlitros, o que reduz o consumo de reagentes, amostra, solvente e massa de fase sólida. Também propicia a redução do tempo de preparo de amostra e de injeção, existindo a possibilidade de automação destas duas etapas, que podem ser realizadas com a mesma seringa. Outra diferença entre MEPS e SPE é que, em MEPS, a amostra é aspirada pela seringa em vários ciclos, passando pela mesma fase sólida diversas vezes, sempre em dois sentidos de fluxo. A microextração por sorvente empacotado (MEPS) possui quatro etapas de funcionamento, que são ilustradas na Figura 1.

Na primeira etapa é realizado o condicionamento do sorvente, utilizando-se um ou mais solventes, com o objetivo de limpar e ativar o sorvente liberando os sítios para realizarem interações com o analito. Após o condicionamento, é realizado o carregamento da amostra, no qual a amostra é puxada para cima e para baixo pela seringa várias vezes com o intuito que o analito permaneça sorvido na fase extratora. Esta etapa é determinante para a eficiência do método e deve ser realizada cuidadosamente. Após o carregamento da amostra, é feita uma etapa de lavagem da amostra carregada, que atua na remoção de interferentes pouco retidos, geralmente utilizando água ou uma mistura de água e algum solvente orgânico. Por fim, realiza-se a eluição dos compostos que ficaram retidos na fase extratora para um frasco de coleta ou diretamente para o equipamento de análise. Para a eluição utilizam-se solventes orgânicos, como metanol ou acetonitrila, puros ou misturados com soluções ácidas ou básicas, dependendo da natureza dos analitos e sorventes, para que a maior taxa de analito seja recuperada. O volume deve ser adequado para a injeção nos equipamentos de análises e para se obter a pré-concentração desejada.<sup>25,26</sup>

amostra no método (a recuperação pode ser aumentada pelo aumento do número de ciclos de carregamento), etapa de lavagem da amostra carregada (auxilia na eliminação de compostos da matriz), solvente de eluição, limpeza do sorvente após a extração, entre outros.<sup>25,27</sup>

Neste trabalho, a técnica de preparo de amostra “microextração por sorvente empacotado – MEPS” foi estudada para a extração e pré-concentração dos agrotóxicos iprodione e tebuconazol de meio aquoso para posterior análise por cromatografia líquida. Ambos os agrotóxicos são fungicidas, o tebuconazol pertence ao grupo químico triazol e tem como principal modalidade de emprego a aplicação foliar, podendo ser utilizado nas lavouras de abacaxi, alface, arroz, milho, soja etc.<sup>28</sup> O iprodione é um fungicida dicarboximida que inibe a síntese de DNA e RNA, divisão celular e metabolismo celular de fungos. Seu principal modo de aplicação é foliar em lavouras de frutas e vegetais.<sup>29,30</sup> Neste estudo, foram avaliadas duas diferentes formas de utilização da técnica MEPS para o carregamento da amostra, um chamado “*aspirar-devolver*”, que consiste em uma sequência de ciclos de aspiração e retorno em um mesmo recipiente e outro, denominado “*extrair-descartar*”, que consiste em uma sequência parecida de ciclos, no entanto a amostra aspirada não é devolvida no mesmo frasco, mas descartada. Ambos os modos de carregamento apresentam vantagens e desvantagens, relativas à recuperação, tempo de análise e estresse mecânico do dispositivo.<sup>31</sup> Os dois modos de carregamento foram avaliados para a pré-concentração dos agrotóxicos iprodione e tebuconazol para análise por cromatografia líquida com detector ultravioleta.

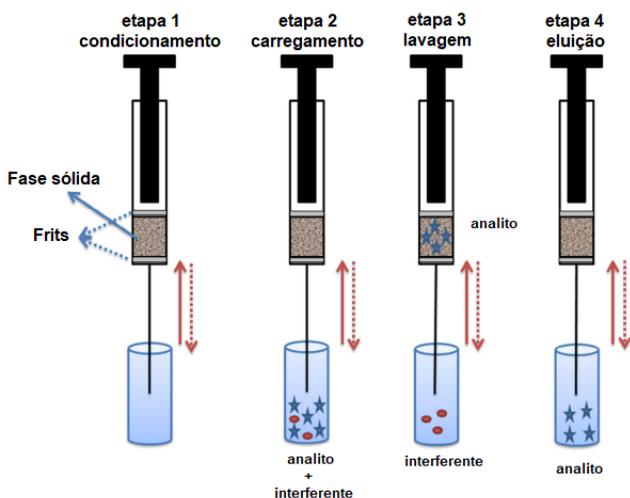


Figura 1. Ilustração das etapas do processo MEPS.

Algumas variáveis que afetam o desempenho da técnica MEPS estão relacionadas com o tipo de amostra (viscosidade, pH, presença de partículas), modo de carregamento da

## Metodologia

### MATERIAIS E REAGENTES

Os padrões dos agrotóxicos iprodione e tebuconazol (grau de pureza 99,5%) foram fornecidos por Sigma Aldrich. Acetonitrila e metanol grau HPLC foram fornecidos por J. T. Baker. A água deionizada foi obtida através do sistema *Ultrapure Water* (Merck, Millipore). As soluções estoque de cada agrotóxico foram preparadas em acetonitrila a 500 mg L<sup>-1</sup> e foram utilizadas para preparar soluções de trabalho, contendo a mistura dos compostos. As soluções de trabalho

foram usadas para fortificar as amostras de água usadas na otimização da técnica MEPS. O sorvente usado como fase extratora foi bondesil-C8 (40  $\mu\text{m}$ , Agilent Technologies).

### DISPOSITIVO USADO PARA MEPS

O dispositivo miniaturizado de preparo de amostra acoplado a microseringa (dispositivo de extração) foi desenvolvido e patenteado (BR1020130254517) pelo Grupo de Cromatografia do Instituto de Química de São Carlos, da Universidade de São Paulo (CROMA-IQSC/USP). O dispositivo é desmontável, reaproveitável e adaptado para uso em microseringas de agulha removível. Ele é formado por três partes de politetrafluoretileno (PTFE) desmontáveis: uma base, um corpo e uma tampa e 2 filtros de aço inoxidável porosos (frit), utilizados para conter a fase extratora. Neste trabalho cerca de 5 mg do sorvente C8 utilizado como fase extratora foi colocado no dispositivo, que foi posicionado entre a microseringa (modelo 1725RN, com agulha removível, volume: 500  $\mu\text{L}$ , HAMILTON) e a agulha por uma porca com rosca (Figura 2).



**Figura 2.** Ilustração do dispositivo de extração e da microseringa utilizados para MEPS.

### PROCEDIMENTO MEPS

Todos os ensaios foram feitos com amostra de água fortificada com os agrotóxicos iprodione e tebuconazol na concentração de 1,0 mg L<sup>-1</sup>. Para a realização do procedimento MEPS, foi seguida a seguinte sequência: (1) limpeza do sorvente, (2) condicionamento do sorvente, (3) carregamento da amostra no dispositivo e (4) eluição dos analitos.

Descrição geral das etapas do procedimento MEPS:

(1) limpeza da fase extratora: 300  $\mu\text{L}$  de acetonitrila foram aspirados e descartados duas vezes (dois ciclos). Cada vez que a amostra é aspirada e descartada corresponde a um ciclo;

(2) condicionamento da fase extratora: 300  $\mu\text{L}$  de água deionizada foram aspirados e descartados, duas vezes (dois ciclos);

(3) o carregamento da amostra foi feito de duas maneiras, de acordo com o teste realizado:

-modo “*aspirar e devolver*”: 400  $\mu\text{L}$  amostra fortificada foram colocados em um frasco; a amostra foi aspirada e retornada ao mesmo frasco, sem descarte, por 5 vezes (5 ciclos).

-modo “*extrair e descartar*”: 400  $\mu\text{L}$  da amostra fortificada foram aspirados e descartados e este processo foi realizado por várias vezes (ciclos). Foram avaliados 3, 5, 7 e 10 ciclos;

(4) eluição dos analitos: 100  $\mu\text{L}$  de acetonitrila foram adicionados em um frasco eppendorf e este volume foi aspirado e devolvido no mesmo frasco por cinco vezes (5 ciclos);

As etapas de aspiração e retorno (ou descarte) foram realizadas lentamente para obter uma boa interação entre a fase extratora e a amostra para evitar a formação de bolhas (cavitação). Todos os ensaios foram feitos em triplicata.

### ANÁLISES CROMATOGRÁFICAS

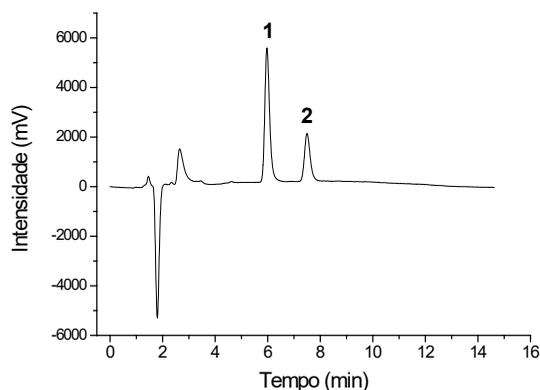
Os agrotóxicos foram analisados em um cromatógrafo líquido (HPLC) equipado com um detector UV (SPD-20A, Shimadzu) e software para aquisição de dados (LC solution, Shimadzu). Foi utilizada uma coluna com fase estacionária octil (C8), com 150 mm de comprimento, 4,6 mm de diâmetro interno e diâmetro da partícula de 5  $\mu\text{m}$ . (Zorbax Eclipse Plus C8, Agilent Technologies). Também foi empregada uma pré-coluna C-8 com as mesmas características (Zorbax Eclipse Plus C8, 12,5 mm x 4,6 mm x 5  $\mu\text{m}$ , Agilent Technologies).

As análises cromatográficas foram feitas utilizando o modo de eluição isocrático, com metanol e água deionizada, na proporção 70:30 (v/v), como fase móvel e vazão de 1,0 mL min<sup>-1</sup>, com volume de injeção de 25  $\mu\text{L}$ . O comprimento de onda utilizado para a detecção foi 220 nm.

## Resultados e Discussão

Na microextração por sorvente empacotado (MEPS), a maneira com que a amostra é carregada no dispositivo influencia o desempenho da extração dos analitos. Neste trabalho foram estudados os modos de carregamento “*aspirar e devolver*” e “*extrair e descartar*”, além do

número de ciclos, para otimizar a pré-concentração dos agrotóxicos iprodione e tebuconazol de amostras de água para análise por cromatografia líquida. A Figura 3 mostra o cromatograma da solução padrão dos agrotóxicos. Nas condições cromatográficas estabelecidas, o tempo de retenção ( $t_R$ ) para iprodione e tebuconazol foram 5,97 e 7,49 min, respectivamente.

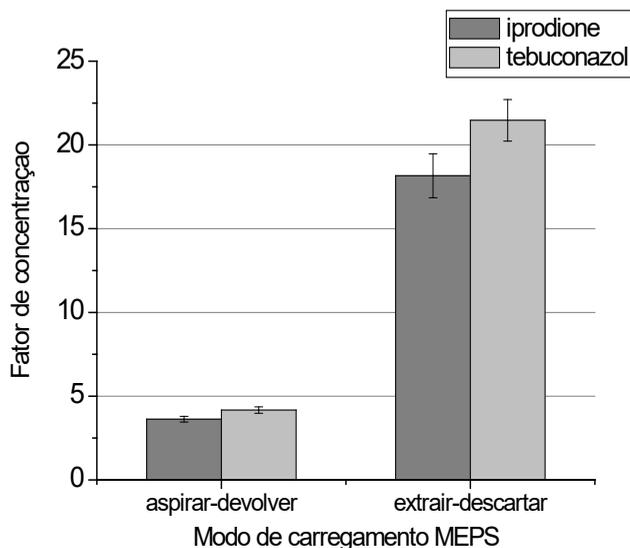


**Figura 3.** Cromatograma, obtido por HPLC, da mistura padrão: 1. iprodione  $1,00 \text{ mg L}^{-1}$ ; 2. tebuconazol  $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ .

O desempenho de cada modo de carregamento da técnica MEPS foi mensurado através do fator de concentração (equação 1), que compara a área cromatográfica de cada composto após o processo MEPS com a área cromatográfica da solução padrão do composto. Assim, quanto maior o fator de concentração, melhor será a eficiência do parâmetro avaliado na técnica MEPS.

$$\text{Fator de concentração} = \frac{\text{Área do composto após MEPS}}{\text{Área da solução padrão do composto}} \quad (3)$$

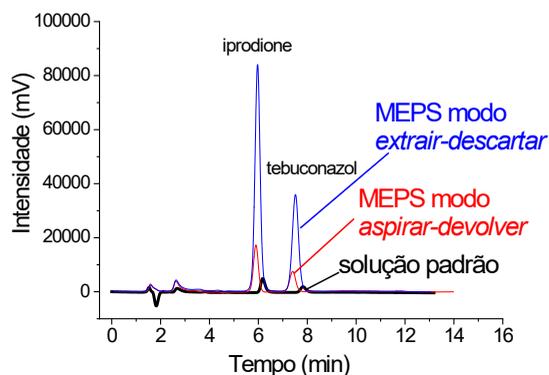
Os resultados obtidos nos dois modos de carregamento são ilustrados na Figura 4. Uma boa eficiência na extração foi observada quando o modo *aspirar-devolver* foi empregado, com fatores de concentração de 3,6 e 4,2 para iprodione e tebuconazol, respectivamente. Porém, neste modo de carregamento, o volume de amostra que atravessa o dispositivo MEPS para a extração é limitado ao volume da microsseringa, sendo  $400 \mu\text{L}$  o maior volume de amostra possível de ser utilizado.



**Figura 4.** Fator de concentração médio ( $n=3$ ) dos compostos, utilizando diferentes modos de carregamento de amostra na técnica MEPS (sorvente C8,  $400 \mu\text{L}$  de amostra, 5 ciclos).

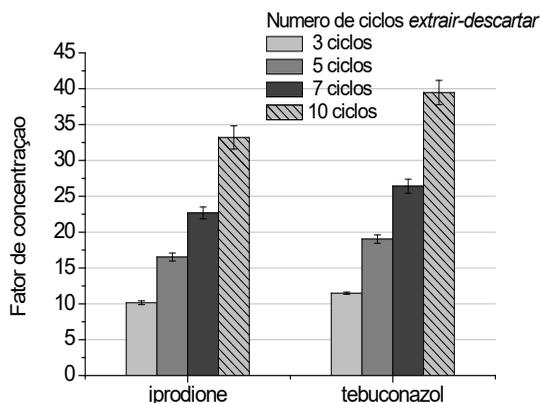
No modo *extrair-descartar*, o volume aspirado da amostra é descartado assim, em cada ciclo, uma nova alíquota da amostra atravessa o dispositivo e, dessa forma, uma maior quantidade de amostra entra em contato com o sorvente de extração, resultando em uma massa maior de analito retido. Os fatores de retenção obtidos no modo *extrair-descartar* para iprodione e tebuconazol (18,2 e 21,5, respectivamente) foram cerca de cinco vezes maiores do que os observados para o modo *aspirar-devolver*, ou seja, como foram utilizados cinco ciclos, o fator de concentração aumentou de forma proporcional à maior quantidade de amostra extraída. Outros trabalhos utilizando a técnica MEPS para a determinação de ftalatos,<sup>32</sup> flavonóides e fragrâncias,<sup>33,34</sup> também apontam que melhores resultados são obtidos com o modo “extrair-descartar”.

A Figura 5 ilustra a diferença na intensidade dos picos cromatográficos dos compostos com cada modo de carregamento.



**Figura 5.** Cromatogramas, obtidos por HPLC, para os compostos iprodione e tebuconazol na solução padrão ( $1,00 \text{ mg L}^{-1}$ ) e após MEPS com fase extratora C8, nos modos de carregamento *extrair-descartar* e *aspirar-devolver*.

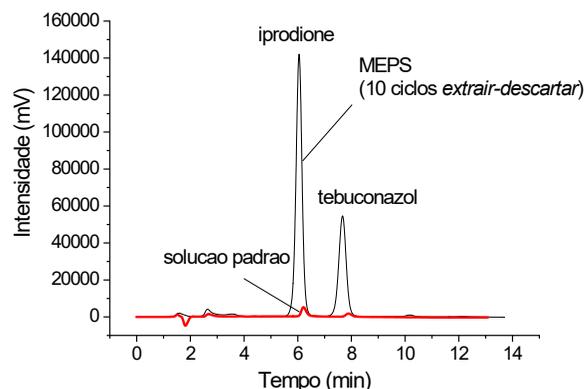
O modo de carregamento *extrair-descartar* foi avaliado também para diferentes quantidades de ciclos de carregamento. Foram avaliados 3, 5, 7 e 10 ciclos de carregamento *extrair-descartar* e os resultados são ilustrados na Figura 6.



**Figura 6.** Fator de concentração médio ( $n=3$ ) dos compostos usando MEPS com sorvente C8, para diferentes números de ciclos *extrair-descartar* (volume de amostra:  $400 \mu\text{L}$ ).

A eficiência do procedimento de extração aumentou significativamente com o aumento do número de ciclos *extrair-descartar*. Para ambos os compostos, com três ciclos, o fator de concentração foi superior a 10 (10,2 para iprodione e 11,5 para tebuconazol), tendo aumentado com

o aumento dos ciclos, atingindo valores muito elevados quando o procedimento foi realizado com 10 ciclos, onde foram observados fatores de concentração de 33,2 e 39,5 para iprodione e tebuconazol, respectivamente. O aumento na intensidade da banda cromatográfica de cada composto foi bastante significativo, como ilustrado na Figura 7.



**Figura 7.** Cromatogramas, obtidos por HPLC, para os compostos iprodione e tebuconazol na solução padrão ( $1,00 \text{ mg L}^{-1}$ ) e após MEPS com fase extratora C8 e 10 ciclos *extrair-descartar* (volume de amostra:  $400 \mu\text{L}$ ).

Este estudo mostrou que a otimização da etapa de carregamento de amostra na técnica MEPS foi fundamental para melhorar a detectabilidade dos compostos avaliados, principalmente quando um equipamento de cromatografia líquida convencional, com sistema de detecção ultravioleta é empregado, que costuma apresentar limites de detecção instrumental inferior aos equipamentos de cromatografia líquida que utilizam outros sistema de detecção, como por exemplo, espectrometria de massas.<sup>35</sup> O aumento de até 39,5 vezes no sinal analítico observado pode contribuir para o desenvolvimento de metodologia analítica para determinação desses agrotóxicos em concentrações tão baixas quanto aquelas obtidas com sistemas cromatográficos mais sensíveis. Outra vantagem obtida com a técnica MEPS apresentada neste estudo diz respeito à simplicidade, rapidez e baixo consumo de reagentes, uma vez que a extração e pré-concentração dos compostos foram feitas em cerca de 10 minutos, em um único procedimento, com consumo

muito pequeno de reagentes, onde foram utilizados 2,0 mL de amostra, 0,7 mL de acetonitrila, 0,6 mL de água e apenas 5 mg do sorvente (C8).

## Conclusões

A pré-concentração dos agrotóxicos iprodione e tebuconazol em água pela técnica MEPS foi mais significativa quando o modo de carregamento *extrair-descartar* foi utilizado e, com 10 ciclos de carregamento, foi possível observar fatores de concentração de 18,2 e 21,5 para iprodione e tebuconazol, respectivamente, o que resultou em uma melhora significativa na detectabilidade dos analitos no sistema cromatográfico utilizado (HPLC-UV). A técnica MEPS empregada é constituída de poucas etapas analíticas, sendo rápida e eficiente, proporcionando extração e pré-concentração dos analitos em uma única etapa. Em relação ao consumo de solventes, amostra e sorvente, a técnica otimizada utilizou 0,7 mL de acetonitrila, 0,6 mL de água, 2,0 mL de amostra e apenas 5 mg de C8. Os resultados obtidos neste estudo mostram o potencial da técnica apresentada para utilização no desenvolvimento de metodologia analítica para a determinação de resíduos de iprodione e tebuconazol em água por HPLC-UV.

## Agradecimentos

Nossos sinceros agradecimentos ao CNPq, CAPES e UFCAT pelo suporte.

## Referências

- JARDIM, I. C. S. F.; ANDRADE, J. A.; QUEIROZ, S. C. N.; Quim. Nova **2009**, 32, 996.
- LAMBERTH, C.; JEANMART, S.; LUKSCH, T.; Plant, A.; Science **2013**, 341, 742.
- YILDIZDAS, H. Y.; OZLU, F.; EFEUGLU, P.; DAGLIOGLU, N.; SATAR, M.; J. Matern.-FetalNeonatal Med. **2019**, 32, 2387.
- PAN, L.; SUN, J.; LI, Z.; ZHAN, Y.; XU, S.; ZHU, L.; Environ. Sci. Pollut. Res. **2018**, 25, 4.
- GAMA, A. F.; CAVALCANTE, R. M.; DUAVÍ, W. C.; SILVA, V. P. A.; NASCIMENTO, R. F.; J Soils Sediments **2017**, 17, 1160.
- DUAVÍ, W. C.; GAMA, A. F.; OLIVEIRA, A. H. B. De; NASCIMENTO, R. F.; CAVALCANTE, R. M.; Quim. Nova **2015**, 38, 622.
- ALBUQUERQUE, A. F.; RIBEIRO, J. S.; KUMMROW, F.; NOGUEIRA, J. A.; MONTAGNER, C. C.; UMBUZEIRO, G. A.; Environ Sci Process Impacts **2016**, 18, 779.
- KIM, K.; KABIR, E.; JAHAN, S. A.; SCI. Total Environ. **2017**, 575, 525.
- BATTAGLIN, W. A.; SMALLING, K. L.; ANDERSON, C.; CALHOUN, D.; CHESTNUT, T.; MUTHS, E.; Sci. Total Environ. **2016**, 566, 320.
- MONTAGNER, C. C.; VIDAL, C.; ACAYABA, R. D.; JARDIM, W. F.; JARDIM, I. C. S. F.; UMBUZEIRO, G. A.; Anal. Methods **2014**, 6, 6668.
- BERIJANI, S.; SADIGH, M.; POURNAMDARI, E.; J. CHROMATOGR. Sci. **2016**, 54, 1061.
- MADEJ, K.; JONDA, A.; BORCUCH, A.; PIEKOSZEWSKI, W.; CHMIELARZ, L.; Gil, B.; Microchem. J. **2019**, 147, 962.
- KILJANEK, T.; NIEWIADOWSKA, A.; SEMENIUK, S.; GAWEL, M.; BORZEKA, M.; POSYNIK, A.; J. CHROMATOGR. A **2016**, 1435, 100.
- CAI, J.; CHEN, G.; QIU, J.; JIANG, R.; ZENG, F.; ZHU, F.; OUYANG, G.; Talanta **2016**, 146, 375.
- FREITAS, S. S.; SERAFIM, F. A. T.; LANÇAS, F.; J. BRAZ. Chem. Soc. **2018**, 29, 1140.
- CARDOSO, J. M.; FREITAS, S. S.; BRAZILIAN J. Dev. **2020**, 6, 98803.
- DIONÍSIO, A. G. G.; BATISTÃO, M. B.; SANTOS, V. B.; ICERI, T. M.; CASSIANO, N. M.; CASS, Q. B.; Sci. Chromatogr. **2010**, 2, 19.
- TOFFOLI, A. L. D.; LANÇAS, F. M.; Sci. Chromatogr. **2015**, 7, 297.
- DIAS, A. N.; SIMÃO, V.; MERIBE, J.; CARASEK, E.; Talanta **2015**, 134, 409.
- TANKIEWICZ, M.; BIZIUK, M.; Anal. Bioanal. Chem. **2018**, 410, 1533.
- AHMADI, F.; ASSADI, Y.; HOSSEINI, S. M. R. M.; REZAEI, M.; J. CHROMATOGR. A **2006**, 1101, 307.
- KHALILI-ZANJANI, M. R.; YAMINI, Y.; YAZDANFAR, N.; SHARIATI, S.; Anal. Chim. Acta **2008**, 606, 202.
- MOHAMED, A. R.; J. Chromatogr. B **2004**, 801, 317.
- YANG, L.; SAID, R.; ABDEL-REHIM, M. J.; J. Chromatogr. B **2017**, 1043, 33.
- ABDEL-REHIM, M.; Anal. Chim. Acta **2011**, 701, 119.
- MOEIN, M. M.; ABDEL-REHIM, A.; ABDEL-REHIM, M.; TrAC - Trends Anal. Chem. **2015**, 67, 34.
- DU, W.; ZHAO, G.; FU, Q.; SUN, M.; ZHOU, H.; CHANG, C.; Food Chem. **2017**, 145, 789.

28. ZHOU, J.; ZHANG, J.; LI, F.; LIU, J.; J. Hazard. Mater. **2016**, 308, 294.
29. WANG, YEI-SHUNG; WEN, CHIH-YUAN; CHIU, TZU-CHUAN; WEN, JUI-HUNG.; Ecotoxicol. Environ. Saf. **2004**, 59, 127.
30. ZHANG, M.; WANG, W.; ZHANG, Y.; TENG, Y.; XU, Z.; Sci. Total Environ. **2017**, 599, 254.
31. QUINTO, M.; SPADACCINO, G.; NARDIELLO, D.; PALERMO, C.; AMODIO, P.; Li, D.; CENTONZE, D.; J. Chromatogr. A **2017**, 1371, 30.
32. KAUR, RAMANDEEP; HEENA; KAUR, RIPNEEL; RANI, S.; MALIK, A. K.; J. Sep. Sci. **2016**, 39, 923.
33. SILVA, C. L.; GONÇALVES, J. L.; CÂMARA, J. S.; Anal. Chim. Acta **2012**, 739, 89.
34. VALLECILLOS, L.; POCURULL, E.; BORRULL, F.; J. Chromatogr. A **2012**, 1264, 87.
35. KAUR, M.; RANI, S.; MALIK, A. K.; AULAKH, J. S.; J. Chromatogr. Sci. **2014**, 52, 977.

---

## Wagner A. O. Júnior & Silvia S. Freitas\*

Instituto de Química, Universidade Federal de Catalão (UFCAT), Av. Dr. Lamartine P. de Avelar, 1120, CEP: 75704-020, Catalão, GO

\*E-mail: [silviafreitas@ufcat.edu.br](mailto:silviafreitas@ufcat.edu.br)

## Uso do Biochar Produzido a partir da Fibra do Coco para Remoção de Íons $Pb^{2+}$ em Meio Aquoso

*Use of Biochar Produced from Coconut Fiber for Removal of  $Pb^{2+}$  ions in Aqueous Medium*

Monique B. Oliveira, Edmar I. Melo, Kátia R. A. Belaz,  
Bruno E. S. Costa, Gabriella A. P. Barbosa & Luciana M.  
Coelho

A eficiência do biochar da fibra de coco foi investigada para remover íons  $Pb^{2+}$  em amostras de água. O biochar (10 mg) obtido por pirólise a 300°C e granulometria  $<150\mu m$  indicou condições favoráveis para adsorção em pH 5,0, alcançando remoção superior a 90%. O equilíbrio foi estabelecido com 60 min, sendo que os resultados experimentais se adequaram a cinética de pseudo-primeira ordem. Isotermas de *Langmuir e Freundlich* foram testadas obtendo-se  $R^2 > 0,99$ , indicando que a de adsorção não pode ser explicado apenas por um mecanismo. O biochar da fibra de coco apresentou potencial para remoção de íons  $Pb^{2+}$  com capacidade máxima adsortiva de 15,09  $mg\ g^{-1}$ .

**Palavras-chave:** *biochar; coco; chumbo.*

The adsorption efficiency of coconut fiber biochar was investigated to remove  $Pb^{2+}$  ions in contaminated water samples. Biochar (10 mg) obtained by pyrolysis at 300°C and particle size  $<150\ \mu m$  indicated conditions developed for adsorption at pH 5.0, achieving removal greater than 90%. Equilibrium was established after 60 min, with pseudo-first order kinetics being the best fit to the experimental data. The Langmuir and Freundlich isotherms were tested with  $R^2 > 0.99$ , indicating that the adsorption mechanism cannot be explained by just one mechanism. Coconut fiber biochar showed potential for removing  $Pb^{2+}$  ions with a maximum adsorptive capacity of 15.09  $mg\ g^{-1}$ .

**Keywords:** *biochar; coconut; lead.*

## Introdução

A água é um recurso natural necessário ao desenvolvimento de várias atividades econômicas como agricultura, mineração, metalurgia e usinas hidrelétricas. No entanto, com o passar dos anos, a poluição do meio aquático tornou-se um problema global e um dos maiores desafios para a sociedade.<sup>1,2</sup>

Entre os tipos de poluição da água, a causada por metais tóxicos é perigosa e gera grande preocupação. Os metais tóxicos contaminam a água naturalmente, como por deposição atmosférica e a erosão da matriz geológica, ou através de atividades humanas causadas por águas residuais industriais, esgotos, mineração, resíduos industriais e agroquímicos, situações essas que têm potencial para colocar em perigo a saúde pública, a flora e a fauna devido à sua capacidade de bioacumulação, e carcinogênica.<sup>3-5</sup>

Os metais tóxicos são elementos de ocorrência natural e podem ser definidos como espécies que apresentam massa específica superior a  $5,00 \text{ g cm}^{-3}$ , tais como o chumbo, cromo, mercúrio, cobalto, cádmio, níquel dentre outros.<sup>6</sup> Alguns desses metais são micronutrientes essenciais ao metabolismo biológico, enquanto outros não são essenciais e possuem propriedades altamente tóxicas, como é o caso do chumbo. E mesmo aqueles considerados essenciais podem se tornar tóxicos quando encontrados em altas concentrações.<sup>3-5</sup>

O chumbo (Pb) é encontrado em determinados tipos de minerais principalmente na forma das espécies  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{6+}$ . Segundo Sharm, *et al.*, (2021)<sup>3</sup> o chumbo é um dos principais poluentes ambientais e é amplamente aplicado em diversos materiais, como na produção industrial bélica, em soldagem, baterias automotivas, corantes, inseticidas, na mineração, entre outros. Este metal não tem função fisiológica para animais vivos sendo altamente tóxico mesmo em níveis traço.<sup>1,6,7</sup> A resolução CONAMA nº 357 determina que a quantidade máxima de chumbo total em água doce classe 1, é de  $10 \mu\text{g L}^{-1}$ . Já para águas residuárias a resolução estipula a concentração total de chumbo de até  $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ , dos quais podem ser descartados em recursos hídricos.<sup>8</sup>

Portanto, é de grande importância detectar e remover os íons chumbo provenientes do meio aquático, incluindo

água potável e das águas residuais do ponto de vista sanitário, governamental e científico. Vários métodos são utilizados para a remoção do chumbo em soluções aquosas. Os métodos tradicionais incluem precipitação química, filtração, tecnologia de membrana e uso de adsorventes, como carvão ativado.<sup>3,9-11</sup>

Diante da necessidade de desenvolver tecnologias para uma remediação limpa, econômica e sustentável, a adsorção é uma das tecnologias alternativas mais favoráveis por oferecer métodos de remediação simples, ecológicos e permite rápida remoção ou imobilização com baixo custo, além da capacidade de remover metais em baixas concentrações.<sup>11-13</sup>

Existem vários materiais que se habilitam como adsorventes, sendo os principais o carvão ativado, alumina, argila e resinas orgânicas disponíveis comercialmente. Com o crescente interesse no uso de materiais adsorventes mais acessíveis, o biochar é um bioadsorvente com alta capacidade de adsorção de metais devido à sua natureza porosa, rica em carbono, estruturas aromáticas e grupos funcionais. O biochar é obtido por pirólise ( $300\text{-}700^\circ\text{C}$ ) de diversas fontes de biomassa, geralmente sob condições isentas ou limitadas de oxigênio.<sup>11-14</sup>

Considerando a diversidade e a grande quantidade de biomassa disponível em todo o Brasil, a tecnologia do biochar obtido da fibra de coco se mostra econômica e ambientalmente atrativa. A fibra do coco é um resíduo lignocelulósico rico em matéria orgânica e apresenta propriedades estruturais com potencial adsorvente para remoção de íons de metais tóxicos, como  $\text{Pb}^{2+}$  em águas contaminadas.<sup>11</sup>

Em relação a produtividade de coco, o Brasil ocupa o primeiro lugar com  $11.630 \text{ nozes ha}^{-1}$ . Logo, os resíduos de casca de coco são materiais atrativos não só pelo baixo custo, mas também porque são recursos facilmente disponíveis, acessíveis, naturais e renováveis. Que podem auxiliar na remediação de metais tóxicos na água.<sup>15,16</sup>

Como uma solução ecologicamente correta para promover a gestão e utilização sustentável destes resíduos agrícolas, contribuindo para a proteção ambiental e trazendo algum valor econômico aos resíduos, este estudo avaliou a conversão de fibra de coco em biochar com o objetivo de remediação de águas contaminadas com  $\text{Pb}^{2+}$ .

# Metodologia

## REAGENTES E MATERIAIS

Solução estoque de  $Pb^{2+}$  100 mg  $L^{-1}$  (Specsol) foi preparada com água deionizada, obtida através do sistema Ultrapure Water (Merck, Millipore). O pH das amostras foram controlados através do uso das soluções de  $HNO_3$  (Dinâmica) e  $NaOH$  nas concentrações de 0,1 mol  $L^{-1}$ , com auxílio de um pHmetro digital (Hanna).

A agitação constante foi proporcionada pelo uso de uma mesa agitadora (Mod. 109) operando em 150 rpm. Para obtenção do biochar, foi utilizado um forno tipo mufla (EDG-3PS). A determinação de chumbo foi realizada utilizando um Espectrômetro de Absorção Atômica por Chama (FAAS) (Perkin Elmer, AAnalyst 400), operando a partir da mistura de gás acetileno (2,5  $L\ min^{-1}$ ) e ar comprimido (10  $L\ min^{-1}$ ), com uso de uma lâmpada de catodo (283,31 nm) e abertura da fenda espectral de 2,7 nm.

Para caracterização estrutural do material adsorvente foram empregados um Espectrômetro no Infravermelho Médio com Transformada de Fourier (FT-IR, Shimadzu, Prestige-21) utilizando amostras prensadas em forma de pastilha com  $KBr$  (proporção 100:1  $KBr$ /amostra); Energia Dispersiva de Raios-X (EDX-7000, Shimadzu), com energia variando 0 a 45 keV e 100,0 mg do material; e um Microscópio eletrônico de varredura (Jeol, JSM-6610), utilizando amostras revestidas com filme de ouro (Desk V, Denton Vacuum), fixadas em uma porta amostra de cobre com o auxílio de uma fita de carbono.

## PREPARO DO BIOCHAR DA FIBRA DE COCO

Os resíduos de coco verde foram obtidos do comércio local. A fibra de coco foi descascada, desfiada, triturada no liquidificador e lavada com água destilada. Posteriormente o material foi seco na estufa a 90 °C durante 48 horas. A pirólise da fibra de coco foi realizada em três diferentes temperaturas finais de carbonização: 300°C, 500 °C e 700 °C. A mufla foi programada em um tempo de aquecimento de 30 min através de uma rampa crescente na proporção de: 10 °C  $min^{-1}$ . Após a pirólise, o biochar foi macerado com auxílio de um almofariz de porcelana.

Utilizou-se peneiras (Berfel) para separação granulométrica do biochar com diâmetros de partícula nas faixas: > 850  $\mu m$ , 575  $\mu m$ , 275  $\mu m$ , 200  $\mu m$  e 150  $\mu m$ . O pó do material foi acondicionado em recipientes separados de acordo com cada granulometria.

## ENSAIOS DE ADSORÇÃO

Para cada teste de adsorção avaliado (variação da temperatura de pirólise, da massa e granulometria do biochar, bem como do pH do meio), foi adicionada uma alíquota de 10,0 mL de solução de  $Pb^{2+}$  10 mg  $L^{-1}$  em tubo Falcon® contendo 10,0 mg do material adsorvente (biochar). A mistura foi deixada em agitação por 10 min em mesa agitadora (150 rpm). Após esse tempo de contato, a suspensão foi filtrada com auxílio de um papel filtro e funil. O filtrado foi coletado e levado para determinação da concentração remanescente de chumbo por FAAS.

## CINÉTICA E ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

Ensaio de adsorção foram efetuados para verificação do comportamento cinético do íon  $Pb^{2+}$  pelo biochar obtido a 300°C. Neste estudo, uma alíquota de 10,0 mL da solução do metal na concentração de 10,0 mg  $L^{-1}$  foi adicionada a 10,0 mg do biochar em tubos Falcon®. As misturas foram agitadas a 150 rpm em intervalos de tempo entre 1,0 e 60 minutos. Após o intervalo de tempo determinado, foi feita a filtração e o sobrenadante (filtrado) foi levado para determinação da concentração remanescente de íons  $Pb^{2+}$  por FAAS.

Para aplicação das isotermas de adsorção, frente aos modelos de Langmuir, Freundlich e Sips, foram realizados ensaios com 10,0 mL de solução de  $Pb^{2+}$  em concentrações variando de 1,0 a 40,0 mg  $L^{-1}$ . O tempo de contato foi de 60 min utilizando 10,0 mg do biochar da fibra de coco, mantendo as demais variáveis fixadas nas condições otimizadas. Em todos os casos a relação de massa do metal que foi adsorvida no equilíbrio, por grama de biochar, ( $q_e$ ), foi calculada de acordo com a equação 1, da qual,  $C_0$  representa a concentração inicial do adsorvato (mg  $L^{-1}$ );  $C_e$  é a concentração do adsorvato no equilíbrio (mg  $L^{-1}$ );  $V$  é o volume da solução (L), e  $m$  é a massa do adsorvente (mg):

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (1)$$

## Resultados e Discussões

### CARACTERIZAÇÃO DO BIOCHAR

A elucidação dos grupos funcionais presentes na estrutura do biochar foi avaliada mediante a obtenção do espectro FT-IR ( $4500 - 500 \text{ cm}^{-1}$ ) apresentado na Figura 1. Observa-se que o espectro apresenta um perfil característico de um material ligno-celulósico, do qual pode se destacar uma banda intensa na região  $3419$  a  $3523 \text{ cm}^{-1}$  correspondente às vibrações de estiramentos das ligações  $-\text{OH}$ , sendo este grupo característico da estrutura da celulose.<sup>17,18</sup>

A região compreendida entre  $1500 \text{ cm}^{-1}$  e  $1512 \text{ cm}^{-1}$  apresentam bandas que podem ser atribuídas aos modos vibracionais do esqueleto aromático provenientes da lignina. O estiramento em  $1050 \text{ cm}^{-1}$  é referido ao grupo  $-\text{C}-\text{O}$  de álcoois e fenóis. Sugere-se que a lignina seja preservada no biochar obtido nas temperaturas de  $300^\circ\text{C}$ ,  $500^\circ\text{C}$  e  $700^\circ\text{C}$  pelo fato de sua temperatura de degradação ser superior as temperaturas estudadas.<sup>19</sup> Infere-se, portanto, que os grupos funcionais da fibra de coco verde *in natura* e no biochar, que podem contribuir ativamente na adsorção, estão distribuídos na forma de álcoois, fenóis, ésteres e éter.

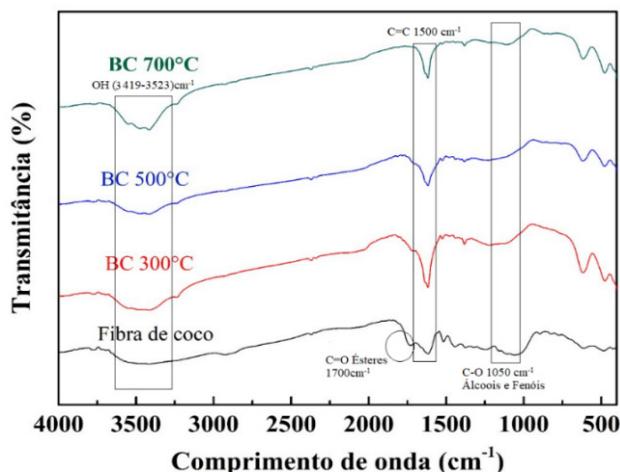


Figura 1. Espectros FT-IR do biochar obtido nas temperaturas de pirólise de 300, 500 e  $700^\circ\text{C}$  em comparação com a fibra de coco *in natura*.

A técnica de Espectrometria de Energia Dispersiva de Raios-X (EDX) foi utilizada para análise elementar,

possibilitando a verificação dos elementos químicos que estão presentes na superfície do biochar. Os resultados indicam que o material em estudo é constituído principalmente por potássio, cálcio, ferro, fósforo e silício. Demais elementos, como enxofre, cromo, cobre, manganês e estrôncio, estão presentes em quantidades menores (Figura 2). A técnica de EDX também foi aplicada ao biochar obtido após o processo de adsorção, do qual pode-se verificar uma quantidade relativa na faixa de 0,7-1,3 % em massa de chumbo presente, confirmando a capacidade do material em adsorver ions  $\text{Pb}^{2+}$ .

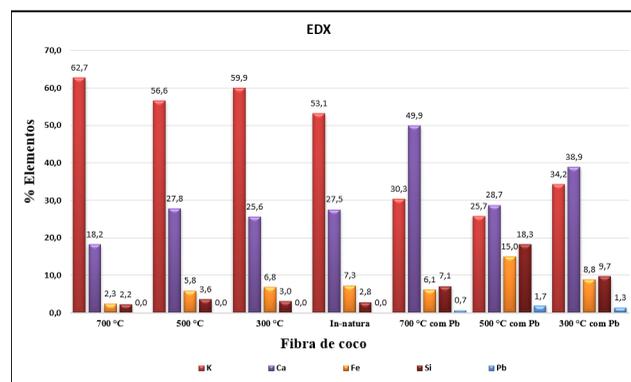
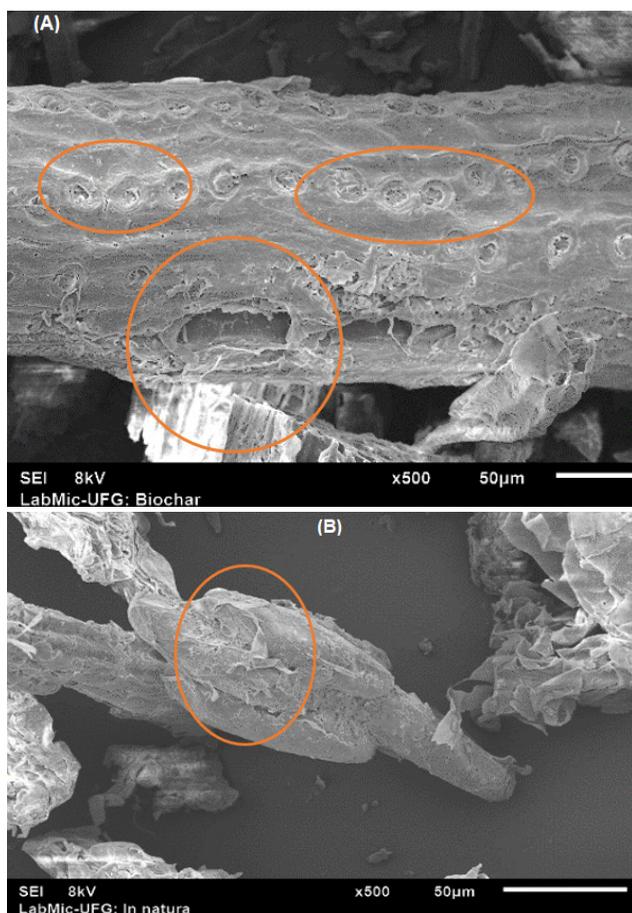


Figura 2. Proporção de massa elementar obtido do espectro de energia dispersiva de Raios-X para o biochar nas temperaturas de pirólise ( $300$ ,  $500$  e  $700^\circ\text{C}$ ) antes e após o processo de adsorção de  $\text{Pb}^{2+}$ , e em comparação com a fibra de coco *in natura*.

A microscopia eletrônica de varredura permitiu analisar a morfologia do biochar em comparação com a do material *in natura* (fibras da casca de coco). As imagens de micrografias evidenciam que o biochar obtido da fibra de coco a  $300^\circ\text{C}$  obteve um desenvolvimento melhor da porosidade em relação ao material *in natura*. Observa-se uma maior quantidade de cavidades no material, e uma superfície irregular com lacunas vazias, e presença de filamentos e cutículas em algumas partes do biochar. A fibra de coco *in natura* apresenta algumas rugosidades em sua superfície, que pode ser proveniente do processo de trituração do material.

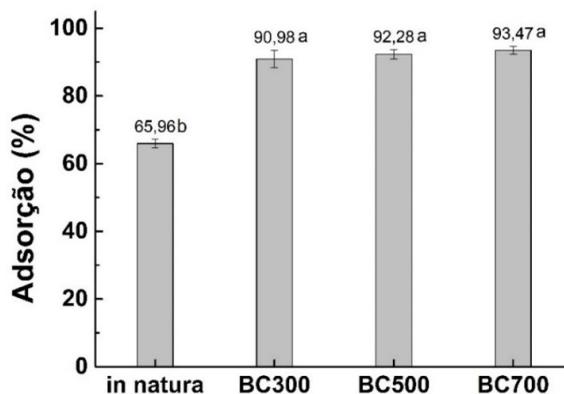


**Figura 3.** Micrografias obtidas por MEV do biochar (A) e da fibra de coco *in natura* (B) em magnificação de 500X.

### ESTUDO DA TEMPERATURA DE PIRÓLISE

A temperatura de pirólise do biochar variou em 300, 500 e 700° C. Essa faixa de temperatura estudada é decorrente de uma pirólise lenta, do qual proporciona um longo tempo de residência, e conseqüentemente a formação de um carvão de melhor qualidade, sem a formação de gases. As distintas temperaturas no decorrer do processo de pirólise geram a criação de micro poros, por causa da perda de moléculas da água na desidratação. Com isso, aumenta a porosidade do material, e desse modo, resulta no aumento da área superficial. A Figura 4 apresenta os resultados da

adsorção de íons  $Pb^{2+}$  frente aos carvões obtidos para cada temperatura, em comparação com o uso da fibra de coco *in natura* como adsorvente.



**Figura 4.** Efeito da temperatura de pirólise do biochar (BC) na eficiência de adsorção de  $Pb^{2+}$  em comparação com a fibra de coco *in natura*. A distinção entre as letras indica diferença significativa (95% de confiança) entre os resultados ( $n=3$ ).

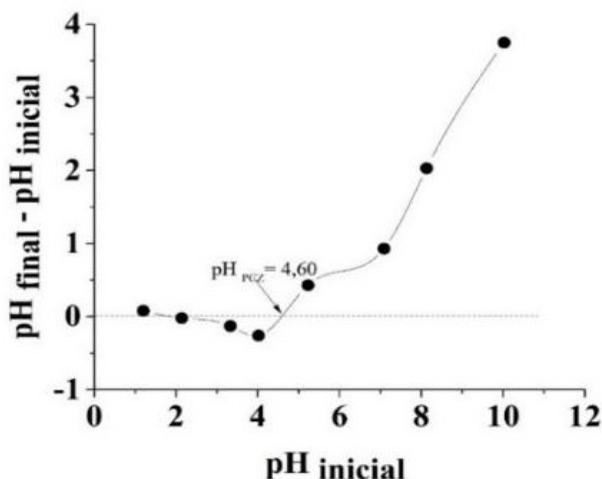
Pode-se verificar que a fibra de coco *in natura* apresentou um desempenho inferior, demonstrando que o biochar é mais eficiente no processo de adsorção de íons  $Pb^{2+}$ . Foi observado também que não houve diferença significativa na adsorção para as diferentes temperaturas de pirólise do biochar. Portanto optou-se por utilizar o material obtido em 300 °C para realização dos demais experimentos. Em menor temperatura têm-se um gasto menor de energia, constituindo uma vantagem para o processo como um todo.

### PONTO DE CARGA ZERO E EFEITO DA VARIAÇÃO DO PH

O ponto de carga zero ( $pH_{PCZ}$ ) é uma variável significativa para caracterização de materiais, e assim permite presumir a presença de carga superficial do adsorvente em função do pH. Os grupos funcionais presentes na estrutura do biochar respondem pela atividade dos sítios ativos, através da carga superficial das partículas provenientes da ionização desses grupos. Estes podem apresentar uma afinidade por íons metálicos mediante interação eletrostática, complexação,

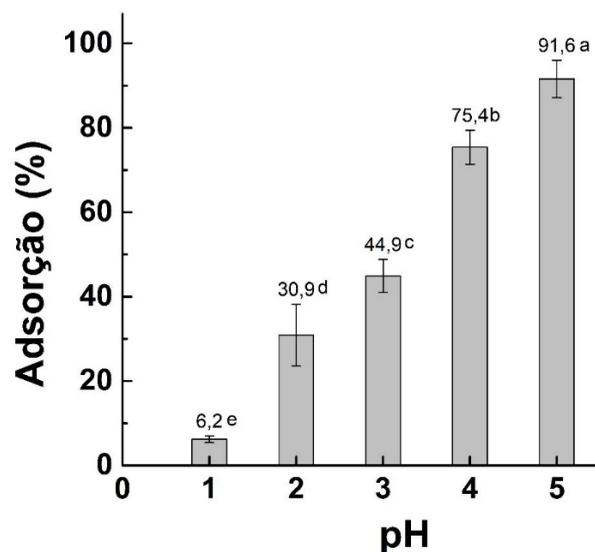
dentre outros mecanismos, e desta forma promover uma adsorção eficiente entre o biochar e o íon  $Pb^{2+}$ .

A Figura 5 ilustra o resultado do ponto de carga zero ( $pH_{PCZ}$ ). Foi observado que o  $pH_{PCZ}$  do biochar da fibra de coco é de 4,6, indicando que neste pH tem-se uma carga superficial líquida do adsorvente nula, devido ao balanço equivalente de cargas positivas e negativas. Pode-se prever que para valores de pH inferiores a 4,6, o biochar apresenta uma maior área de carga positiva, o que favorece a adsorção de ânions. Quando o pH do meio acima do  $pH_{PCZ}$  (>4,6), a sua superfície do biochar está carregada negativamente, e conseqüentemente é mais eficaz para a adsorção de espécies catiônicas.



**Figura 5.** Estudo do ponto de carga zero ( $pH_{PCZ}$ ) do biochar da fibra de coco.

O estudo do pH foi conduzido em valores compreendido entre 1 e 5. Valores de pH elevados não foram avaliados para evitar precipitação do chumbo na forma de hidróxido. De acordo com a Figura 6, a porcentagem de adsorção de  $Pb^{2+}$  é menor entre pH 1 a 3, ocorrendo um acréscimo de adsorção em pH 4, até o alcance do melhor resultado em pH 5, com 91,6 %. Portanto, o pH 5 foi selecionado para as próximas etapas de otimização. Neste pH, a superfície do biochar se encontra carregada negativamente, o que favorece a adsorção do íon  $Pb^{2+}$ .



**Figura 6.** Efeito da variação do pH do meio sobre a adsorção de íons  $Pb^{2+}$ . A distinção entre as letras indica diferença significativa (95% de confiança) entre os resultados ( $n=3$ ).

#### EFEITO DA VARIAÇÃO DA MASSA E GRANULOMETRIA DO BIOCHAR.

As Figuras 7A e 7B apresentam respectivamente, o efeito da variação da massa e do diâmetro de partícula do biochar, sobre a adsorção de íons  $Pb^{2+}$ . Observa-se que houve um aumento da adsorção, passando-se de 5 a 10 mg do biochar. Esse aumento na eficiência é devido ao conseqüente aumento do número de sítios ativos presentes na massa do adsorvente responsáveis pela adsorção do metal. Para valores de massa superiores, não foi observado ganho significativo na adsorção de  $Pb^{2+}$ , indicando um estabelecimento da condição de equilíbrio entre a disponibilidade de sítios ativos e a quantidade de íons  $Pb^{2+}$  no meio.

Já com relação a variação da granulometria do adsorvente, observa-se que a porcentagem de adsorção de  $Pb^{2+}$  aumenta à medida que o diâmetro da partícula diminui. Melhores resultados foram obtidos utilizando granulometria <150  $\mu m$ . Para os demais diâmetros de partícula, não houve diferença significativa mantendo-se o resultado praticamente constante. Sabe-se que o menor diâmetro de partícula está relacionado com uma maior

superfície de contato do adsorvente. O tamanho dos poros também influencia no acesso das moléculas do analito na parte interna do adsorvente e assim, o tamanho dos poros é um importante parâmetro em relação à capacidade de adsorção do biochar.

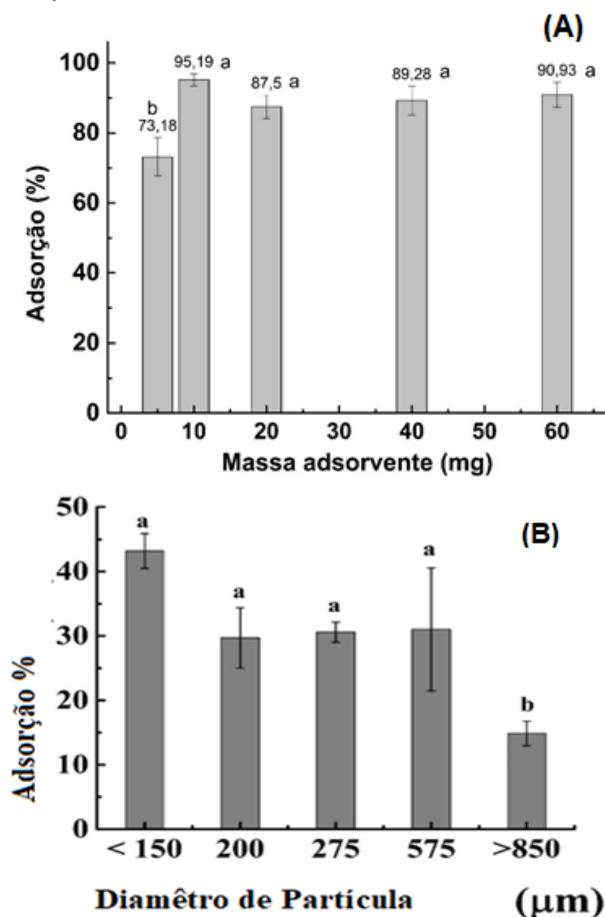


Figura 7. Estudo da variação da massa (A) e granulometria (B) do biochar da fibra de coco. A distinção entre as letras indica diferença significativa (95% de confiança) entre os resultados ( $n=3$ ).

## ESTUDO DA CINÉTICA DE ADSORÇÃO

A cinética de adsorção avalia o fator determinante da velocidade de adsorção do analito em uma fase líquida em função do tempo. O processo de adsorção pode ser classificado por três diferentes situações: a transferência de massa externa, difusão do poro e difusão na superfície

do material. Os modelos cinéticos são empregados para averiguar qual mecanismo governa o processo de adsorção, sendo os modelos de pseudo-primeira ordem e o pseudo-segunda ordem os mais usuais.<sup>20</sup>

A cinética de pseudo-primeira ordem explica a adsorção como um fenômeno físico-químico controlado pela quantidade de sítios ativos disponíveis no adsorvente. Já na cinética de pseudo-segunda ordem, a velocidade de adsorção dependente não somente da quantidade de sítios ativos, mas também da relação em massa do analito adsorvido quando o equilíbrio é atingido. Considera-se ainda, que a etapa limitante da adsorção é caracterizada por interações químicas na interface.

O modelo cinético de pseudo-primeira ordem é descrito na equação 2, onde  $k_1$  é a constante de taxa de adsorção ( $\text{min}^{-1}$ ),  $q_t$  e  $q_e$  são respectivamente a quantidade do analito que é adsorvida por grama de adsorvente em um tempo determinado  $t$  em minutos, e no alcance do equilíbrio. Este modelo é fundamentado na habilidade de adsorção de sólidos contaminantes, tais como íons metálicos e poluentes orgânicos.

$$q_t = q_e (1 - e^{-k_1 t}) \quad (2)$$

Já o modelo de pseudo-segunda ordem está relacionado com o compartilhamento ou troca de elétrons através dos átomos presentes nos sítios ativos do adsorvente, que podem atuar como ácidos ou bases de Lewis. Este modelo pode ser definido de acordo com a equação 3, em que  $k_2$  é denominada a constante da taxa de adsorção de segunda ordem ( $\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$ ).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_t - q_e)^2 \quad (3)$$

Um outro modelo denominado cinética de Avrami, relaciona várias ordens de velocidade, que se modifica quando o adsorvato entra em contato com o adsorvente. De acordo com o modelo de Avrami, a taxa de adsorção não se torna constante, ocasionando em valores de ordens fracionárias, conforme o tempo e a concentração inicial do adsorvato. A equação da cinética de Avrami está representada abaixo (equação) :

$$q_t = q_e [1 - \exp(-k_{AV} t)]^{n_{AV}} \quad (4)$$

onde  $q_t$  é a quantidade que é adsorvida analito ( $\text{mg g}^{-1}$ ) no tempo  $t$  (min);  $q_e$  é a quantidade adsorvida do analito ( $\text{mg g}^{-1}$ ) no equilíbrio,  $k_{AV}$  é a constante cinética de Avrami, e  $n_{AV}$  é a ordem fracionária referente ao mecanismo de adsorção.

A Figura 8 apresenta o ajuste não linear dos resultados experimentais dos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e o modelo de Avrami, para adsorção de íons  $\text{Pb}^{2+}$  usando o biochar da fibra de coco como adsorvente.

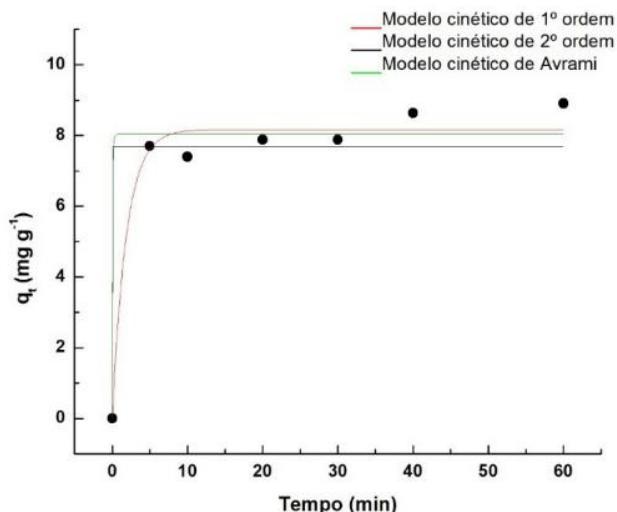


Figura 8. Ajustes não lineares dos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e Avrami.

Os ajustes dos dados experimentais foram confrontados em relação aos valores do coeficiente de determinação ( $R^2$ ) obtidos para cada modelo. Para averiguar a discrepância em relação aos valores experimentais com os respectivos valores esperados, utilizou-se o teste Chi-sqr ( $\chi^2$ ), representado pela equação 5. Tais parâmetros foram avaliados em conjunto, a fim de estimar qual modelo cinético melhor se ajusta aos dados experimentais.

$$\chi^2 = \sum_1^n (q_{\text{experimental}} - q_{\text{modelo}})^2 / q_{\text{modelo}} \quad (5)$$

Com base nos resultados expressos na Tabela 1, o modelo que melhor se ajusta é o de pseudo-primeira ordem. Propõe-se que o mecanismo envolvido na adsorção tenha uma contribuição de fisissorção (adsorção física), sendo uma adsorção reversível do analito, que depende

da disponibilidade de sítios ativos do biochar, sendo que a taxa de ocupação é equivalente à quantidade de sítios ativos livres, proporcionando que os íons do analito se liguem a um sítio ativo de cada vez.

Tabela 1. Parâmetros obtidos para os modelos estudados na cinética de adsorção.

Pseudo-primeira ordem				
$k_1$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$q_e$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	$R^2$	$\chi^2$	
$0,5332 \pm 0,2499$	$8,16799 \pm 0,29567$	0,97428	0,29567	
Pseudo-segunda ordem				
$k_2$ ( $\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$ )	$q_e$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	$R^2$	$\chi^2$	
$8,5801 \times 10^{19} \pm 1,4921 \times 10^{32}$	$7,68849 \pm 0,30892$	0,95572	0,50895	
Avrami				
$k_{AV}$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$q_e$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	$R^2$	$\chi^2$	$n_{AV}$
$5,7060 \pm 4,0841 \times 10^{11}$	$8,06053 \pm 0,25953$	0,9707	0,33677	0,1

## ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

A relação entre a concentração inicial do adsorvato e a sua respectiva quantidade adsorvida quando se estabelece o equilíbrio termodinâmico, é investigada através das isotermas de adsorção. O estudo das isotermas são úteis para estimar a quantidade máxima de adsorvato que pode ser retida em uma determinada massa do adsorvente a uma determinada temperatura constante.

Dentre os modelos existentes para o estudo das isotermas de adsorção, se destacam os de *Langmuir* e de *Freundlich*. A isoterma de *Langmuir* é descrita matematicamente pela similaridade energética entre os sítios ativos, e pela especificidade do processo de interação com o adsorvato. Quando a espécie química é vez adsorvida, esta não interage com outros sítios. A adsorção se limita através da formação de uma camada monomolecular, sendo cada sítio responsável por adsorver uma única espécie química. A isoterma de *Freundlich* considera a relação do adsorvato em sistemas não ideais, envolvendo superfícies de materiais adsorventes não homogêneos. O processo de adsorção acontece com a formação de multicamadas, ocorrendo variação na energia de adsorção à medida que cada sítio ativo está sendo ocupado. A equação 6 representa

o modelo da isoterma de *Langmuir*, enquanto a equação 7 representa o modelo de *Freundlich*.<sup>20</sup>

$$q = \frac{q_{\max} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (6)$$

$$q_e = k_F C_e^{1/n} \quad (7)$$

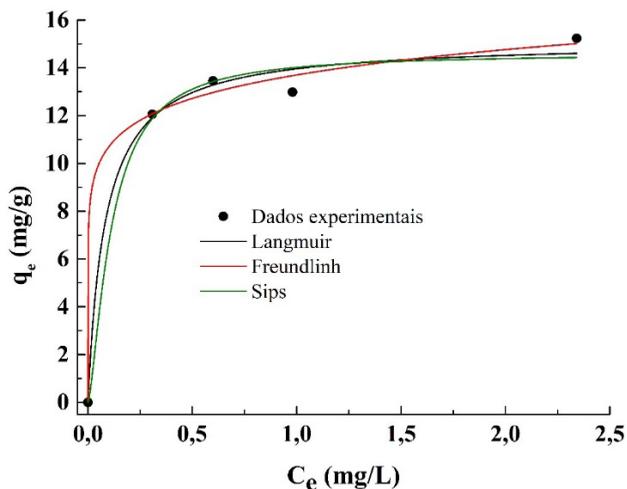
Dos parâmetros de *Langmuir*, tem-se que  $q$  é igual a fração adsorvida no equilíbrio por unidade de massa do adsorvente ( $\text{mg g}^{-1}$ );  $q_{\max}$  representa a capacidade máxima de adsorção ( $\text{mg g}^{-1}$ );  $K_L$  é a constante de *Langmuir* ( $\text{L mg}^{-1}$ ) e  $C_e$  é a concentração do adsorvato no equilíbrio ( $\text{mg L}^{-1}$ ). Dos parâmetros de *Freundlich*, tem-se que  $q_e$  é igual à fração adsorvida no equilíbrio ( $\text{mg g}^{-1}$ );  $1/n$  representa a constante da homogeneidade da superfície adsorvente, e  $K_f$  é uma constante que está relacionado com a habilidade de adsorção de *Freundlich* ( $\text{mg g}^{-1}$ ) ( $\text{mg L}^{-1}$ )<sup>-1/n</sup>, do qual tem-se uma alta habilidade de extensão adsorvativa, os materiais que apresentarem  $K_f > 50$ .

Há ainda um modelo híbrido que combina as isotermas de *Langmuir* e *Freundlich* em uma mesma equação matemática, denominada como modelo de *Sips*. Nesse caso, o processo de adsorção é reduzido a isoterma de *Freundlich* quando se encontra em concentrações menores do analito, sendo apropriada para elucidar o processo de adsorção em superfícies heterogêneas. Já em elevadas concentrações do adsorvato, a isoterma de *Sips* indica uma capacidade de adsorção seguindo a isoterma de *Langmuir* em uma única camada. A equação 9 descreve o modelo da isoterma de *Sips*.

$$q_e = q_{\max} K_s C_e^{ns} / (1 + K_s C_e^{ns}) \quad (9)$$

Dos parâmetros da isoterma de *Sips*, tem-se que  $q_e$  é a quantidade de soluto adsorvida no equilíbrio ( $\text{mg g}^{-1}$ );  $K_s$  é constante de equilíbrio de *Sips* ( $\text{L mg}^{-1}$ );  $q_{\max}$  é capacidade de adsorção máxima e  $ns$  é o fator de heterogeneidade, do qual se  $n_s = 1$ , a equação de *Sips* pode ser reduzida à equação de *Langmuir*, se  $n_s < 1$  o processo de adsorção é considerado heterogêneo, e se  $n_s > 1$  tem-se a formação várias camadas do adsorvato sobre o adsorvente, característico da isoterma de *Freundlich*.

A isoterma de adsorção dos íons  $\text{Pb}^{2+}$  pelo biochar da fibra de coco está apresentada na Figura 9, enquanto os parâmetros reativos aos modelos matemáticos de cada isoterma estão apresentados na Tabela 2.



**Figura 9.** Ajustes não lineares dos modelos de isotermas de adsorção dos íons  $\text{Pb}^{2+}$  pelo biochar da fibra de coco.

**Tabela 2.** Parâmetros obtidos para os ajustes dos modelos das isotermas de adsorção.

Freundlich				
$n$	$K_f$	$R^2$	$\chi^2$	
9,29844	13,69945	0,99321	0,25397	
Langmuir				
$q_{\max}$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	$K_L$	$R^2$	$\chi^2$	
15,12132	12	0,99088	0,34119	
Sips				
$ns$	$q_{\max}$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	$K_s$	$R^2$	$\chi^2$
1,45	14,60	23,86775	0,98466	0,5738

Segundo os resultados, pode-se verificar que ambos os modelos de *Freundlich* e *Langmuir* apresentaram coeficientes de correlação considerados satisfatórios. Já para o modelo de *Sips*, obteve-se um valor de  $R^2$  inferior, e um maior valor da função erro ( $\chi^2$ ). O índice de heterogeneidade revelou ser

menor que 1, indicando que ocorre a formação de mais de uma camada do adsorvato sobre a superfície do biochar. A capacidade máxima de adsorção ( $q_{\max}$ ) foi de 15,12132 mg g<sup>-1</sup>, demonstrando eficiência do biochar em adsorver íons Pb<sup>2+</sup>. De acordo com o valor do parâmetro  $n$  (do modelo de Freundlich), a adsorção é considerada favorável, uma vez que está enquadrada na faixa entre os valores de 1 a 10.

Contudo, não se pode inferir que exista a predominância de apenas um mecanismo de adsorção, visto que a natureza complexa da composição do adsorvente reflete em contribuições paralelas de interações eletrostáticas, ligações coordenadas via ácido-base de Lewis, bem como uma parcela significativa da adsorção provinda por interações de natureza molecular, envolvendo forças intermoleculares com o solvente e a dupla camada elétrica que pode ser estabelecida na interface imediata com a superfície do biochar.

A Tabela 3 mostra uma comparação da capacidade máxima adsorvativa obtida neste trabalho com outros trabalhos similares da literatura, envolvendo a adsorção de íons Pb<sup>2+</sup> por outros materiais adsorventes. Com exceção do carvão ativado com ácido fosfórico, observa-se que foram obtidos uma capacidade adsorvativa inferior e uma menor extensão do processo adsorvativo, em relação a performance alcançada pelo biochar da fibra de coco.

**Tabela 3.** Comparação da capacidade máxima adsorvativa do biochar da fibra de coco frente a outros materiais adsorventes da literatura, aplicados na remoção de íons Pb<sup>2+</sup>.

Material adsorvente	$q_{\max}$ (mg g <sup>-1</sup> )	Temperatura (°C)	Referência
Cana de açúcar quimicamente ativada com H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (1 mol L <sup>-1</sup> )	4,7	30 °C	Paz <i>et al.</i> , 2018. <sup>21</sup>
Biocarvão ativado do bagaço de laranja	1,99	25 °C	Carvalho <i>et al.</i> , 2018. <sup>22</sup>
Carvão da banana nanica	14,64 8,11	300 °C 350 °C	Santos <i>et al.</i> , 2020. <sup>23</sup>
Carvão ativado com ácido fosfórico	11,5 69,4	400 °C 800 °C	BUENO <i>et al.</i> , 2007. <sup>24</sup>

## Conclusão

O procedimento proposto avaliou uso do biochar da fibra de coco como adsorvente para remoção de íons Pb<sup>2+</sup> em meio aquoso. A caracterização estrutural permitiu elucidar

grupos funcionais típicos de um material de constituição ligno-celulósico. A morfologia do biochar obtido a 300°C, verificada pelas imagens de micrografias, indicou um melhor desenvolvimento de poro em comparação com a fibra de coco *in natura*.

Os testes de otimização das condições que influenciam no processo de adsorção apontaram para remoção superior a 90% de íons Pb<sup>2+</sup>, quando o meio apresenta pH 5,0, e utilizando 10 mg do biochar em menor granulometria (<150 µm).

Os estudos de cinética e isotermas de adsorção demonstraram eficiência de adsorção do material com capacidade máxima adsorvativa de 15,12 mg g<sup>-1</sup>. O processo de adsorção é rápido, com bons índices de remoção de Pb<sup>2+</sup> já nos minutos iniciais, com estabelecimento do equilíbrio de adsorção em 60 min. O modelo de pseudo-primeira ordem se ajustou melhor aos dados experimentais, reforçando a dependência da disponibilidade de sítios ativos para adsorção em relação a concentração do metal no meio. O processo de adsorção não pode ser explicado apenas por um único mecanismo, considerando a complexidade do material, entretanto verifica-se uma contribuição significativa de interações físicas reversíveis.

Os resultados obtidos apontam o potencial promissor do biochar da fibra de coco para ser utilizado como adsorvente na remediação de águas contaminadas, visando a remoção de íons Pb<sup>2+</sup>. O biochar da fibra de coco é considerado um subproduto economicamente viável frente a outros adsorventes que são comercializados nas indústrias, além de apresentar fácil disponibilidade, acesso, de uso ecologicamente correto, auxiliando na diminuição de reagentes tóxicos e possibilitando alternativas eficazes nos processos de tratamento de resíduos.

## Agradecimentos

Os autores agradecem as agências de fomento CAPES, CNPq e ao Instituto de Química da Universidade Federal de Catalão.

## Referências

1. PAULINO, A. T.; GUILHERME, M. R.; REIS, A. V.; TAMBOURGI, E. B.; NOZAKI, J.; MUNIZ, E. C.; J. Hazard. Mater. **2007**, 147, 139.
2. WANG, J. L.; CHENG, C. Biotechnol. Adv. **2009**, 27, 195.
3. SHARM, R.; AGRAWAL, P. R.; KUMAR, R.; GUPTA, G.; Ittishree, B. Current scenario of heavy metal contamination in water. Arif A., Sharf I. S.; Pardeep S. eds.; Contamination of water: Academic Press, Contamination of water, **2021**, cap. 4.
4. CRUZ, B. V. J.; SANTOS, P. E.; SILVA, J. N.; LIMA, O. L. F.; MARTINELLI, P. P.; NETO, V. T. R. J. Res., Soc., Dev. **2021**, 10, 1.
5. WANG J. L.; CHENG C. Biotechnol. Adv. **2006**, 24, 428.
6. BLANCO, A.; PIGNATA, M. L.; LASCANO, H. R.; SALAZAR, M. J. E.; RODRIGUEZ, J. H. (2021). Ciência Ambiental e Pesquisa sobre Poluição, **2021**, 28, 20624.
7. CHOWDHURY, I. R.; CHOWDHURY, S.; MAZUMDER, M. A. J.; Al-Ahmed, A. Appl. Water Sci. **2022**, 12, 185.
8. CONAMA. Resolução no 357, de 17 de março de **2005**. Diário Oficial da República Federativa do Brasil. Disponível em <http://www.fatma.sc.gov.br>. Consultado em outubro de 2023.
9. AZIMI, A.; AZARI, A.; REZAKAZEMI, M.; ANSARPOUR, M. ChemBio Eng. Rev. **2017**, 4, 37.
10. ABDULLAH, N.; YUSOF, N.; LAU, W. J.; JAAFAR, J.; ISMAIL, A. F. J. Ind. Eng. Chem. **2019**, 76, 17.
11. NASCIMENTO, F. R.; NETO, S. O. V.; MELO, Q. D.; SOUZA, W. F.; CAVALCANTE, M. C. Uso de bioadsorventes lignocelulósicos na remoção de poluentes de efluentes aquosos. 1ª ed. Fortaleza: Imprensa Universitária, **2014**.
12. FLECK, L.; TAVARES, M. H. F.; Eyng, E. Revista Eixo. **2013**, 2, 39.
13. AHMED, M.; ZHOU, J. L.; NGO, H. H.; GUO, W. JOHIR, H. A.; BELHAJ, D. Bioresour. Technol. **2017**, 238, 306.
14. LIU, N.; ZHANG, Y.; XU, C.; LIU, P.; JING, L.; LIU, Y. Y.; WANG, Q. J. Hazard. Mater. **2019**, 384, 1.
15. PONGSA, U.; LUMSAKUL, P.; JAMESANG, O.; SAENKHXIAO, P.; SANGRAYUB, P. E PUMCHAN, W. J. Met. Mater. Miner. **2023**, 33, 128.
16. SAIRAM, C. V.; JAYASEKHAR, S. World Coconut Economy: Sectoral Issues, Markets and Trade. Nampoothiri, K. U. K.; Krishnakumar, V., Thampan, P. K., Achuthan Nair, M. eds.; The Coconut Palm (Cocos nucifera L.)-Research and Development Perspectives, Springer, **2018**, cap. 17.
17. JU, Yi-Hsu; HUYNH, Lien-Huong; KASIM, N.; WANG, Jen-Huo; GUO, Ting-Jiang; FAZARY, A. E. Carbohydr. Polym. **2011**, 83, 591.
18. YANG, H.; YAN, R.; CHEN, H.; LEE, D. H.; ZHENG, C. Fuel **2007**, 86, 1781.
19. STEWART, D.; WILSON, H. M.; HENDRA, P. J.; MORRISON, I. M. J. Agric. Food Chem. **1995**, 43, 2219.
20. COSTA, B. E. S.; COELHO, N. M. M.; COELHO, L. M. Revista Processos Químicos **2021**, 15, 29.
21. PAZ, J. E. M.; GARNICA, A. I. C.; SILVA C., F. D. Holos **2018**, 8, 3.
22. CARVALHO, R., S.; ARGUELHO, M. L. P. M.; FACCIOLI, G. G.; Oliveira, R. A.; PASSOS, E. S. Silva, A. V.; Santos, B. F. S. Revista Matéria **2021**, 26, e12980.
23. SANTOS, M. R. Avaliação da eficiência dos carvões ativados produzidos a partir da casca da banana nanica (*Musa paradisiaca*) na bioadsorção de íons chumbo em água. Dissertação de Mestrado, IFGoiano, **2020**, 62.
24. BUENO, C. I. C.; CARVALHO, W. A. Quim. Nova **2007**, 30, 1911.

---

**Monique B. Oliveira<sup>1</sup>, Edmar I. Melo<sup>3</sup>, Kátia R. A. Belaz<sup>1</sup>, Bruno E. S. Costa<sup>2</sup>, Gabriella A. P. Barbosa<sup>1</sup> & Luciana M. Coelho<sup>1\*</sup>**

<sup>1</sup>Instituto de Química, Universidade Federal de Catalão. Av. Dr. Lamartine Pinto de Avelar, 1120, Setor Universitário, 75.704-020, Catalão – GO

<sup>2</sup>Campus IFG de Luziânia. R. São Bartolomeu, s/n - Vila Esperança, 72.811-570, Luziânia - GO.

<sup>3</sup>Instituto de Química, Universidade Federal de Uberlândia, Monte Carmelo, Rodovia LMG-746 km 1, 38.500-000, Monte Carmelo - MG.

\*E-mail: [lucianamelocoelho@ufcat.edu.br](mailto:lucianamelocoelho@ufcat.edu.br)



## Metodologias Alternativas no Ensino de Química: Ensinando Eletroquímica Utilizando Materiais do Dia a Dia

*Alternative Methodologies in Chemistry Teaching: Teaching Electrochemistry Using Everyday Materials*

Maryana V. B. Silva, Priscila A. R. Sousa, Gabriela C. Ribeiro, Jocélia P. C. Oliveira, Júlio S. E. Ortiz & Maria S. R. Silva

A Química, assim como outras disciplinas das Ciências exatas, é considerada de difícil compreensão para alguns estudantes. Devido à sua importância, surgem as metodologias alternativas. Neste trabalho foram propostas duas metodologias alternativas: um experimento e um jogo didático sobre Eletroquímica, que foram aplicadas em uma turma da 2<sup>o</sup> série do Ensino médio de uma escola pública. Iniciou-se com uma aula teórico-expositiva, depois realizou-se o experimento e aplicou-se o jogo didático. Constatou-se contribuições positivas em relação à realização das metodologias para o ensino e aprendizagem do conteúdo de Eletroquímica, confirmando a validação das atividades experimentais no processo de ensino-aprendizagem.

**Palavras-chave:** *experimento; jogo didático; aprendizagem.*

Chemistry, like other Exact Sciences subjects, is considered difficult to understand for some students. Due to its importance, alternative methodologies emerge. In this work, two alternative methodologies were proposed: an experiment and a didactic game about Electrochemistry, which were applied in a 2nd grade high school class at a public school. It started with a theoretical-expository class, then the experiment was carried out and the didactic game was applied. Positive contributions were found in relation to the implementation of methodologies for teaching and learning Electrochemistry content, confirming the validation of experimental activities in the teaching-learning process.

**Keywords:** *experiment; didactic game; learning.*

## Introdução

Em diversas disciplinas o ensino tem sido um desafio para todos os professores, principalmente na área de Ciências Exatas, como: Química, Física e Matemática, e para os alunos que apresentam dificuldade na aprendizagem dos conteúdos dessas disciplinas, pois alegam que os temas são pouco atrativos. Alguns pesquisadores mostraram que o ensino de Química é realizado, principalmente, no método tradicional, visando apenas memorização e repetição de conceitos, reações e cálculos químicos, sendo desconectados do cotidiano em que os alunos se encontram, dessa forma, os alunos perdem o interesse pela disciplina de Química e passam a questionar a razão pela qual estão estudando esse conteúdo de forma descontextualizada.<sup>1</sup>

Diante do exposto e considerando a importância de se compreender o conteúdo, o professor pode recorrer a algumas estratégias alternativas de aprendizagem que visam desenvolver o senso crítico dos discentes, além de tornar o processo de ensino e aprendizagem interessantes.<sup>2, 3</sup>

O uso de novas práticas pedagógicas coloca o discente como protagonista no processo de aprendizagem. Essas práticas estimulam a participação, interesse e a curiosidade pelo tema ministrado em sala de aula. Sendo assim, o aluno se torna responsável pela própria aprendizagem, o docente atua apenas como mediador durante esse processo. Essas metodologias são estratégias de ensino contrárias ao ensino tradicional, o qual o professor era o detentor do conhecimento e transmitia o conhecimento para os discentes, que apenas recebiam as informações.<sup>4, 5, 6</sup>

Como exemplos dessas metodologias alternativas podem ser citados: atividades lúdicas, aulas práticas, jogos didáticos etc. As atividades lúdicas aplicadas de forma contextualizada, são consideradas práticas que objetivam divertir. Ao adicionar regras a uma atividade lúdica, esta passará a ser chamada de jogo.<sup>7</sup> Quando um professor decide ensinar utilizando atividades lúdicas, tem-se então a dimensão educativa.<sup>8</sup>

De modo geral, os jogos estão presentes no cotidiano da maioria das pessoas, muitas vezes utilizados para divertir,

ou até mesmo como forma de aprendizagem. Ao analisar o uso dos jogos em diferentes épocas, conclui-se que jogar é uma atividade que faz parte da vida do ser humano. O filósofo Platão (427-348 a.C.), ressaltava a importância de “aprender brincando”. Com isso, sugeria que a educação infantil deveria ser realizada através de jogos para simular as atividades desenvolvidas por adultos.<sup>9</sup>

Ensinar Química utilizando jogos é uma alternativa que tem apresentado resultados significativos, pois percebe-se um maior interesse dos discentes, o que melhora a relação ensino-aprendizagem. De acordo com Miranda (2002), ao utilizar jogos em sala de aula o professor consegue avanços na aprendizagem relacionados à cognição, além de melhorar significativamente a afecção e socialização dos educandos, o que conseqüentemente leva a uma maior motivação e criatividade.<sup>10</sup> A plataforma *kahoot* foi criada em 2012, traz jogos educativos de diversas áreas de conhecimento, a mesma pode ser acessada de qualquer dispositivo com internet. Com esta plataforma, docentes e discentes de todo mundo podem criar, compartilhar e jogar *quizzes* interativos que contribuem para melhorias no processo de aprendizagem de diferentes áreas de conhecimento. Através dela é possível ter acesso a conteúdos que atendem desde o ensino básico até o superior, melhorando o planejamento das aulas por parte das escolas e dos docentes.<sup>11</sup> No *kahoot* você pode criar jogos perguntas do tipo verdadeiro ou falso, perguntas de múltiplas respostas entre outras opções.

Já as aulas práticas, também conhecidas como experimentação, é uma metodologia para o aluno compreender melhor o conteúdo teórico e conseguir relacioná-lo à prática. As práticas experimentais, aplicadas ao ensino de Química, segundo uma linha de observação e experimentação, realizadas a partir do planejamento com uso de roteiros, levam os alunos a uma investigação científica através dos resultados obtidos na execução de etapas da metodologia aplicada através de uma sequência linear. Antes da experimentação é sempre importante a explanação do conteúdo, ou seja, a experimentação é uma forma de fixar ainda mais o que é visto em sala de aula. Ademais, com a experimentação



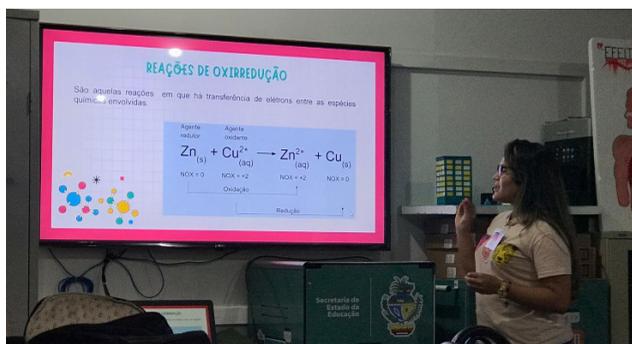


Figura 2. Aula expositiva sobre Eletroquímica.

Num segundo momento, foi realizado um experimento, onde os alunos tiveram que montar um circuito de uma pilha eletroquímica dentro de uma forma de gelo, na qual seria ligado a um sistema de LED. Os materiais utilizados foram: uma forma de gelo, água, sal de cozinha, parafusos revestidos de zinco, fios de cobre e os LEDs (Figuras 3 e 4). Para construir uma bateria na forma de gelo, seguiu-se com o seguinte procedimento: Em uma bandeja de gelo vazia, adicionou-se um pouco de água em cada um dos espaços. Em seguida acrescentou-se um pouco de sal de cozinha junto à água. Sequencialmente, pegou-se os fios de cobre e envolveu-se os parafusos cobertos de zinco, colocando-se todos na forma de gelo de maneira alternada. E por fim, imergiu-se uma LED dentro da bandeja de gelo e observou-se o que aconteceria (Figura 5).



Figura 3. Imagens ilustrativas dos materiais utilizados no experimento prático realizado.



Figura 4. Alunos montando a bateria eletroquímica na forma de gelo.

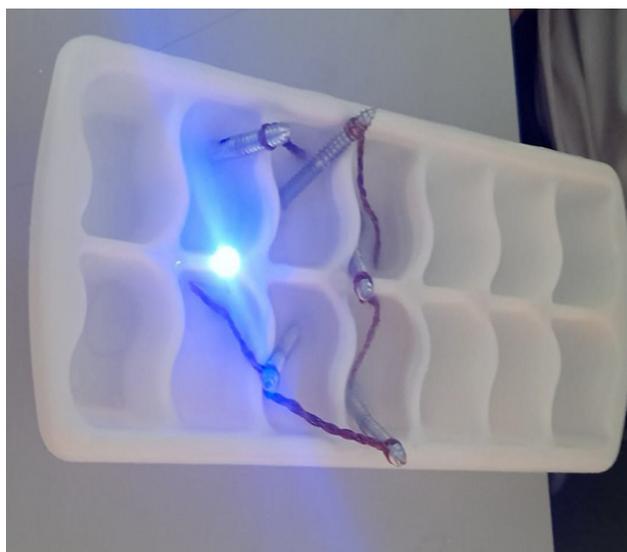


Figura 5. Sistema observado ao acender o LED na forma de gelo.

No terceiro momento, foi realizada a aplicação de um jogo *online* criado na plataforma *kahoot* para reforçar ainda o aprendizado (Figura 6).



**Figura 6.** Print do jogo online na plataforma kahoot utilizado na fixação do conteúdo.

## Resultados e Discussão

No processo de busca na literatura sobre metodologias alternativas, percebeu-se a falta de materiais lúdicos relacionados ao tema de Eletroquímica e que fossem próprios para a utilização no ensino de Química, surgindo assim uma motivação para o uso dessas metodologias, além da elaboração de aula expositiva mais didática, com mais imagens, vídeos, curiosidades, aplicações do dia a dia etc.

O uso dessas metodologias, ainda é limitado em diversas escolas, seja por falta de laboratórios ou por falta de conhecimento dessas possibilidades. A forma de ensino tradicional que foca apenas no conteúdo, centrado apenas no conhecimento do docente, dificulta a discussão dos conhecimentos adquiridos pelos alunos, ou seja, suas concepções prévias, e conduzem a uma aprendizagem programada. E o foco principal do uso de metodologias alternativas é a interação do aluno com o meio e suas possibilidades de aprendizagem.<sup>6, 13, 14</sup>

Mesclar estratégias metodológicas tradicionais e abordar a complexidade dos conceitos de determinados conteúdos de química são duas grandes barreiras da aprendizagem. Existe uma falta de correlação com o cotidiano e experiências de vida dos alunos, isso ocorre porque geralmente o ensino é apresentado de forma abstrata e totalmente desconectado da realidade, fato esse que dificulta a aprendizagem. Dentro

desse contexto, Paulo Freire ressalta que a aprendizagem deve considerar os sentidos, a percepção e as concepções prévias de cada indivíduo, e não partir apenas de teorias complexas.<sup>15</sup> Após a aula teórica expositiva com os slides foi possível perceber que os alunos prendem a atenção durante um tempo maior quando se tem slides mais chamativos, coloridos, com *GIFs* entre outros aspectos, do que quando se apresenta apenas slides cheios de informações.

Além disso, o experimento prático é uma metodologia alternativa que se tem resultados positivos, pois o aluno consegue ver na prática o que foi apresentado na teoria. Com a experimentação utilizando materiais de fácil acesso, materiais que são encontrados em casa, o aluno consegue fazer uma ligação entre teoria e cotidiano, ou seja, a experimentação mostra para o aluno que a química está muito presente no nosso dia a dia, até mais do que imaginamos. O fato de a escola ter laboratório de Ciências facilitou a aplicação da atividade prática, que também teve o objetivo de ambientar os alunos com o laboratório, a fim de treiná-los para a realização do trabalho em equipe, observação e concentração. Destaca-se também que todas as metodologias utilizadas nesse trabalho podem facilmente ser realizadas na própria sala de aula, na falta de laboratório.

O jogo *online* na plataforma *Kahoot* foi aplicado após a aula teórica e o experimento prático como uma forma de fixar o conteúdo, identificar se os alunos haviam compreendido o tema abordado. A turma foi dividida em cinco grupos, cada um com cinco ou seis alunos, e começaram a jogar. Observou-se que após a aplicação do jogo, os alunos se envolveram mais com essas atividades, pois ao fazer uso das metodologias alternativas os alunos compreenderam melhor o conteúdo, além disso, desenvolvem habilidades e competências. Através dessas metodologias que auxiliam na aprendizagem do aluno, percebeu-se a relevância da utilização dos jogos / *quizzes* no processo de ensino-aprendizagem, como objeto para facilitar a integração, a socialização, o despertar lúdico e principalmente o aprendizado. Como forma de avaliação, foi solicitado que os estudantes relatassem suas opiniões sobre a aplicação da atividade e como seria possível melhorar. Na sequência, as respostas foram unânimes com relatos de que aprovavam

as atividades executadas e que, inclusive, queriam saber sobre novas ações na turma com novos conteúdos, ou seja, os alunos demonstraram maior interesse e motivação nas aulas de química, por se aplicar uma didática diferente do tradicional. Dessa forma, a aula se tornou mais interessante ao se levar algo novo e criativo para os alunos. Em suma, foi possível comprovar que os jogos e a instrumentação servem como ferramenta facilitadora para integrar, socializar, além de despertar o lúdico com foco no aprendizado.

## Conclusão

Foi constatado que através da observação da participação dos estudantes em todos os momentos e dos relatos pós-intervenção, que eles interagiram e compreenderam melhor o conteúdo referente à teoria, à aula prática e de jogos didáticos. Após a intervenção pedagógica realizada e avaliação da proposta aplicada, verificou-se que a utilização de jogo didático e da experimentação foi considerada pela professora da turma como uma proposta motivadora para as aulas sobre Eletroquímica. Para a bolsista que planejou e aplicou as metodologias, tratou-se de uma experiência de vivência docente diferente da visão tradicionalista, ao poder utilizar de diferentes formas de ensino como instrumentos para construção do saber e para contextualização, servindo também para revisar os conteúdos ensinados pela docente, bem como uma ferramenta avaliativa da aprendizagem. Destaca-se também a importância de os docentes sempre buscarem novas metodologias, para que assim se possa adquirir mais experiência e levar algo novo para sala de aula.

## Agradecimentos

Gostaria de expressar meus sinceros agradecimentos a todos que contribuíram para a realização deste artigo. Agradeço profundamente ao Programa Institucional de Bolsas de Iniciação à Docência (PIBID-UFCAT) e à CAPES pelas bolsas.

## Referências

1. OLIVEIRA, V. B. de. Jogos de regras e resoluções de problemas. Editora: Vozes, 2ª edição –2004.
2. SILVA, M. A. S. et al. Utilização de Recursos Didáticos no processo de ensino e aprendizagem de Ciências Naturais em turmas de 8º e 9º anos de uma Escola Pública de Teresina no Piauí. In: CONGRESSO NORTE NORDESTE DE PESQUISA E INOVAÇÃO, 7, Palmas, 2012 Anais do VII CONNEPI.
3. NICOLA, J. A.; PANIZ, C. Revista InFor. 2016, 2, 355.
4. KRASILCHIK, M.; ARAÚJO, U. F. Revista Com Ciência, 2010, 1, 1.
5. PIFFERO, E. F. et al. Revista Ensino & Pesquisa, 2020, 18, 48.
6. ALMEIDA, B. M.; ARAÚJO, M. S.; CARDOSO, N. S.; LIMA, J. R. Revista Brasileira de Ensino de Ciências e Matemática. 2021, 4, 385.
7. SOARES, M. H. F. B. Jogos e atividades lúdicas no ensino de química: teoria, métodos e aplicações?. IN:Anais, XIV Encontro Nacional de Ensino de Química. Departamento de química da UFPR. 2008.
8. SZUNDY, P. T. C. A construção do conhecimento do jogo e sobre o jogo: ensino e aprendizagem de LE e formação reflexiva. Tese (doutorado em linguística aplicada e estudos da linguagem) PUC – São Paulo, 2005.
9. CUNHA, M. B. Quim. Nova Esc. 2012, 34, 92.
10. MIRANDA, S. de. Revista Ciência hoje. 2002, 28, 64.
11. <https://blog.b2bstack.com.br/kahoot/>. Acessado em: 15/10/2023 às 10:15.
12. CARDOSO, S. de E. M; MIGUEL, R. J. Rev. Mult. Psic. 2020, 14, 214.
13. VILARRUBIA, A. C.; SCARPA, D. L. Revista de Ensino de Biologia da SBEnBio. 2014, 7, 779.
14. SILVA, J. S.; DANTAS, S. M. M. M. Revista de Ensino de Biologia da SBEnBio, 2014, 7, 4328.
15. FERREIRA, S. da A; GONÇALVES, M. A; SALGADO, S. T. J. Revista Scientia Naturalis. 2021, 3, 1707.

---

**Maryana V. B. Silva<sup>1</sup>, Priscila  
A. R. Sousa<sup>1</sup>, Gabriela  
C. Ribeiro<sup>1</sup>, Jocélia P. C.  
Oliveira<sup>1\*</sup>, Júlio S. E. Ortiz<sup>2</sup> &  
Maria S. R. Silva<sup>3</sup>**

<sup>1</sup>Universidade Federal de Catalão, Instituto de Química, Catalão - GO

<sup>2</sup>Universidade Federal de Catalão, Instituto de Física, Catalão-GO

<sup>3</sup>Instituto Federal do Maranhão - IFMA Campus Coelho Neto, MA

\*E-mail: [joceliapereira@ufcat.edu.br](mailto:joceliapereira@ufcat.edu.br)

# Instruções para Envio de Artigos para a Revista Processos Químicos

**Prezado(a) autor(a),**

Para que seu artigo possa entrar em nosso processo de avaliação, visando à possível publicação na revista Processos Químicos, o texto deverá satisfazer às seguintes condições:

- ▶ Utilizar somente o editor Microsoft Word, numerando todas as páginas;
  - ▶ Conter, no máximo, 40 laudas, incluindo Figuras, Tabelas, Esquemas etc.;
  - ▶ Conter Resumo e *Abstract*, ambos com até 100 palavras;
  - ▶ Conter Palavras-chave e *Keywords*, ambos com até 3 palavras;
  - ▶ Título com, no máximo, 20 palavras;
  - ▶ Titulação do autor (créditos). Dados pessoais do autor: endereço, telefone, e-mail;
- ▶ As figuras, tabelas, esquemas etc. devem ser colocados após as referências e devidamente identificados. Se escaneados, devem ser em alta resolução (800 dpi/ bitmap para traços) com extensão TIF ou JPEG. As fotos ou desenhos com cor (300 dpi/grayscale) devem ser enviados com extensão tif/jpg, para não termos problemas ao aplicá-las no padrão da Revista. Outras extensões possíveis: CDR, EPS ou CDX. No caso particular de esquemas contendo estruturas químicas, estas deverão ter sempre a mesma dimensão, para que possam ser reduzidas uniformemente. Considerar que as figuras deverão ter largura máxima de uma coluna (8,5 cm) ou, excepcionalmente, de 2 colunas (17,5 cm).
- ▶ As figuras (gráficos, esquemas, etc.) deverão ter qualidade gráfica adequada (usar somente fundo branco).

► A primeira página deverá conter o título do trabalho, nome e endereço dos autores (para a revista, a menor unidade é o departamento). Havendo autores com diferentes endereços, estes deverão se seguir imediatamente ao nome de cada autor. Os autores devem ser agrupados por endereço. Indicar com asterisco(\*) o autor para correspondência, colocando seu e-mail no rodapé desta página (um só e-mail). A segunda página deverá conter o título, o resumo e o *abstract* do trabalho;

► As referências bibliográficas deverão ser numeradas e todas citadas ao final do artigo. Será utilizada a abreviatura da revista como definida no *Chemical Abstracts Service Source Index* (ver <http://www.cas.org/sent.html>). Caso a abreviatura autorizada de uma determinada revista não possa ser localizada e não for óbvio como o título deve ser abreviado, deve-se citar o título completo. Exemplos de citações:

1. Varma, R. S.; Singh, A. P.; J. Indian Chem. Soc. **1990**, 67, 518.
2. Provstyanoi, M. V.; Logachev, E. V.; Kochergin, P. M.; Beilis, Y. I.; Izv. Vyssh. Uchebn. Zadev.; Khim. Khim. Tekhnol. **1976**, 19, 708.
3. Lemos, T. L. G.; Andrade, C. H. S.; Guimarães, A. M.; Wolter-Filho, W.; Braz-Filho, R.; J. Braz. Chem. Soc. **1996**, 7, 123;
4. Ângelo, A. C. D.; de Souza, A.; Morgon, N. H.; Sambrano, J. R.; Quim. Nova **2001**, 24, 473.
5. Regitz, M. Em Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry; Regitz, M.; Scherer, O. J., eds.; Georg Thieme Verlag: Stuttgart, **1990**, cap. 2.
6. Cotton, F.A.; Wilkinson, G.; Advanced Inorganic Chemistry, 5th ed., Wiley: New York, **1988**.

► Espaço duplo entre linhas;

► Fonte: *Times New Roman* 12;

► A linguagem empregada deve ser atual. Isso implica a não utilização de termos, tais como: destarte, outrossim, descrever-se-á.

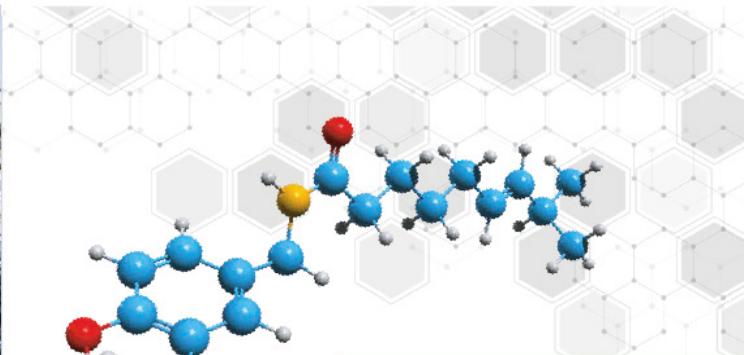
► O texto deve apresentar discurso impessoal, ou seja, expressões, tais como: constatamos, verificamos, utilizamos devem ser substituídas por constatou-se, foi verificado, utilizou-se.

► Enviar uma cópia do artigo, acompanhada de carta de encaminhamento à Editoria da Revista Processos Químicos, por meio do site [www.rpqsenai.org.br](http://www.rpqsenai.org.br). Mais informações podem ser obtidas mediante endereço eletrônico: [revistapq.senai@fieg.com.br](mailto:revistapq.senai@fieg.com.br).





# LABORATÓRIO DE POLIMORFISMO MOLECULAR



## COMO PODEMOS TE AJUDAR?

Materiais Sólidos podem apresentar diferentes arranjos arquitetônicos de suas estruturas cristalinas (polimorfismo molecular). Este fenômeno, conhecido como polimorfismo, pode impactar a Identificação e Quantificação de Fases e Pureza do Material de Partida.

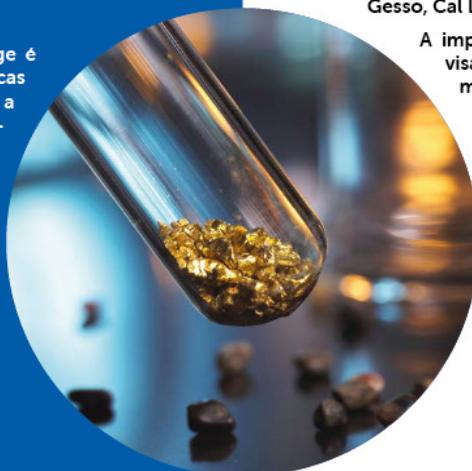
Algumas técnicas de caracterização no estado sólido são frequentemente empregadas para identificação e elucidação estrutural em sólidos farmacêuticos, entre elas se destaca a Difratometria dos raios X, com ampla aplicação nos seguintes controles: Cimento, Calcário, Gesso, Cal Livre, Minerais, entre outros.

A implantação do Controle de Polimorfismo Molecular visa atender à demanda de controle estrutural (polimorfismo) de amostras sólidas do setor produtivo de mineração (entre outros).

## QUEM SOMOS?

A Faculdade de Tecnologia SENAI Roberto Mange é uma das mais importantes instituições tecnológicas de Anápolis, com histórico compromisso com a difusão de conhecimento aplicado ao desenvolvimento industrial. Ao longo dos anos, tem apoiado as indústrias por meio da formação de recursos humanos e da prestação de serviços de Tecnologia e Inovação (assistência ao setor produtivo, serviços de laboratório, pesquisa aplicada e informação tecnológica, entre outros).

A implantação do Controle de Polimorfismo Molecular visa atender a demanda de controle estrutural (polimorfismo) de amostras sólidas dos setores produtivos, em que se destacam as indústrias do setor Minerquímico.



## NOSSOS SERVIÇOS

- Realizar análises de difração dos raios-X de materiais sólidos do setor produtivo de mineração
- Desenvolvimento tecnológico no controle estrutural junto ao setor produtivo

Faculdade de Tecnologia SENAI Roberto Mange  
polimorfismo.senai@sistemafieg.org.br  
(62) 3902-6227 | (62) 9 9866-1638

**SENAI**  
PELO FUTURO DO TRABALHO

**FIEG**  
PELO FUTURO DA INDÚSTRIA