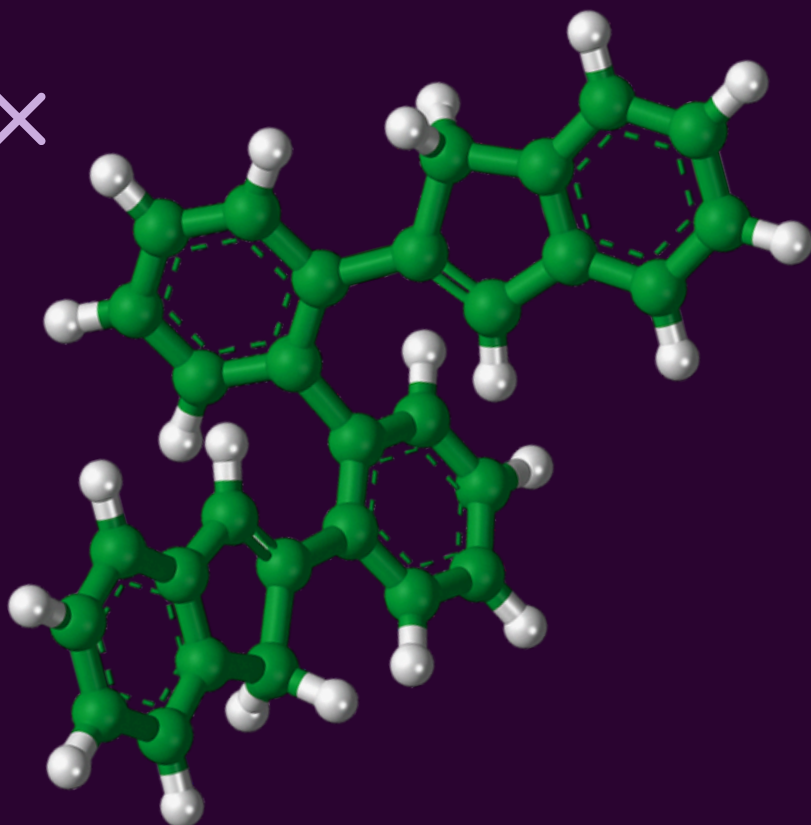


Protocolos em Química

Vol. 3
Nº. 3

31 de Agosto de 2025

<https://protocolosemquimica.com/>



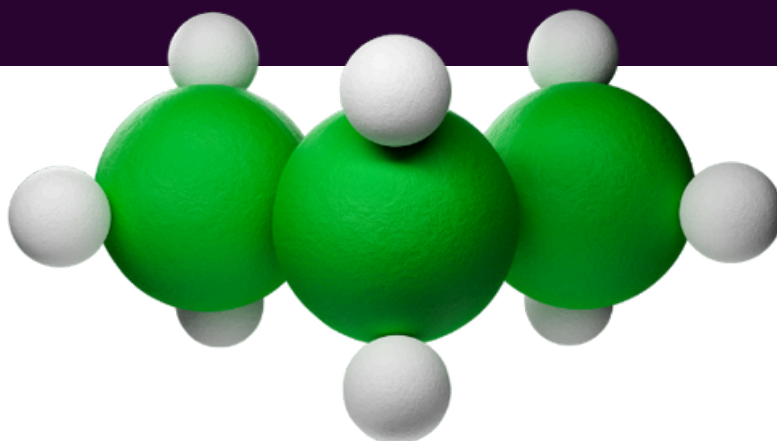
POR PET-QUÍMICA IQ/UNB

Revista científica editorada pelos estudantes dos cursos do Instituto de Química da Universidade de Brasília com o objetivo de divulgar textos de pesquisa, de ensino, artigos de revisão e os chamados QuiArtigos, que são artigos escritos exclusivamente por estudantes de graduação.



SUMÁRIO

Sobre o projeto	3
Editoração	4
Seção QuiArtigo:	
A importância química do molibdênio na produtividade da cultura de soja	7
A tecnologia de bioanálise do solo como ferramenta para a melhoria da rotina agrícola	11
Análise do nível carcinogênico de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs)	17
Avanços na predição de propriedades petrofísicas com integração de métodos Convencionais e Inteligência Artificial	23
Bases de schiff derivadas de hidrazonas para formação de complexos com potencial biológico	28
Baterias Sustentáveis no Brasil: Perspectivas Químicas e Ambientais	32
Baunilhas brasileiras: uma análise de perfil químico e sensorial	36
Comparação de métodos analíticos para a determinação de Ca, Mg, Zn e Al	40
Diagnóstico Rápido de CCP por análise de cerúmen usando Espectroscopia Raman de Superfície Aprimorada	45
Eficácia dos processos biológicos na remoção de micropoluentes emergentes	51
Hidrodinâmica em Reatores Biológicos de Leito Empacotado para Tratamento de Efluentes	55
Inalantes no Brasil: Toxicidade, popularidade e a urgência por políticas eficazes	61
Química de Coordenação no Combate ao Câncer: Evolução e Perspectivas Terapêuticas	67

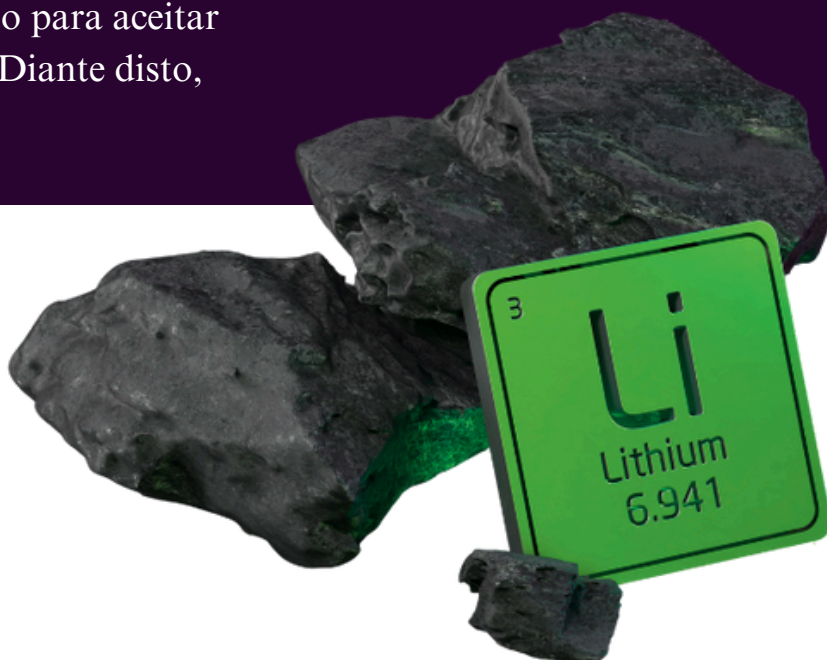


SOBRE O PROJETO

A Revista Protocolos em Química é um projeto desenvolvido pelo grupo PET-Química/IQ/UnB/MEC visando proporcionar aos seus PETianos, aos discentes do Instituto de Química da Universidade de Brasília e aos demais jovens pesquisadores de áreas correlatas, a inserção de resultados próprios de suas pesquisas em um periódico idiomáticamente acessível e gratuito. Assim, revisões, resenhas, resultados de pesquisas, de trabalhos de Iniciação Científica, de Técnicas de Pesquisa, entre outros trabalhos, podem ser divulgados neste periódico após revisão por pares.

Dessa forma, ela conta com quatro seções, sendo elas: seção pesquisa, seção artigos de revisão, seção ensino e seção QuiArtigo. Dessa forma, na primeira seção poderão ser submetidos trabalhos de pesquisa, inéditos ou não, que visam a divulgação e ampliação do conhecimento químico. A segunda seção é destinada àqueles que desejam apresentar um levantamento de informações a respeito de alguma temática relacionada à Química, analisando-a e discutindo os dados apresentados com uma visão crítica. Na terceira seção, poderão ser submetidos trabalhos de pesquisa na área de ensino de química em todos os níveis de ensino, que considerem a devida relação entre o referencial teórico, o método e a técnica de análise dos dados. Por fim, a quarta seção é exclusiva aos estudantes de graduação e pós-graduação em Química: a seção QuiArtigo. Inicialmente, o QuiArtigo era um trabalho apenas do PET-Química/UnB/MEC, onde cada membro do grupo escrevia uma resenha crítica descrevendo um tema de difícil entendimento por parte do grande público, de uma forma mais acessível sem perder o caráter acadêmico.

Porém, o projeto foi ressignificado para aceitar os trabalhos de outros discentes. Diante disto, sejam todos muito bem-vindos!



EDITORACÃO

Prof. Dr. Davi Alessandro Cardoso Ferreira

Tutor do Grupo PET-Química/UnB, professor do Instituto de Química (IQ), pela Divisão de Físico-Química, na Universidade de Brasília (UnB) e idealizador da Revista Protocolos em Química

Atos de Jesus Silva

Estudante de Licenciatura em Química na Universidade de Brasília (IQ/UnB) e membro do grupo PET-Química.

Anthony Monteiro

Estudante de Química Tecnológica na Universidade de Brasília (IQ/UnB) e membro do grupo PET-Química.

Bruna Seguins

Estudante de Química Tecnológica na Universidade de Brasília (IQ/UnB) e membro do grupo PET-Química.

Catarina Sampaio

Estudante de Bacharelado em Química na Universidade de Brasília (IQ/UnB) e membro do grupo PET-Química.

Gabriel Castro

Estudante de Engenharia Química na Universidade de Brasília (IQ/UnB) e membro do grupo PET-Química.



Hellen Ferreira

Estudante de Engenharia Química na Universidade de Brasília (IQ/UnB) e membro do grupo PET-Química.

Iago Cezario

Estudante de Engenharia Química na Universidade de Brasília (IQ/UnB) e membro do grupo PET-Química.

Julia Ribeiro

Estudante de Engenharia Química na Universidade de Brasília (IQ/UnB) e membro do grupo PET-Química.

Larissa Cavalcante

Estudante de Licenciatura em Química na Universidade de Brasília (IQ/UnB) e membro do grupo PET-Química.

Linara Tarusa

Estudante de Licenciatura em Química na Universidade de Brasília (IQ/UnB) e membro do grupo PET-Química.

Lucas Matheus Viturino

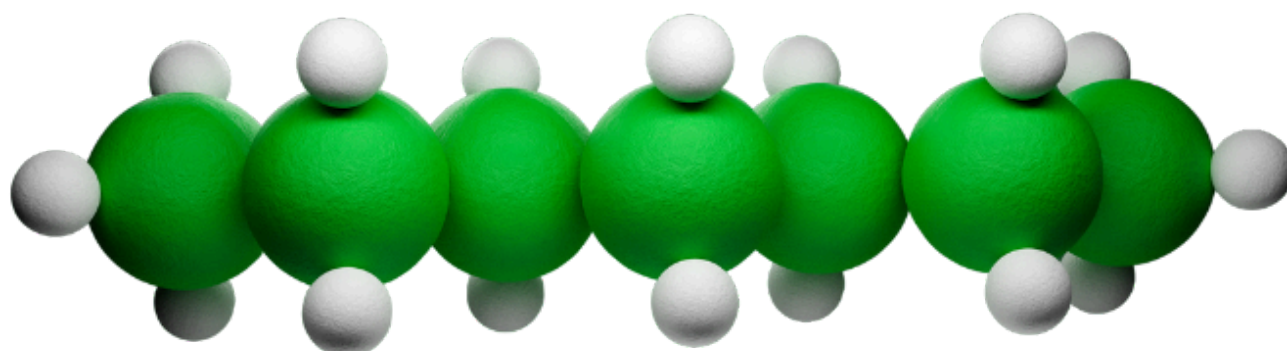
Estudante de Engenharia Química na Universidade de Brasília (IQ/UnB) e membro do grupo PET-Química.

Luísa Fachinetto

Estudante de Licenciatura em Química na Universidade de Brasília (IQ/UnB) e membro do grupo PET-Química.

Paulo Resende

Estudante de Química Tecnológica na Universidade de Brasília (IQ/UnB) e membro do grupo PET-Química.



Pedro Henrique Carvalho

Estudante de Química Tecnológica na Universidade de Brasília (IQ/UnB) e membro do grupo PET-Química.

Victoria Pires

Estudante de Engenharia Química na Universidade de Brasília (IQ/UnB) e membro do grupo PET-Química.



A importância química do molibdênio na produtividade da cultura de soja

DOI: 10.5281/zenodo.17009816

Anthony Monteiro Lima ^{a*}

The soy cultivation is extremely important nationally and internationally. This grain is present in a variety of animals' diets, including the humans' one. This article is meant to revise a work of importance demonstration and benefits on using molybdenum as a fertilizer in the reproductive fase of the soy culture, increasing its productivity and decreasing production expenses.

A cultura de soja é de extrema importância nacional e internacional. Este grão está presente na dieta de diversos animais, incluindo os seres humanos. Este artigo tem a pretensão de revisar um trabalho de demonstração da importância e benefício na utilização de molibdênio como fertilizante na fase reprodutiva da soja, aumentando sua produtividade e diminuindo gastos para o produtor agrícola.

^aUniversidade de Brasília (UnB). Campus Darcy Ribeiro. Instituto de Química (IQ/UnB).

*E-mail: anthonymonteiro2877@gmail.com

Palavras-chave: Molibdênio; soja; produtividade.

Recebido em 16 de julho de 2025,

Aprovado em 15 de agosto de 2025,

Publicado em 31 de agosto de 2025.

Introdução

O molibdênio é um elemento de transição com ampla aplicação em diversas áreas científicas contemporâneas. Suas propriedades físico-químicas, como a boa condutividade térmica e elétrica, baixo coeficiente de expansão térmica e alta resistência à corrosão¹ permitem sua utilização variada em catálises², ciência dos materiais³ e química bioinorgânica⁴; em especial, na adubação e produção de sementes.⁵

A soja é uma das sementes em que se tem uma considerável quantidade de trabalhos publicados envolvendo a experimentação do molibdênio como forma de adubo ou de modificação química.⁵ De acordo com dados da Associação Brasileira de Produtores de Soja (APROSOJA), a movimentação econômica da cadeia produtiva de soja movimenta cerca de 100 bilhões de dólares, comprovando sua importância nacional.⁶ Porém, essa importância não se restringe só ao financeiro: seu valor nutricional, semelhante ao das proteínas de origem animal por conter todos os aminoácidos essenciais, faz com que a soja apresente grandes benefícios tanto na alimentação humana quanto na de animais.⁷

Devido aos fatores econômicos e biológicos, há uma grande motivação em implementar o molibdênio no cultivo da soja. O molibdênio é muito útil na fixação de nitrogênio, etapa essencial para a síntese de proteínas presentes na soja. Foi

constatado que o molibdênio compõe a enzima nitrogenase de bactérias que estabelecem simbiose com a planta da soja, sendo assim, a aplicação dele tornaria a fixação do nitrogênio mais eficiente. Contudo, em solos de pH alto, ocorre a adsorção de íons de molibdênio por parte dos óxidos de ferro e alumínio, diminuindo a disponibilidade para a planta. A solução para tal se tornou a pulverização foliar com molibdênio e, após análises das sementes obtidas após esse procedimento, percebeu-se um maior teor do elemento.⁵

É possível que a composição química de sementes seja alterada através do fornecimento de nutrientes em períodos específicos da plantação. A aplicação do molibdênio durante o período reprodutivo da soja gera sementes ricas em molibdênio, que possuem uma maior capacidade de fixação de nitrogênio enquanto planta, além de maior rendimento.⁵ Desta forma, a proposta deste artigo⁵ é revisar o trabalho de Oliveira e colaboradores na produção e análise de viabilidade econômica da soja a partir de sementes previamente enriquecidas com molibdênio, focando nas descobertas químicas demonstradas pelo estudo.

Metodologia

Oliveira e colaboradores⁵ implantaram o ensaio numa área experimental a 335 m de altitude em relação ao nível do mar, que já era cultivada com soja e milho anteriormente. A

área foi preparada com dessecação e posteriormente teve os restos de cultura retirados por máquinas agrícolas. Foram plantadas 16 sementes por sulco, adubadas com material orgânico básico e previamente tratadas com fungicida carboxin e thiram na concentração de 250 mL/100 kg de sementes. Além disso, foram inoculadas com inoculante líquido.⁵

Os pesquisadores delimitaram quatro blocos diferentes na plantação, sendo um definido como o “branco” e os outros três com concentrações distintas de molibdênio, de acordo com a tabela:⁵

Tabela 1. Épocas de aplicação e total aplicado, via foliar, de molibdênio em cada bloco amostral. Extraído da referência 5.

Blocos amostrais (tratamentos)	Aplicação em R ₃ (desenvolvimento das vagens) ⁸	Aplicação em R _{4,5} (desenvolvimento pleno das vagens e enchimento de grãos) ⁸	Total aplicado
T0	0 g/ha	0 g/ha	0 g/ha
T1	100 g/ha	100 g/ha	200 g/ha
T2	200 g/ha	200 g/ha	400 g/ha
T3	400 g/ha	400 g/ha	800 g/ha

A aplicação foliar é a forma mais proveitosa para a planta, permitindo melhor absorção do micronutriente.⁹ A solução 15% de molibdênio aplicada possuía concentração de 1,32 g/L. Para a aplicação, foi utilizado um pulverizador de barras de 12 m acoplado a um trator. Vale ressaltar, para fins de comparação, que o teor comum de molibdênio nas sementes de soja é em torno de 1 a 2 µg/g.¹⁰ Durante um período de 85 dias espaçados de diversas maneiras, também foram aplicados diversos outros produtos químicos, como lactofen, glifosato, azoxistrobina, ciproconazol, cipermetrina e entre outros, para agirem como herbicidas, fungicidas e inseticidas, garantindo o crescimento saudável da plantação. Houve um período de 14 dias entre as aplicações de molibdênio.⁵

A produtividade das plantas foi calculada com base na coleta de toda a área útil. As plantas foram identificadas, secadas ao sol e suas sementes trilhadas mecanicamente para pesagem, onde pode-se calcular a produtividade de semente por hectare. Determinou-se a umidade das sementes para se aplicar uma correção de erro na pesagem, obtendo-se 13%.⁵

Resultados e discussão

Foi constatado que a produtividade aumentou de acordo com o aumento das doses de aplicação da solução de molibdênio, com uma diferença de 680 kg/ha de sementes produzidas entre o bloco amostral testemunha (T0) e o bloco amostral de maior dosagem aplicada (T3), de acordo com a Tabela 2:⁵

Tabela 2. Produtividade de sementes em função da aplicação de fertilizante via foliar. Extraído da referência 5.

Blocos amostrais (tratamentos)	Dosagem de Mo	Produtividade
T0	0 g/ha	3070 kg/ha
T1	200 g/ha	3530 kg/ha
T2	400 g/ha	3580 kg/ha
T3	800 g/ha	3750 kg/ha

Com o teste F, aplicado em ocasiões em que se compara variações de amostras, da regressão linear dos resultados, obteve-se um p-valor de 0,002 e um R² de 0,78. Comprova-se, assim, o aumento da produtividade em relação à dosagem de molibdênio aplicado nas culturas. Foi possível determinar, também, a concentração de molibdênio nas sementes colhidas. As sementes de T1 apresentaram um teor de 34,84 mg/kg de molibdênio, enquanto as de T3 possuíam um teor de 58,05 mg/kg de molibdênio, um aumento de 66,57% em relação a T1, ou seja, um acréscimo significativo no teor de molibdênio. É possível perceber, então, que a aplicação de molibdênio durante a fase reprodutiva da soja aumenta o teor deste micronutriente nas sementes produzidas por ela.^{5, 11}

Sendo assim, este método de plantio permite a continuação da cultura sem maiores aplicações de fertilizante à base de molibdênio, pois as sementes produzidas já irão possuir o teor suficiente para sua sobrevivência mesmo em solos pobres deste elemento. Além disso, a produtividade aumentará pela maior capacidade de fixar nitrogênio adquirida pelas sementes obtidas.^{5, 11}

Os custos operacionais foram calculados com base nas operações mecanizadas, operações manuais e materiais utilizados no procedimento. Comparou-se os custos operacionais com a produtividade e receita bruta de cada bloco amostral e, por fim, calculou-se o lucro operacional e o índice de lucratividade respectivo dos blocos. A Tabela 3 demonstra

as vantagens financeiras da operação de adição de molibdênio à soja.⁵

Tabela 3. Lucros operacionais e índice de lucratividade por bloco amostral. Extraído da referência 5.

Blocos amostrais (tratamentos)	Lucros operacionais	Índice de lucratividade
T0	R\$ 5.894,42	76,80 %
T1	R\$ 6.961,68	78,89%
T2	R\$ 7.071,98	79,02%
T3	R\$ 7.467,58	79,65%

Conclusões

Oliveira e colaboradores obtiveram resultados positivos em sua pesquisa, aumentando a produção e diminuindo custos relacionados a re-fertilização de novas culturas, assim levando ao maior lucro para o produtor.⁵ Portanto, demonstra-se à comunidade agrícola os benefícios do fertilizante de molibdênio no plantio de soja, relacionados tanto à produtividade quanto ao rendimento econômico. A aplicação da solução de molibdênio se mostrou eficaz quanto maior sua quantidade, permitindo um aumento de 22,15% na produtividade de sementes (em relação ao bloco amostral testemunha), além de que as sementes estarão agora suficientemente enriquecidas com molibdênio para se desenvolver em solos pobres e se manter por algumas gerações sem maiores adicionais de fertilizante, gerando um menor gasto por parte do produtor. Carina comprovou que este menor gasto, aliado a produtividade obtida, gera também um lucro de 26,69% (também em relação ao bloco amostral testemunha).⁵ A utilização do molibdênio como fertilizante em culturas de soja é, portanto, um grande aliado da produção agrícola.^{5, 11}

Contribuições por Autor

O artigo, a revisão de referências e a inclusão de algumas observações e cálculos percentuais são de Anthony Monteiro Lima.

Conflito de interesse

Não há conflito de interesses.

Agradecimentos

Ao Grupo PET-Química/IQ/UnB/MEC, à Secretaria de Educação Superior do Ministério da Educação e ao Decanato de Ensino de Graduação (DEG/UnB) pelo apoio. Ao

Programa de Educação Tutorial pela bolsa concedida. Ao Instituto de Química da Universidade de Brasília (IQ/UnB) pelo suporte e espaço fornecidos.

Notas e referências

- 1 Molybdenum - Element information, properties and uses | Periodic Table, <https://periodic-table.rsc.org/element/42/Molybdenum>, (acessado em 7 de julho de 2025).
- 2 M. D. Porosoff, X. Yang, J. A. Boscoboinik and J. G. Chen, Molybdenum Carbide as Alternative Catalysts to Precious Metals for Highly Selective Reduction of CO₂ to CO, *Angew Chem Int Ed*, 2014, **53**, 6705–6709.
- 3 A. S. Sethulekshmi, J. S. Jayan, S. Appukuttan and K. Joseph, MoS₂: Advanced nanofiller for reinforcing polymer matrix, *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 2021, **132**, 114716.
- 4 A. Majumdar and S. Sarkar, Bioinorganic chemistry of molybdenum and tungsten enzymes: A structural–functional modeling approach, *Coordination Chemistry Reviews*, 2011, **255**, 1039–1054.
- 5 C. O. E. Oliveira, E. Lazarini, M. A. A. Tarsitano, C. C. Pinto and M. E. D. Sá, Custo e lucratividade da produção de sementes de soja enriquecidas com molibdênio, *Pesqui. Agropecu. Trop.*, 2015, **45**, 82–88.
- 6 Economia – Aprosoja Brasil, <https://aprosojabrasil.com.br/a-soja/economia>, (acessado em 7 de julho de 2025).
- 7 Soja na Alimentação - Portal Embrapa, <https://www.embrapa.br/agencia-de-informacao-tecnologica/cultivos/soja/pos-producao/soja-na-alimentacao>, (acessado em 7 de julho de 2025).
- 8 Conhecendo a escala fenológica da cultura da soja, <https://www.ufsm.br/pet/agronomia/2021/06/29>, (acessado em 7 de julho de 2025).

- 9 A. A. Ascoli, R. P. Soratto and W. I. Maruyama, Aplicação foliar de molibdênio, produtividade e qualidade fisiológica de sementes de feijoeiro irrigado, *Bragantia*, 2008, **67**, 377–384.
- 10 G. L. Milani, J. A. Oliveira, L.H.C. e Silva, E.V.R. von Pinho and R. M. Guimarães, Nodulação e desenvolvimento de plantas oriundas de sementes de soja teores de molibdênio, *Revista Brasileira de Sementes*, 2008, **30**, 2.
- 11 G. N. Camelo, I. Leite Da Silva, T. Souto Silva, T. Thiago Geiel Vieira Azevedo and A. De Oliveira Vieira, Molibdênio e cobalto associado ao glifosato em soja geneticamente modificada, *Recital*, 2023, **4**, 124–136.

A tecnologia de bioanálise do solo como ferramenta para a melhoria da rotina agrícola

DOI: 10.5281/zenodo.17014823

Paulo Resende Neto^{a*}

Brazil has an extensive territory with different biomes and climates, which results in a great diversity of soils, many of which are highly fragile. The operations applied in soil preparation are directly associated with the quality and quantity of plant residues present, leaving their biological signature on the environment. Over the last 20 years, Embrapa has dedicated itself to the selection of biological components, resulting in the creation of Soil Bioanalysis Technology, which uses two soil enzymes, arylsulfatase and β -glucosidase. The company has trained laboratories to make the use of this technology viable for Brazilian farmers. This article aims to discuss some of the basic characteristics and parameters of the method, as well as presenting and comparing different results obtained by various authors who have applied BioAS in different contexts.

O Brasil possui um extenso território com diferentes biomas e climas, o que resulta em uma grande diversidade de solos, muitos dos quais são altamente frágeis. As operações aplicadas no preparo do solo estão diretamente associadas à qualidade à quantidade de resíduos vegetais presentes deixando sua assinatura biológica no ambiente. A Embrapa ao longo dos últimos 20 anos, tem se dedicado à seleção de componentes biológicos resultando na criação da Tecnologia de Bioanálise do Solo, que através de duas enzimas do solo, arilsulfatase e β -glicosidase. Desde então, a Embrapa tem capacitado laboratórios para tornar o uso dessa tecnologia viável aos agricultores brasileiros. Este trabalho propõe um diálogo sobre alguma das características fundamentais e os parâmetros do método, além de apresentar e comparar diferentes resultados obtidos por diversos autores que aplicaram a Tecnologia de Bioanálise do Solo em diferentes contextos.

^aUniversidade de Brasília (UnB). Campus Darcy Ribeiro. Instituto de Química (IQ/UnB).

*E-mail: pauloresendeneto15@hotmail.com

Palavras-chave: Enzimas; Embrapa; arilsulfatase; β -glicosidase.

Recebido em 01 de junho de 2025,

Aprovado em 15 de agosto de 2025,

Publicado em 31 de agosto de 2025.

Introdução

Um solo saudável é biologicamente ativo, sendo capaz de armazenar água, sequestrar carbono e promover a degradação de pesticidas, entre outros importantes serviços ecossistêmicos. Tradicionalmente, os sistemas de manejo conservacionistas e as análises de rotina dos solos agrícolas consideravam majoritariamente apenas parâmetros químicos e físicos. No entanto, essas abordagens mostraram-se insuficientes para explicar determinadas tribulações, como a ocorrência de solos quimicamente semelhantes com produtividades significativamente distintas. Esse cenário evidenciou a necessidade de incorporar parâmetros relacionados ao funcionamento biológico do solo, como os chamados bioindicadores, essenciais para um monitoramento mais completo da saúde do solo em escala agrícola.^{1,2}

O Brasil possui um extenso território com diferentes biomas e climas, o que resulta em uma grande diversidade de solos, muitos dos quais são altamente frágeis. O uso e o manejo inadequados desses solos têm contribuído significativamente para sua degradação, o que ressalta a importância da determinação da atividade enzimática como ferramenta

estratégica para o diagnóstico precoce da qualidade do solo. A intensidade das operações aplicadas no preparo do solo está diretamente associada à qualidade e à quantidade de resíduos vegetais presentes, impactando no funcionamento biológico dos sistemas agrícolas e eficácia dos métodos. Dessa forma, diferentes sistemas de manejo deixam sua assinatura biológica no ambiente.^{2,3,4}

Elementos químicos como carbono, nitrogênio, enxofre e fósforo compõem a estrutura das moléculas orgânicas, e sua dinâmica no solo está diretamente ligada à atividade biológica. Na degradação da matéria orgânica (MO), a heterogeneidade estrutural dos biopolímeros exige a ação conjunta de diferentes classes de enzimas, responsáveis por reduzi-los a monômeros disponíveis para o consumo microbiano. Sendo assim, as enzimas extracelulares exercem um papel essencial na decomposição dos compostos orgânicos.³

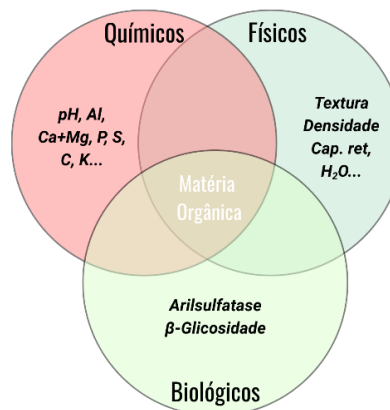
A Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (Embrapa), ao longo dos últimos 20 anos, tem se dedicado à seleção de componentes biológicos (bioindicadores) robustos, capazes de proporcionar uma análise mais precisa e eficiente

do solo brasileiro. Esse esforço resultou na criação da Tecnologia de Bioanálise do Solo (BioAs), que incorporou bioindicadores às análises convencionais, uma vez que esses apresentam maior sensibilidade às alterações na matéria orgânica do solo (MOS) e refletem, com maior precisão, incluindo sua saúde, qualidade e fertilidade. Com o uso do BioAs, agricultores que enfrentam dificuldades no manejo do solo passam a dispor de meios para identificar o que foi desencadeado, quando, por que e como agir, além de interpretar corretamente os resultados. Após múltiplos testes, foram selecionadas duas enzimas do solo: a arilsulfatase (ARYL) e a β -glicosidase (GLU).^{1,2,5}

A ARYL é uma enzima pertencente ao grupo das *sulfatases*, responsável por catalisar a hidrólise de ésteres sulfatos arílicos, desempenhando um papel crucial no ciclo do enxofre no solo. Já a GLU é uma enzima essencial em processos como a decomposição da celulose, atuando na etapa final da conversão da celobiose e de outros oligossacarídeos em glicose. Essa enzima também está diretamente relacionada à atividade microbiana e à disponibilidade de carbono no solo, sendo um importante indicador da dinâmica da matéria orgânica, visto que a capacidade do solo de estabilizar e proteger enzimas está relacionada à sua capacidade de armazenar e estabilizar a MO.^{1,2,6}

Fundamentada na abordagem *SoilBio*, também conhecida como abordagem ecológica do solo, essa metodologia integra diferentes áreas do conhecimento das ciências da natureza, como a microbiologia, química e física do solo. A Embrapa tem capacitado laboratórios de análise de solo para tornar o uso do *SoilBio* viável aos agricultores brasileiros, por meio da iniciativa chamada Rede Embrapa de BioAS, através da padronização de métodos e protocolos, aliada a testes de proficiência adequados, torna-se possível realizar comparações de medições em nível nacional. Desde julho de 2020, o *SoilBio* tem servido como uma estrutura de apoio a extensionistas, agrônomos e cientistas do solo, auxiliando produtores brasileiros na avaliação da saúde do solo (SH). Isso evidencia a relevância dos bioindicadores de qualidade (SQ) e SH para o desempenho econômico e a sustentabilidade das propriedades agrícolas.^{1,2}

Figura 1. Parâmetros da Tecnologia Embrapa de Bioanálise de Solo (BioAS). Extraído e adaptado da referência 1.



Os trabalhos referenciados neste artigo propõem um diálogo em torno das características fundamentais e parâmetros que possibilitaram a Embrapa a desenvolver e aplicar uma tecnologia eficaz no cenário de agricultura brasileiro. Além de pontuar alguns resultados obtidos por diferentes autores.

Metodologia

A elaboração e escrita deste artigo compila informações de artigos disponibilizados em plataformas como a Web of Science, Elsevier por meio do portal de periódicos da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), que graças à Comunidade Acadêmica Federada (CAFe), permite o acesso gratuito a conteúdos assinados para estudantes de comunidades federadas, como a Universidade de Brasília (UnB), por meio do login com seu e-mail institucional. Além de também conter artigos encontrados conforme o auxílio do Google Scholar. O conteúdo apresentado no artigo foi obtido através das seguintes palavras-chave: “Enzimas”, “Embrapa”, “Arilsulfatase” e “ β -glicosidase”.

Resultados e discussão

Ação Enzimática

O entendimento do ciclo do carbono no solo é fundamental para compreender a atuação da enzima GLU, uma vez que esse ciclo envolve o sequestro, a liberação e a transformação da MO. O processo inicia-se com a deposição de resíduos vegetais na superfície e no interior do solo, compostos majoritariamente por polissacarídeos como a celulose. A decomposição dessa matéria orgânica é realizada por uma comunidade microbiana diversificada, que secreta enzimas específicas para degradar as cadeias de celulose em unidades menores. Nesse contexto, a β -glicosidase atua na

etapa final da degradação, hidrolisando a celobiose e outros oligossacarídeos em glicose, molécula que serve como fonte primária de energia e carbono para os microrganismos do solo.^{3,8}

A glicose gerada é essencial para sustentar o metabolismo microbiano e alimentar ciclos biogeoquímicos secundários, como os do nitrogênio e do fósforo. O carbono derivado da matéria orgânica pode ser incorporado à biomassa microbiana ativa ou estabilizado como MOS. Assim, a GLU desempenha um papel crucial em um ponto de bifurcação no ciclo do carbono, influenciando tanto a respiração microbiana quanto o acúmulo de carbono estável no solo.^{3,8}

O ciclo do enxofre, por sua vez, envolve a transformação de formas orgânicas em inorgânicas desse nutriente essencial à síntese de aminoácidos e proteínas pelas plantas. A maior parte do enxofre no solo está presente em formas orgânicas, como ésteres de sulfato associados a resíduos vegetais e à biomassa microbiana morta. A enzima ARYL catalisa a hidrólise das ligações sulfato-éter, liberando o sulfato, principal forma assimilável de enxofre pelas plantas. Posteriormente, o sulfato pode ser absorvido pelas raízes, lixiviado com a água de drenagem, ou ainda reincorporado à MO por meio da ação de microrganismos. Em solos tropicais, onde os teores de enxofre mineral são naturalmente baixos, a eficiência desse ciclo depende fortemente da atividade microbiana e da presença da enzima arilsulfatase.^{3,6,9}

Fundamentos

As enzimas selecionadas, como evidenciadas, a arilsulfatase e β -glicosidase, possuem fundamentação científica que respalda sua utilização como indicadoras da memória microbiana do manejo do solo, uma vez que representam o somatório das atividades enzimáticas associadas a microrganismos, plantas e até animais, bem como de gerações passadas de organismos anteriormente presentes no ambiente edáfico. Essas enzimas, compreendidas como enzimas extracelulares livres, estão associadas à fração não viva do solo e acumulam-se ao longo do tempo, sendo protegidas da degradação por proteases devido à sua adsorção em partículas de argila e na matéria orgânica, a qual no caso específico da ARYL e da GLU, sabe-se que uma parte significativa de sua atividade enzimática está relacionada à fração abiótica.^{1,2}

A atividade enzimática, por sua vez, em estágios intermediários de aumento, reflete diretamente a intensificação da atividade biológica, o que indica que o sistema está

favorecendo o acúmulo de MOS e, consequentemente, promovendo melhorias na qualidade do solo. Dessa forma, evidencia-se a necessidade de utilizar bioindicadores mais adequados às condições específicas de cultivo, uma vez que seus valores individuais ainda carecem de interpretação consolidada. Diferentemente dos indicadores químicos tradicionais, cujos níveis de suficiência estão relativamente bem estabelecidos para cada nutriente e tipo de solo, considerando como variáveis a textura respectiva e o teor de MOS.^{1,2,7}

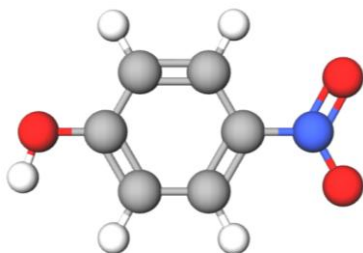
A proposta do BioAS foi fundamentada nas relações dos bioindicadores com o Rendimento Relativo Acumulado (RRA) do cultivo de grãos de soja e milho, bem como também os teores de MOS. Todos os atributos microbiológicos estudados demonstraram correlação positiva com o RRA e com a MOS, o que permitiu, por meio de análises de regressão, a definição de classes de suficiência para cada indicador, conforme os seguintes critérios: RRA abaixo de 40% representa uma baixa suficiência; entre 41% e 80%, suficiência moderada; e acima de 80%, suficiência adequada.^{1,2}

Procedimento

O procedimento experimental pode apresentar pequenas variações conforme a quantidade de amostras e replicatas aplicadas, porém, sempre respeitando as condições adequadas de pH e tempo de incubação específicas para cada enzima, bem como seguindo os protocolos estabelecidos pela Embrapa. No artigo de Mendes et al, foram analisadas amostras de solos altamente intemperizados, característicos de regiões intertropicais, classificados como Oxisolos. As coletas foram realizadas em parcelas experimentais localizadas na Embrapa Cerrados, em Planaltina, município do Distrito Federal, em dois períodos distintos, sendo cada amostra composta por 20 subamostras por parcela. Para as análises microbiológicas, as amostras do manejo foram peneiradas em malhas com abertura entre 2 mm e 4 mm, armazenadas em temperatura ambiente e buscando preservar a umidade natural do momento da coleta.^{10,11}

No laboratório, a atividade da enzima GLU foi determinada por meio de análises em duplicata, com inclusão de amostra-controle. Utilizou-se o substrato sintético p-nitrofenil- β -D-glicopiranosídeo (PNG), com incubação das amostras por uma hora. A atividade enzimática foi quantificada por espectrofotometria, com base na liberação de p-nitrofenol, sendo os resultados expressos em microgramas (μ g) de p-nitrofenol por grama de solo por hora.¹⁰

Figura 2. Estrutura Química do p-nitrofenol, obtido através do software *Molview*.



A determinação da atividade da enzima ARYL, ocorre através do substrato p-nitrofenil-sulfato de potássio (PNS). De forma semelhante ao método anterior, as amostras de solo foram incubadas com o substrato em tampão por uma hora. Após esse período, a reação foi interrompida, e o p-nitrofenol liberado também foi quantificado por espectrofotometria.¹⁰

Monitoramento da SH do solo

No trabalho de Carneiro et al, ao discutir os resultados das propriedades químicas e biológicas de solos provenientes de produções orgânicas e convencionais por meio da metodologia BioAS, observou-se ampla variação na atividade da GLU entre as amostras analisadas, com valores entre 60 e 286 $\mu\text{g g}^{-1} \text{h}^{-1}$, o que representa uma variação relativa de 477%. Entretanto, apesar da alta amplitude, os resultados indicaram que a atividade da β -glicosidase não apresentou diferença estatística significativa entre os sistemas de cultivo orgânico e convencional. Essa ausência de distinção foi atribuída à aplicação frequente de resíduos orgânicos, inclusive nas propriedades convencionais, o que pode ter elevado artificialmente a atividade enzimática nesses solos.¹²

A ARYL, por outro lado, obteve resultados significativamente maiores nos solos sob manejo orgânico, com uma variação de 18 a 519 $\mu\text{g g}^{-1} \text{h}^{-1}$, equivalente a um aumento relativo de 2.883%. A arilsulfatase demonstrou também uma sensibilidade estatisticamente superior nas áreas orgânicas. Visto que com a maior presença de fungos e ao uso intensivo de insumos orgânicos, fatores os quais são diretamente associados à síntese e liberação da enzima. Assim, destacando-se como um bioindicador mais eficaz para distinguir as condições do solo entre os dois sistemas, refletindo com maior precisão os efeitos da adoção de práticas tradicionais.¹²

Avaliação da atividade enzimática de solo sob cultivo de café

No trabalho de Rodrigues et al, buscou-se avaliar os efeitos do cultivo cafeeiro sobre a atividade enzimática do solo em função de dois regimes hídricos distintos, associados ou não à prática da calagem e ao cultivo de braquiária nas entrelinhas. A técnica de calagem é aplicada para diminuir a acidez do solo, além de fornecer nutrientes como o cálcio e magnésio para as plantas. Enquanto, a braquiária na entrelinha é um método que protege o solo contra o impacto direto de gotas de chuva sobre a superfície, como também serve de proteção contra o superaquecimento do solo.^{13,14,15}

A atividade da GLU foi significativamente influenciada pela presença da braquiária, tanto na estação chuvosa quanto na seca. Durante o período seco, a cobertura vegetal promoveu um aumento de até 56% na atividade dessa enzima, em comparação com áreas descobertas. Os diferentes regimes hídricos, por outro lado, não afetaram diretamente a atividade da β -glicosidase, indicando que sua variação está mais relacionada à adição de resíduos orgânicos e à manutenção da cobertura vegetal.¹³

A ARYL, por sua vez, demonstrou maior sensibilidade a múltiplos fatores de manejo. A presença de braquiária foi o principal fator de incremento da atividade dessa enzima, com aumentos médios de até 58% durante a estação seca. Observou-se ainda uma interação significativa entre regime hídrico e cobertura vegetal, sendo que a combinação de irrigação e braquiária resultou nos maiores valores enzimáticos. Esse resultado sugere que a arilsulfatase é um bioindicador altamente sensível às condições biológicas e físico-químicas do solo sob cultivo de café.¹³

Conclusões

A Tecnologia de Bioanálise do Solo, desenvolvida pela Embrapa, configura-se como uma ferramenta inovadora e estratégica para o monitoramento da SH e SQ em sistemas agrícolas. Ao incorporar análises de bioindicadores enzimáticos como a β -glicosidase e a arilsulfatase às análises convencionais, o BioAS amplia a compreensão da funcionalidade do solo, permitindo a detecção precoce de alterações biológicas que impactam diretamente a produtividade. Essa abordagem evidencia a dinâmica da matéria orgânica e dos ciclos biogeoquímicos de nutrientes, proporcionando um diagnóstico mais completo e funcional da qualidade do solo para os agricultores brasileiros.

A aplicação prática supracitada da Bioanálise do Solo tem demonstrado eficiência na diferenciação de sistemas de manejo agrícola. A GLU está diretamente associada ao ciclo do carbono, enquanto a ARYL atua no ciclo do enxofre. A resposta dessas enzimas tem se mostrado indicadores sensíveis da sustentabilidade e da qualidade biológica dos solos, especialmente em ambientes tropicais.

Portanto, o uso do BioAS não apenas qualifica o diagnóstico agrônomo, mas também oferece aos produtores e técnicos um recurso valioso para uma tomada de decisão mais fundamentada. Trata-se de uma tecnologia com potencial de acessibilidade nos diversos estados brasileiros, especialmente devido aos programas de capacitação promovidos pela Embrapa, o que reforça uma perspectiva otimista para o avanço das análises de qualidade dos solos no país.

Contribuições por Autor

A resenha sobre o artigo em referência e a inclusão de detalhes obtidos por artigos auxiliares são de Paulo Resende Neto.

Conflito de interesse

Não há conflito de interesses.

Agradecimentos

Ao grupo PET-Química/IQ/UnB, à Secretaria de Educação Superior do Ministério da Educação (SeSU/MEC) e ao Decanato de Ensino de Graduação (DEG/UnB) pelo apoio ao Programa de Educação Tutorial pela bolsa concedida. Ao Instituto de Química (IQ/UnB) e à Universidade de Brasília pelo suporte e espaço fornecidos.

Notas e referências

- 1 I. C. Mendes, G. M. Chaer, D. M. G. Sousa, F. B. Reis Junior, O. D. Dantas, M. I. L. Oliveira, A. A. C. Lopes and L. M. Souza, Bioanálise de solo: a mais nova aliada para a sustentabilidade agrícola, *Inf. Agron.*, 2020, **8**, 1–11.
- 2 I. C. Mendes, M. R. Cherubin, and Soil Science Society of America, Eds., *Soil health and sustainable agriculture in Brazil*, Wiley, Hoboken, NJ, First edition., 2024.
- 3 L. Sobucki, R. F. Ramos, L. A. Meireles, Z. I. Antonioli and R. J. S. Jacques, Contribution of enzymes to soil quality and the evolution of research in Brazil, *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, 2021, **45**, e0210109.
- 4 BioAS – Tecnologia de Bioanálise de Solo - Portal Embrapa, <https://www.embrapa.br/busca-de-solucoes-tecnologicas/-/produto-servico/6047/bioas--tecnologia-de-bioanalise-de-solo>, (accessed May 31, 2025).
- 5 BioAS, <https://www.embrapa.br/busca-de-noticias/-/noticia/86932290/bioas-rede-de-laboratorios-e-ampliada>, (accessed May 31, 2025).
- 6 M. Yu, M. Wu, F. Secundo and Z. Liu, Detection, production, modification, and application of arylsulfatases, *Biotechnology Advances*, 2023, **67**, 108207.
- 7 T.-H. Anderson and K. H. Domsch, Soil microbial biomass: The eco-physiological approach, *Soil Biology and Biochemistry*, 2010, **42**, 2039–2043.
- 8 R. Datta, Enzymatic degradation of cellulose in soil: A review, *Heliyon*, 2024, **10**, e24022.
- 9 N. Horowitz and E. J. Meurer, Oxidation of elemental sulfur in tropical soils. *Ciênc. Rural*, 2006, **36**, 822–828.
- 10 I. D. C. Mendes, L. M. D. Souza, D. M. G. D. Sousa, A. A. D. C. Lopes, F. B. D. Reis Junior, M. P. C. Lacerda and J. V. Malaquias, Critical limits for microbial indicators in tropical Oxisols at post-harvest: The FERTBIO soil sample concept, *Applied Soil Ecology*, 2019, **139**, 85–93.
- 11 Oxisols | Soil & Water Systems | University of Idaho, <https://www.uidaho.edu/cals/soil-orders/oxisols>, (accessed 1 June 2025).
- 12 R. G. Carneiro, C. C. Figueiredo and J. V. Malaquias, A soil health assessment tool for vegetable cropping systems in tropical soils based on beta-glicosidase, arylsulfatase, and soil organic carbon, *Appl. Soil Ecol.*, 2024, **198**, 105394.

- 13 R. N. Rodrigues, F. B. Reis Junior, A. A. C. Lopes, O. C. Rocha, A. F. Guerra and A. D. Veiga, Soil enzymatic activity under coffee cultivation with different water regimes associated to liming and intercropped brachiaria, *Ciênc. Rural*, 2022, **52**, e20200532.
- 14 A. L. Giraldeli, Tudo que você precisa saber sobre calagem, <https://blog.aegro.com.br/calagem/>, (accessed June 1, 2025).
- 15 C. Fernandes, Braquiária na entrelinha do cafeeiro, <https://rehagro.com.br/blog/braquiaria-na-entrelinha-do-cafeeiro/>, (accessed June 1, 2025).

Análise do nível carcinogênico de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs)

DOI: 10.5281/zenodo.17014754

Pedro Henrique Carvalho Lima ^{a*}

PAHs (polycyclic aromatic hydrocarbons) have been extensively studied for years, as they are dangerous due to their carcinogenic potential. The International Agency for Research on Cancer (IARC) has already cataloged several of them. However, research indicates that most may be potentially outdated, and some PAHs classified as non-carcinogenic do indeed present a worrying level of carcinogenesis. This article aims to present an inexpensive and highly effective method for cataloging and analyzing PAHs, seeking to update the IARC database.

Os HPAs (hidrocarbonetos policíclicos aromáticos) são amplamente estudados há anos, pois são perigosos pelo seu potencial carcinogênico e a *International Agency for Research on Cancer* (IARC) já catalogou vários deles, porém pesquisas indicam que a maioria pode estar potencialmente desatualizada, sendo que alguns HPAs catalogados como não-carcinogênicos apresentam sim um nível preocupante de carcinogênese. Este artigo visa apresentar um método barato e bastante efetivo que pode ser utilizado na catalogação e análise dos HPAs, buscando atualizar a base de dados da IARC.

^aUniversidade de Brasília (UnB). Campus Darcy Ribeiro. Instituto de Química (IQ/UnB).

*E-mail: phclima3101@gmail.com

Palavras-chave: Tabagismo; carcinogênese; HPAs; benzo(a)pireno.

Recebido em 17 de julho de 2025,
Aprovado em 15 de agosto de 2025,
Publicado em 31 de agosto de 2025.

Introdução

A *International Agency for Research on Cancer* (IARC), agência especialista da Organização Mundial da Saúde (OMS) na pesquisa em câncer, foi fundada no dia 20 de maio de 1965, a partir da luta contra o crescimento do número de diagnósticos de câncer no mundo.¹ Dados de 2022 mostram que, no Brasil, foram registrados aproximadamente 627 mil casos, dos quais cerca de 319 mil ocorreram em homens e quase 308 mil em mulheres. Além disso, o câncer de pulmão lidera o ranking de mortes por tipo de câncer, sendo o principal causador de óbitos em ambos os sexos.²

O tabagismo, a exposição passiva ao tabaco, o cigarro e a exposição a agentes carcinogênicos são as principais causas do câncer de pulmão, que foi responsável por quase 30 mil mortes só no Brasil em 2020.³ Um dos fatores que contribuem para o desenvolvimento da doença, e que pode passar despercebido, mas tem potencial de ser tão prejudicial quanto os outros citados, são os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs). Trata-se de uma classe de compostos aromáticos altamente contaminantes, de lenta degradação, que causam diversos malefícios à saúde dos seres vivos, sendo um dos responsáveis pela carcinogênese, ou seja, do processo de formação de diversos tipos de câncer, como o de pulmão, do sistema hematopoiético (sistema responsável primariamente

pela produção contínua de células sanguíneas no corpo humano, processo conhecido como hematopoiese), do esôfago, entre outros.^{4,5,6}

A carcinogênese química pode ser causada por diversos fatores, sendo um deles a exposição do ser humano, ao longo da vida, a diferentes misturas químicas complexas, seja em razão de seu estilo de vida, da dieta adotada ou do meio em que vive.⁷ Além disso, a IARC já catalogou, e ainda cataloga, várias dessas espécies. Os HPAs, em sua maioria, já constam nos documentos da agência, porém muitos deles aparecem no Grupo III, que são aqueles que não documentados pela sua carcinogenicidade.⁸

Os HPAs são amplamente estudados há anos devido ao seu potencial carcinogênico. Ademais, esses compostos químicos podem estar presentes em vários lugares, até nos mais cotidianos. Essas moléculas aparecem na queima do tabaco, do cigarro, do carvão, da madeira e na combustão de matéria orgânica em geral. Os HPAs têm pouco caráter hidrossolúvel, sendo muito mais lipossolúvel. Logo, eles têm grande facilidade em serem solubilizados em alimentos ricos em lipídios, como abacate, peixes e carnes com muita gordura, óleos vegetais, entre outros, podendo haver contaminação durante inúmeras etapas do plantio, refinação ou preparação desses alimentos.⁹

Estudos indicam que esses compostos podem estar presentes tanto em áreas de trabalho, como entre bombeiros expostos à fumaça da queima de madeira ou matéria orgânica, quanto na preparação de alimentos em altas temperaturas, como em churrascos. Em ambos os casos, a exposição a altas temperaturas intensifica os riscos à saúde.^{6,9}

Por isso, visto a periculosidade desses compostos e a possível desatualização quanto ao seu potencial carcinogênico na base de dados da IARC, Douglas e colaboradores desenvolveram um método para analisar e caracterizar o nível carcinogênico destes compostos, que combina estatística aplicada, orbitais moleculares e teorias quantitativas da química. Os pesquisadores utilizaram os conceitos de orbitais moleculares HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*) e LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*) em conjunto com um estudo estatístico do tipo multivariado chamado Análise de Componentes Principais (PCA) e a Relação Quantitativa da Estrutura-Atividade (QSAR). Esta última se baseia na construção de um modelo matemático que relaciona a atividade biológica de diferentes compostos à sua estrutura química.^{10,11}

Os pesquisadores optaram pela criação de um método de baixo custo capaz de caracterizar rapidamente os compostos. Além disso, o método entrega resultados confiáveis que, posteriormente, podem ser utilizados no desenvolvimento de políticas de prevenção.¹⁰

Metodologia

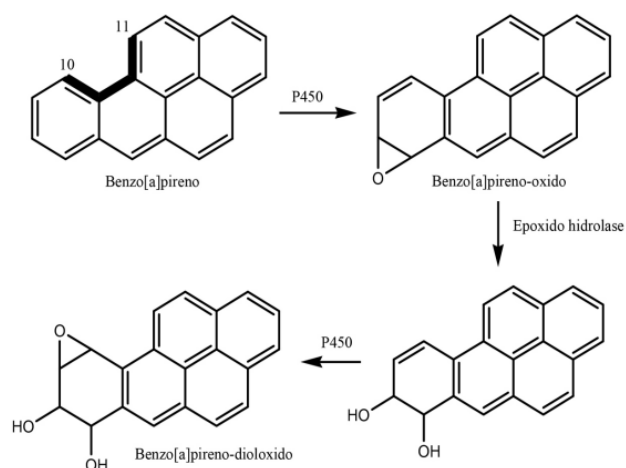
Os pesquisadores propuseram quatro mecanismos diferentes, representados na Tabela 1, para interpretar mais claramente a ativação metabólica que os HPAs sofrem pelo citocromo P450. O citocromo P450 é um grupo de enzimas hemoproteicas presentes nas membranas celulares. Essa ativação permite que os HPAs interajam com o DNA e o RNA, causando danos carcinogênicos.^{10,12}

Um dos HPAs trabalhados foi o Benzo(a)pireno (B(a)P), encontrado principalmente após a combustão incompleta de matéria orgânica.¹³ O composto é ativado metabolicamente e depois sofre mais três reações até formar um novo composto diolepóxido, como mostrado na Figura 1. O produto formado é denominado Benzo(a)pireno-7,8-diol-9,10-epóxido (B(a)P-diolepóxido). Esse metabólito se destaca por apresentar maior potencial carcinogênico em comparação a outros derivados do B(a)P. Por isso, sua interação com o

DNA é mais favorecida durante o processo de ativação metabólica.¹⁰

Douglas e colaboradores utilizaram a Teoria da Baía para explicar essa interação favorável entre o B(a)P-diolepóxido e o DNA. Segundo essa teoria, a região de baía de uma molécula é caracterizada pela deslocalização de elétrons π e pela perda de ressonância, o que aumenta o caráter eletrofílico da molécula. Isso facilita a interação do B(a)P-diolepóxido com o DNA. Os pesquisadores realizaram uma coleta de dados experimentais sobre o nível carcinogênico dos HPAs, que mostravam que a ativação metabólica para a formação dos carcinógenos mostrou-se menos efetiva quando radicais metila foram adicionados à região de baía, corroborando experimentalmente a afirmação anterior de que a região de baía interage com facilidade com o material genético humano.¹⁰

Figura 1. Formação do Benzo(a)pireno-7,8-diol-9,10-epóxido. Extraído da referência 10.

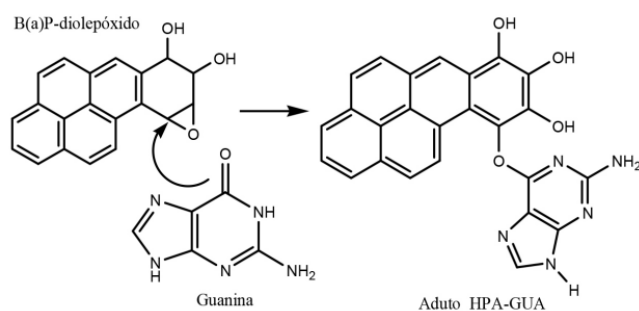


No estudo conduzido por Douglas e colaboradores, foi utilizado um modelo que relaciona a Teoria do Orbital Molecular (TOM) com a Teoria da Ressonância Não-Sincronizada das Ligações Covalentes (RVB), proposta por Linus Pauling; elucidada pelos pesquisadores Marcelo e Pavão.^{10,14} O modelo utilizado mostra que a interação entre o HPA e o DNA acontece a partir da transferência de elétrons do HOMO, de uma das bases nitrogenadas do DNA, para o LUMO do HPA carcinogênico, formando, consequentemente, uma ligação covalente entre as espécies. A Figura 2 mostra o mecanismo dessa interação, para o B(a)P-diolepóxido.¹⁰

Tabela 1. Mecanismos utilizados para interpretar a ativação metabólica dos HPAs. Dados extraídos da referência 10.

Mecanismo	Descrição
1 (é o mais aceito e utilizado)	Hidrólise com formação de diolepóxidos após oxidação enzimática
2	De-hidrogenação enzimática: produz quinonas que reagem diretamente com o DNA ou com O ₂ , gerando espécies oxigenadas reativas que podem atacar o DNA
3	Obtenção de ésteres benzílicos e eletrofílicos, por meio de várias de reações de substituição
4	Formação de radicais catiônicos por oxidação enzimática envolvendo um elétron.

Figura 2. Reação entre o B(a)P-diolepóxido e a base nitrogenada Guanina. Extraído da referência 10.



Conforme ilustrado na Figura 2, nessa reação, o B(a)P-diolepóxido apresenta caráter eletrofílico, ou seja, recebe o par de elétrons do nucleófilo, que, nesse caso, é a guanina. Além disso, sabe-se que quanto maior for o caráter eletrofílico do B(a)P-diolepóxido, mais forte será sua interação com o par de elétrons, e, em termos da interação HOMO-LUMO, quanto menor a diferença energia entre os orbitais, mais efetiva será a interação das espécies. Como dito anteriormente, o resultado dessa interação é uma ligação covalente entre o B(a)P-diolepóxido e a guanina, formando um aduto (produto único da adição direta de duas ou mais moléculas que diferem entre si, que contém todos os átomos de todos os reagentes iniciais).^{10, 15}

Os pesquisadores utilizaram a Análise de Componentes Principais (PCA), que, matematicamente falando, se baseia na fatoração na matriz X dos dados coletados com n pontos (sendo esse o HPA) e p parâmetros. O método consiste na diagonalização da matriz de covariância XtX , sendo Xt a transposta da matriz X. Chamados de pesos, os autovalores da PCA indicam a contribuição de cada eixo original para os componentes principais. A primeira componente (PC1) corresponde à maior variância dos dados, e a segunda (PC2), ortogonal à primeira, representa a segunda maior variância, sucessivamente. Eles também utilizaram a Relação Quantitativa da Estrutura-Atividade (QSAR) na construção do modelo matemático. As variáveis, apresentadas na Equação 1, representam os valores previstos da atividade biológica (Y) e das variáveis descritivas (X), que correspondem às propriedades físico-químicas observadas, em relação aos n compostos, e m sendo o número de variáveis descritivas. Por fim, $b_0, b_1, b_2, \dots, b_k$ podem ser encontrados a partir de uma Regressão Linear Múltipla (RLM) e representam os coeficientes de ajuste. A equação gerada determina modelos matemáticos geralmente lineares e multidimensionais.¹⁰

$$\hat{Y} = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + \dots + b_kX_k \quad (1)$$

com $k = 0, 1, 2, 3, \dots$

Os pesquisadores utilizaram a PCA para investigar a relação do nível carcinogênico dos HPAs, comparando com espécies já catalogadas como carcinógenas ou não-carcinógenas. Eles utilizaram descritores do tipo coeficiente de partição logP (uma medida da solubilidade em gordura e água), a afinidade eletrônica adiabática, ou eletroafinidade do carcinógeno efetivo (EA) e o gap energético HOMO-LUMO (ΔE_{L-H}). O valor de logP foi determinado a partir da estrutura dos HPAs originais, enquanto os valores de EA e ΔE_{L-H} foram calculados com base nos metabólitos, pois são estes que efetivamente interagem com o material genético.¹⁰

Adicionalmente, no estudo QSAR feito por eles, considerou-se a área superficial e o volume molecular, em conjunto com as variáveis citadas anteriormente na PCA, tendo a toxicidade aguda (DL50) como o parâmetro a ser previsto. A seleção destes parâmetros visou representar processos importantes: a entrada na célula (logP), a adaptação ao alvo biológico (volume e área) e a reatividade química com o DNA (EA e ΔE_{L-H}). A EA indica a facilidade com que o composto

recebe elétrons, e o ΔE_{L-H} quantifica a interação eletrônica do HPA com a guanina no DNA.¹⁰

O processo computacional para obter os descritores eletrônicos foi feito utilizando cálculos semiempíricos AM1 (Austin Modelo 1) por meio do programa MOPAC 2012, e calculou-se o logP para todos os compostos com a ajuda do software ALOGPS 2.1 encontrado na plataforma VCCLAB. Por fim, ACP e QSAR foram feitos no software STATISTICA 8.0.¹⁰

Resultados e discussão

De acordo com o descrito por Douglas e colaboradores, as geometrias moleculares dos compostos investigados foram refinadas por simulações computacionais, e os comprimentos das ligações atômicas calculados apresentaram uma correspondência satisfatória com os dados experimentais, sugerindo conformações de energia mínima. Os compostos foram classificados em três categorias: HPAs (1 a 18), não-carcinogênicos (19 a 23) e carcinogênicos (24 a 28). Entre os HPAs, alguns já são considerados cancerígenos, como o benzeno e o benzo[a]pireno, que fazem parte do Grupo I da IARC, enquanto a maioria restante pertence ao Grupo III, ou seja, eles não têm uma classificação conclusiva. Para esses casos, a modelagem teórica produzida pelos pesquisadores auxilia na previsão do nível carcinogênico dos compostos.¹⁰

A afinidade eletrônica adiabática (EA_{adia}) e o ΔE_{L-H} dos metabólitos foram empregados para refinar a PCA, considerando dois caminhos de ativação metabólica: a via de formação dos diolépidos (para os HPAs com a região de baía) e a via de formação quinonas (para aqueles HPAs sem essa região). Quando havia múltiplos metabólitos, foi utilizada a estrutura mais estável com base na entalpia de formação (AM1). O logP foi incluído como indicador da capacidade de transporte dos HPAs para dentro da célula, sendo calculado a partir das estruturas não metabolizadas.¹⁰

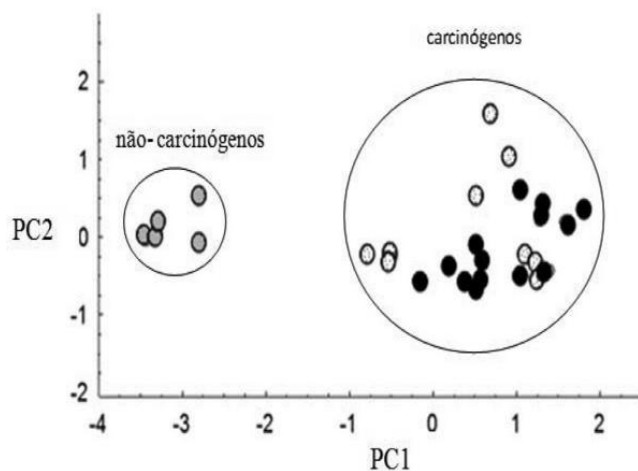
Os valores de EA_{adia} obtidos pelos pesquisadores revelaram que os compostos carcinogênicos exibem maior caráter eletrofílico, facilitando a aceitação de elétrons da guanina no DNA. Isso também foi observado ao comparar metabólitos com os HPA originais, sugerindo maior reatividade dos metabólitos com o DNA. O ΔE_{L-H} reforça esse efeito, indicando que a transferência eletrônica DNA-carcinógeno é mais favorável após a metabolização.¹⁰

As Equações 2 e 3 obtidas pela PCA pelos pesquisadores demonstram que EA_{adia} , ΔE_{L-H} e logP exercem forte influência na primeira componente principal (PC1), com destaque para a EA_{adia} . Na segunda componente (PC2), o logP apresentou maior peso, ressaltando a relevância da hidrofobicidade na distinção entre os compostos. A PC1 e PC2 explicam, conjuntamente, 96,67% da variância dos dados, indicando boa representatividade. Os gráficos mostram que compostos com maiores valores de EA_{adia} e logP se concentram no lado direito da PC1, e a ACP separou claramente os grupos de carcinógenos e não carcinógenos. A Figura 3 agrupa os resultados da PCA, mostrando que os grupos são nitidamente separados em carcinógenos e não-carcinógenos.¹⁰

$$PC1 = 0,936EA_{adia} - 0,962\Delta E_{L-H} + 0,900logP \quad (2)$$

$$PC2 = 0,297EA_{adia} - 0,115\Delta E_{L-H} - 0,431logP \quad (3)$$

Figura 3. Relação entre PC1 e PC2, mostrando o agrupamento dos compostos carcinógenos com os HPAs (bolinhas pretas). Extraído da referência 10.



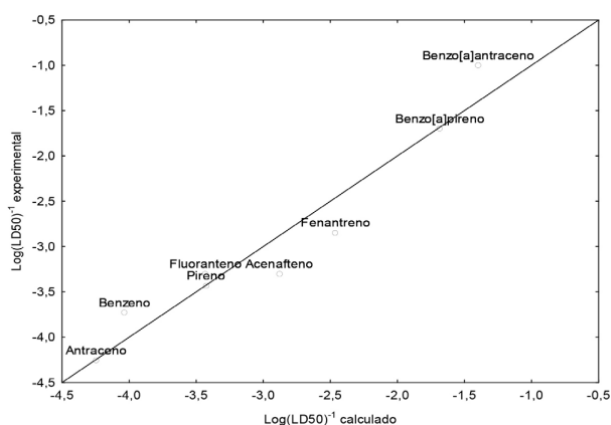
Ao realizar a análise de componentes principais, os pesquisadores observaram que as substâncias não causadoras de câncer se concentraram à esquerda da PC1, conforme ilustrado na Figura 3. Essas substâncias apresentavam ΔE_{L-H} elevados e EA_{adia} e logP reduzidos, características que contrastavam com as dos compostos cancerígenos, localizados à direita da PC1, sugerindo maior facilidade em interagir com o DNA.¹⁰

Para dar mais detalhes a essa divisão inicial, os pesquisadores conduziram mais um estudo QSAR com os HPAs, a fim de avaliar o quanto eles poderiam causar câncer. O modelo mais preciso combinou as informações de ΔE_{L-H} e do tamanho da molécula, conforme a Equação 4:

$$\log(DL50)^{-1} = -43,28(\pm 7,24) + 3,80(\pm 0,73)\Delta E_{L-H} + 0,046(\pm 0,007)Volume$$

O grupo submeteu o modelo a testes estatísticos e se mostrou muito bom ao ser comparado com dados experimentais ($R = 0,950$ e $R^2 = 0,903$), com pequeno desvio padrão ($s = 0,384$) e confirmação de sua relevância pelo teste F (teste de Fisher) em um nível de 95% de confiança ($F_{(2,5)calc} = 27,84/F_{(2,5)Tab} = 5,79$). A análise de regressão linear múltipla feita pelos pesquisadores mostrou que os erros da análise foram pequenos e sem padrão, mostrando um bom encaixe, como mostra a Figura 4.¹⁰

Figura 4. Ajuste linear dos valores experimentais e calculados. Extraído da referência 10.



Por fim, verificação cruzada com exclusão de 1 ponto (*leave-one-out cross-validation*) feita por Douglas e colaboradores alcançou um valor Q^2 de 0,816, confirmando que o modelo consegue prever resultados. Dessa forma, ele é útil para antecipar a toxicidade (DL50) de HPAs menos conhecidos, auxiliando na identificação de potenciais agentes carcinógenos.¹⁰

Conclusões

Os HPAs são um perigo que muitas vezes passam despercebidos no nosso dia a dia. Esse risco está presente, contudo, o período até que cause danos pode ser prolongado,

tornando-se possivelmente tardio para a adoção de medidas preventivas. A International Agency for Research on Cancer (IARC) realiza estudos sobre os HPAs há um longo tempo, com o propósito de catalogar adequadamente esses compostos químicos e alertar as autoridades de saúde sobre a existência e o perigo deles. Porém, como apresentado neste trabalho, parece que a base de dados da IARC está desatualizada, pois grande parte dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos são classificados como não-carcinogênicos.

Conclui-se que o trabalho realizado por Douglas e colaboradores é de grande relevância para a comunidade científica, pois apresentou um método útil, econômico, simples e confiável para identificar o nível carcinogênico dos HPAs, que pode ser aplicado no desenvolvimento de políticas de prevenção e na atualização dos dados catalogados pela IARC. O método criado é muito útil e preciso, e os testes estatísticos feitos com ele corroboraram com a confiança de que o método inovador pode sim ser utilizado no meio científico.

Contribuições por Autor

O artigo, a revisão das referências utilizadas e a inclusão de algumas observações são de Pedro Henrique Carvalho Lima.

Conflito de interesse

Não há conflito de interesses.

Agradecimentos

Ao grupo PET-Química/IQ/UnB/MEC, à Secretaria de Educação Superior do Ministério da Educação (SeSU/MEC) e ao Decanato de Ensino de Graduação (DEG/UnB) pelo apoio ao Programa de Educação Tutorial pela bolsa concedida. Ao Instituto de Química (IQ/UnB) e à Universidade de Brasília pelo suporte e espaço fornecidos.

Notas e referências

- 1 IARC History, <https://www.iarc.who.int/iarc-history/>, (acessado em 16 de julho de 2025).
- 2 Cancer Today, <https://gco.iarc.who.int/today/>, (acessado em 16 de julho de 2025).

- 3 Câncer de pulmão, <https://www.gov.br/inca/pt-br/assuntos/cancer/tipos/pulmao>, (acessado em 16 de julho de 2025).
- 4 Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos - HPA, <https://www.gov.br/inca/pt-br/assuntos/causas-e-prevencao-do-cancer/exposicao-no-trabalho-e-no-ambiente/poluente/hidrocarbonetos-policiclicos-aromaticos-hpa> (acessado em 16 de julho de 2025).
- 5 L. Ramaiah, D. I. Bounous and S. A. Elmore, in *Haschek and Rousseaux's Handbook of Toxicologic Pathology (Third Edition)*, eds. W. M. Haschek, C. G. Rousseaux and M. A. Wallig, Academic Press, Boston, 2013, 1863–1933.
- 6 C. W. Jameson, in *Tumour Site Concordance and Mechanisms of Carcinogenesis*, eds. R. A. Baan, B. W. Stewart and K. Straif, International Agency for Research on Cancer, Lyon (FR), 2019.
- 7 A. Weston and C. C. Harris, in *Holland-Frei Cancer Medicine. 6th edition*, BC Decker, 2003.
- 8 International Agency for Research on Cancer, *Anthracene, 2-Bromopropane, Butyl Methacrylate, and Dimethyl Hydrogen Phosphite*, International agency for research on cancer, Lyon, 2024.
- 9 A. P. S. da Paz, E. C. P. Nascimento, H. C. Marcondes, M. C. F. da Silva, M. Hamoy and V. J. de Mello, Presença de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em produtos alimentícios e a sua relação com o método de cocção e a natureza do alimento, *Brazilian Journal of Food Technology*, 2017, **20**.
- 10 D. L. Bernardo, K. A. Barros, R. C. Silva and A. C. Pavão, CARCINOGENICITY OF POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS, *Química Nova*, 2016, **39**, 789-794.
- 11 V. L. D. Almeida, J. C. D. Lopes, S. R. Oliveira, C. L. Donnici and C. A. Montanari, Estudos de relações estrutura-atividade quantitativas (QSAR) de bis-benzamidinas com atividade antifúngica, *Química Nova*, 2010, **33**, 1482–1489.
- 12 W. A. Daniel, E. Bromek, P. J. Danek and A. Haduch, The mechanisms of interactions of psychotropic drugs with liver and brain cytochrome P450 and their significance for drug effect and drug-drug interactions, *Biochemical Pharmacology*, 2022, **199**, 115006.
- 13 M. A. Williams, C. Salice and G. Reddy, in *Wildlife Toxicity Assessments for Chemicals of Military Concern*, Elsevier, 2015, 421–437.
- 14 M. B. C. Leão, R. L. Longo and A. C. Pavão, A molecular orbital analysis of the DNA bases, *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 1999, **490**, 145–153.
- 15 V. Gold, Ed., *The IUPAC Compendium of Chemical Terminology: The Gold Book*, International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), Research Triangle Park, NC, 4th edition, 2019.

Avanços na predição de propriedades petrofísicas com integração de métodos convencionais e inteligência artificial

DOI: 10.5281/zenodo.17012712

Victoria Pires da Silva ^{a*}

Despite advancements in renewable energy sources, fossil fuels — particularly oil — continue to dominate the global energy matrix, accounting for approximately 86% of global demand in 2024. Oil production involves high costs and complex technological processes, making accurate reservoir characterization essential before drilling operations. This step relies on analyzing parameters such as porosity and permeability, which are crucial for estimating a rock formation's storage and fluid flow capacity. Traditionally, reservoir characterization combines core sample analysis and geophysical well logging, supported by empirical models. However, in highly heterogeneous carbonate reservoirs, these methods often face significant limitations. To address these challenges, Zhang et al. proposed a hybrid model that integrates empirical correlations with machine learning algorithms, trained using actual core and well log data. The results showed high predictive performance, highlighting the potential of combining traditional methods with artificial intelligence to achieve more accurate and efficient reservoir characterization.

Mesmo com os avanços nas fontes renováveis, os combustíveis fósseis, especialmente o petróleo, ainda dominam a matriz energética mundial, representando cerca de 86% da demanda global em 2024. A produção de petróleo envolve altos custos e complexos processos tecnológicos, tornando essencial a caracterização precisa dos reservatórios antes da perfuração. Essa etapa baseia-se na análise de parâmetros como porosidade e permeabilidade, fundamentais para estimar a capacidade de armazenamento e fluxo do óleo nas rochas. Tradicionalmente, a caracterização envolve dados de testemunhos de rocha e perfilagem geofísica, aliados a modelos empíricos. No entanto, em reservatórios carbonáticos altamente heterogêneos, essas abordagens enfrentam limitações. Buscando superar esses desafios, Zhang *et al.* propuseram um modelo híbrido integrando correlações empíricas e algoritmos de *machine learning*, treinado com dados reais. Os resultados demonstraram alto desempenho, evidenciando o potencial da integração entre métodos.

^aUniversidade de Brasília (UnB). Campus Darcy Ribeiro. Instituto de Química (IQ/UnB).

*E-mail: vickiprs@gmail.com

Palavras-chave: Caracterização de reservatórios; porosidade; permeabilidade; *machine learning*; petróleo.

Recebido em 18 de julho de 2025,
Aprovado em 15 de agosto de 2025,
Publicado em 31 de agosto de 2025.

Introdução

Mesmo com os avanços no desenvolvimento de fontes renováveis, a indústria do petróleo ainda exerce um impacto significativo sobre a demanda global de energia. A 74ª edição da Revisão Estatística da Energia Mundial, elaborada pelo *Energy Institute* (EI) em parceria com a Kearney e a KPMG, analisou os dados energéticos referentes ao ano de 2024.¹ Verificou-se um aumento na demanda mundial por energia, sendo que aproximadamente 86% da matriz energética global continua composta por fontes fósseis, com destaque para o petróleo.¹ Os combustíveis fósseis derivados do petróleo são obtidos por meio de um processo que envolve a identificação, caracterização, exploração e perfuração de reservatórios localizados em rochas porosas que armazenam o óleo, além de etapas subsequentes, como o tratamento e refino.²

A extração de petróleo envolve processos complexos e tecnologias avançadas, que demandam altos investimentos. A perfuração de um poço, assim como a instalação das estruturas de produção, envolve custos extremamente altos.

Por isso, os processos de identificação e caracterização de reservatórios são essenciais para estimar a produção potencial e avaliar o custo-benefício das operações de perfuração e produção.²

Identificada uma região com considerável probabilidade de conter um reservatório de petróleo, caracterizada pela presença de rochas porosas, que armazenam e permitem o fluxo do óleo, e rochas selantes, que atuam como barreiras, o próximo passo é a caracterização da área por meio de estudos geológicos das formações rochosas presentes, de forma a descrever o reservatório e estimar sua qualidade, realizando sua modelagem para avaliar seu potencial exploratório.^{3,4}

Para a caracterização, a análise de parâmetros como a permeabilidade — capacidade de um meio poroso de permitir a passagem de fluidos — e a porosidade — razão entre o volume poroso e o volume total da rocha — é fundamental, pois estes estão diretamente relacionados à capacidade da rocha de armazenar e conduzir o óleo. Por meio desses parâmetros, diversos modelos empíricos tradicionais podem

ser empregados para a predição e caracterização da área do reservatório. Contudo, em reservatórios com alta heterogeneidade na estrutura e distribuição de poros, composição complexa e processos de transformação típicos de rochas carbonáticas, a avaliação e a predição desses parâmetros constituem grandes desafios.⁴

No campo do petróleo, existem dois métodos principais para determinar esses parâmetros: as medições em testemunhos de rocha (*core measurements*) e os dados de perfilagem geofísica (*well logs*). O primeiro consiste na análise de amostras de rocha do reservatório para determinar suas propriedades físicas e químicas, enquanto o segundo envolve a utilização de instrumentos e sensores especializados para a medição dessas propriedades *in situ*.^{2, 4}

No entanto, apesar de essenciais, as medições em testemunhos de rocha demandam tempo, alto custo e apresentam limitações, o que dificulta a obtenção de parâmetros representativos para toda a formação rochosa em questão. Já os dados de perfilagem geofísica relacionados à porosidade — como o perfil de densidade total e o perfil por nêutrons — e aqueles que abrangem tanto a porosidade quanto a permeabilidade — como os perfis sônicos e de ressonância magnética nuclear (RMN) — muitas vezes não fornecem interpretações precisas da formação, devido a incerteza nos parâmetros empíricos utilizados nas correlações, além da baixa adaptabilidade das mesmas às condições específicas de cada reservatório. Esse já é um desafio comum na caracterização de formações, mas, no caso de reservatórios de rochas compactas e altamente heterogêneas, esses problemas se tornam ainda mais evidentes.⁴

Com o avanço da tecnologia, o uso da inteligência artificial na caracterização de reservatórios tem se mostrado promissor, especialmente na área de métodos de aprendizado de máquina (*Machine Learning*), que envolve o desenvolvimento de algoritmos capazes de identificar padrões em dados, possibilitando a realização de previsões e estimativas fundamentadas. Pesquisas avançadas no setor petrolífero têm aplicado técnicas de *machine learning* integrando dados de perfilagem geofísica e de testemunhos para interpretar intervalos de poços, auxiliando na predição de parâmetros e, frequentemente, alcançando bons resultados.⁵

Visando aprimorar a confiabilidade e a eficiência na determinação de parâmetros, além de desenvolver métodos mais econômicos e rápidos, Zhang *et al.* analisaram amostras de *core measurements* e dados de perfilagem geofísica do

reservatório dolomítico do Cambriano Inferior, na Bacia de Tarim, com o objetivo de desenvolver um modelo preditivo de parâmetros utilizando *machine learning* e modelos empíricos adequados, apresentando assim uma nova alternativa integrada e completa para a caracterização de poços.⁴

Metodologia

O artigo de Zhang e colaboradores analisou 253 amostras de testemunhos de rocha (*core samples*) e dados de perfilagem geofísica — incluindo raio gama (GR), densidade aparente (DEN) e tempo de trânsito sônico (DT) — de cinco poços dolomíticos na Bacia de Tarim, medindo-se porosidade e permeabilidade por meio de métodos laboratoriais específicos, respectivamente, com um porosímetro a gás QK-98 e um permeâmetro a gás GDS-90FA. Após um processo de limpeza e secagem, as porosidades foram determinadas com base na Lei de Boyle. Já na medição da permeabilidade das rochas, aplicaram-se métodos de estado estacionário e de declínio de pressão, com correção de Klinkenberg nos valores obtidos. Diversos modelos empíricos tradicionais foram aplicados para avaliar a adaptabilidade das correlações e caracterizar o reservatório. A análise do Indicador de Zona de Fluxo (FZI) e sua versão modificada (FZI*), combinadas com a técnica de classificação “*Discrete Rock Type*” (DRT), foi utilizada para agrupar as amostras em diferentes unidades. Em seguida, foram empregados métodos de *machine learning*, como redes neurais artificiais (*BP neural networks*) e máquinas de vetores de suporte (SVM), otimizados por algoritmos genéticos (GA) e por enxame de partículas (PSO). Os modelos foram treinados com dados de 203 amostras de treino e validados com dados de 50 amostras de teste. Por fim, foi proposta uma abordagem integrada, combinando a análise FZI/FZI*-DRT com técnicas de *machine learning* para a predição de porosidade e permeabilidade em reservatórios carbonáticos altamente heterogêneos.

No presente artigo, foi realizada uma revisão bibliográfica abrangente para explorar estudos relativos à aplicações de inteligência artificial na indústria de petróleo, em especial na caracterização de reservatórios petrolíferos. A metodologia envolveu a utilização das palavras-chave “*oil reservoir*”, “*reservoir characterization*”, “*machine learning*”, “porosidade” e “permeabilidade”. A busca foi conduzida em várias plataformas e bases de dados, incluindo o Periódicos CAPES através do acesso *cafe*, o *Elsevier* e o *Science Direct*. Foram selecionados livros e artigos relevantes acerca do assunto. A análise contemplou revisões sistemáticas e estudos experimentais, visando proporcionar uma visão abrangente

sobre as mais diversas técnicas de modelagem de poços. Além disso, foram considerados critérios de inclusão e exclusão para filtrar artigos que não atendiam aos padrões de qualidade ou relevância para o tema.

Resultados e discussão

Análises de Core Measurements e Well Logs

Inicialmente, na pesquisa conduzida por Zhang *et al.*, foram realizadas análises de testemunhos de rocha (*core measurements*), nas quais os valores de porosidade variaram entre 0,21% e 16,6%, sendo que mais de 85% das amostras apresentaram porosidade inferior a 4%. Esses dados evidenciam não apenas a heterogeneidade da formação, mas também uma predominância de zonas com baixa porosidade. Em relação à permeabilidade, os valores oscilaram de 0,001 mD a 10 mD, com aproximadamente metade das amostras situadas abaixo de 0,1 mD, o que reforça tanto a baixa permeabilidade do reservatório quanto sua variabilidade espacial. Na análise de perfilagem geofísica, foram adquiridos parâmetros como raio gama (GR), densidade aparente (DEN) e tempo de trânsito sônico (DT), os quais fornecem informações relevantes sobre porosidade e permeabilidade. Os resultados obtidos com essas medições reforçaram a natureza heterogênea do reservatório.⁴

Análise das Correlações Empíricas

Para a construção do modelo integrado, os dados referentes às 253 amostras foram divididos em dois grupos: 203 amostras para o treinamento do modelo e 50 para teste do mesmo. Inicialmente, cinco correlações foram aplicadas aos dados de treinamento para avaliar a adequação do modelo na predição da permeabilidade na área analisada e na caracterização do reservatório. Todos esses modelos foram desenvolvidos com base nas propriedades microscópicas dos poros. A Tabela 1 apresenta a tabela com cada correlação utilizada, indicando o autor, o tipo, a equação-base e observações relevantes sobre cada uma.⁴

No Modelo 1 (Modelo de Berg), cada diâmetro de grão (dg) possui uma relação específica entre porosidade e permeabilidade. No entanto, ao comparar os valores de diâmetro de grão estimados pelo modelo com os dados disponíveis na literatura para as rochas analisadas, observou-se uma superestimação significativa, o que evidencia que o modelo de Berg não é adequado para representar com precisão a relação porosidade-permeabilidade nas condições específicas do reservatório estudado.⁴

Tabela 1. Descrição das Cinco Correlações Modelo de Porosidade-Permeabilidade. Extraído da referência 4.

Índice	Autor	Tipo	Correlação
1	Berg (1975)	grain-based	$k = 8,4 \times 10^{-2} d_g^2 \varphi^{5,1}$
2	Winland (1980)	pore-based	$\log(r35) = -0,996 + 0,588 \log(k) - 0,864 \log(\varphi)$
3	Jennings and Lucia (2003)	fabric-based	$\log(k) = (9,7982 - 12,0838 \log(\lambda)) + (8,6711 - 8,2965 \log(\lambda)) \log(\varphi_{ip})$
4	Amaefule <i>et al.</i> (1993)	grain and pore-based	$k = 1014,24 (FZI)^2 \frac{\varphi^3}{(1 - \varphi)^2}$
5	Mirzaei - Paibam <i>et al.</i> (2015)	grain and pore-based	$k = 1014,24 (FZI^*)^2 \varphi$

No Modelo 2 (Modelo de Winland), os valores de raio do gargalo de poro (r35) obtidos variam de 29 nm a 40,7 µm, com amostras classificadas desde nanoporosas até megaporosas. Esses valores coincidem com os encontrados na literatura para as rochas estudadas, indicando que o modelo, embora ainda demande mais dados para ajuste fino, é adequado para representar a relação entre porosidade e permeabilidade do reservatório analisado.⁴

No Modelo 3 (Modelo de Jennings e Lucia), os tecidos texturais da rocha (*rock fabrics*) foram utilizados como base para a correlação, considerando o tamanho e a distribuição dos grãos. Uma análise comparativa entre a distribuição medida da permeabilidade e da porosidade e o gráfico de *rock fabrics* mostrou que as amostras não se enquadravam nas classes definidas por esse modelo. Isso ocorre porque ele é aplicável a amostras com porosidades superiores a 3,5%, enquanto as rochas deste estudo apresentam porosidades inferiores a 4%. Esses resultados reforçam que o método não é adequado para reservatórios com baixa porosidade e baixa permeabilidade, como o analisado.⁴

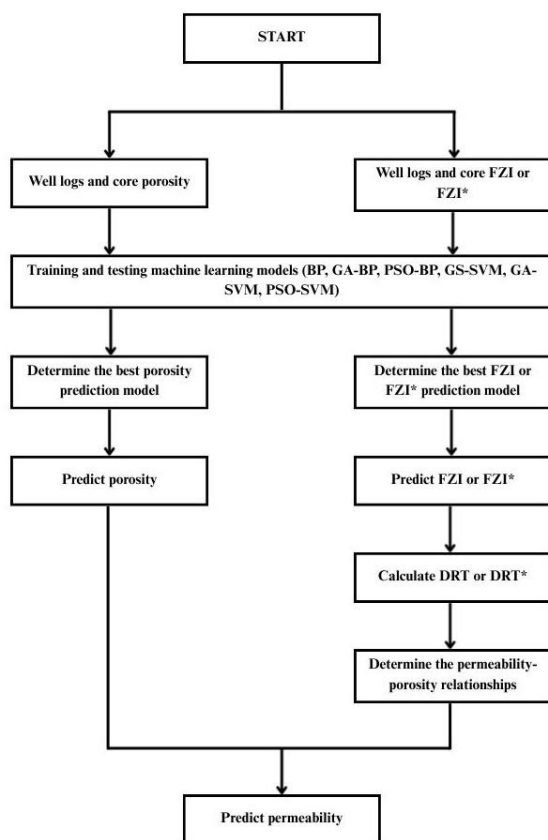
Os Modelos 4 (Ameafule) e 5 (Mirzaei-Paiaman) utilizam características tanto dos grãos quanto dos poros como base, sendo aplicados na identificação de unidades de fluxo hidráulico e na classificação de rochas. O Modelo 4 emprega o Indicador de Zona de Fluxo (FZI), enquanto o Modelo 5 utiliza uma versão aprimorada, o FZI*. Neste estudo, os valores de FZI e FZI* foram calculados a partir da porosidade e permeabilidade das amostras de testemunho, e a técnica de agrupamento *Discrete Rock Type* (DRT) foi utilizada para sua classificação.⁴

Análise dos Métodos de *machine learning*

Além das correlações tradicionais, foram aplicados seis métodos de *machine learning* para avaliar a predição de propriedades em reservatórios dolomíticos heterogêneos. Os modelos testados foram: Regressão Linear, Redes Neurais Artificiais (ANN), Máquina de Vetores de Suporte (SVM), PSO-SVM, *Random Forest* e *Gradient Boosting*. Dentre eles, o PSO-SVM destacou-se pelo melhor desempenho, apresentando elevados coeficientes de determinação (R^2) e baixos erros estatísticos, o que demonstra sua precisão.⁴

Figura 1. Fluxograma para a Predição Abrangente e Integrada dos Parâmetros de Porosidade e Permeabilidade.

Extraído da referência 4.



Desenvolvimento de Modelo Integrado

Para aprimorar a caracterização do reservatório, foi proposta uma abordagem integrada que combina a predição dos índices FZI e FZI* via *machine learning* com a análise de *Discrete Rock Type* (DRT) — técnica utilizada na caracterização de reservatórios para classificar as rochas em diferentes unidades distintas, com base em propriedades como porosidade, permeabilidade, tamanho e distribuição dos poros. Essa estratégia permite a estimativa indireta da permeabilidade a partir da porosidade e da classificação das unidades de fluxo hidráulico. A metodologia integrada superou os métodos que realizam a predição direta da permeabilidade por *machine learning*, especialmente em cenários de alta heterogeneidade e com dados limitados. Os resultados indicam que dividir o problema em etapas distintas reduz o impacto da heterogeneidade na qualidade das análises, aumentando significativamente a precisão e a capacidade de generalização do modelo, contribuindo assim para uma avaliação mais confiável e eficiente de reservatórios complexos. A Figura 1 ilustra o fluxograma da metodologia integrada proposta para a predição abrangente da porosidade e da permeabilidade.⁴

Conclusões

A caracterização de reservatórios na indústria do petróleo é uma etapa essencial para o estudo de novos poços e seu potencial de exploração. Contudo, apesar dos avanços tecnológicos, essa etapa ainda está sujeita a erros e interpretações imprecisas, especialmente em reservatórios compactos e altamente heterogêneos. Parâmetros como permeabilidade e porosidade são fundamentais para a predição da área do reservatório, assim como para a avaliação da capacidade de armazenamento e do fluxo de fluidos na formação rochosa.⁴

Atualmente, no campo da pesquisa petrolífera, a caracterização de formações rochosas envolve tanto a análise direta de amostras de rocha (*core measurements*) quanto o uso de dados obtidos por sensores especializados via perfilação geofísica (*well logs*). A partir desses dados, são desenvolvidas e aplicadas correlações empíricas para prever o comportamento da área de interesse. No entanto, modelos baseados em inteligência artificial, especialmente os de aprendizado de máquina (*machine learning*), têm sido cada vez mais explorados como alternativa a essas correlações tradicionais.⁴

Apesar de promissores, tanto os métodos tradicionais quanto os baseados em *machine learning* apresentam limitações em formações rochosas com grande variabilidade de porosidade e permeabilidade, sobretudo quando há predominância de valores extremamente baixos desses parâmetros. Além disso, a aquisição e processamento de dados de testemunhos e perfilagem são processos custosos e demorados, o que ressalta a necessidade de abordagens mais eficientes.⁴

Visando superar essas limitações e integrar as vantagens de cada abordagem, Zhang *et al.* propuseram um modelo híbrido que combina técnicas de *machine learning* com correlações empíricas, utilizando dados de *core measurements* e perfilagem geofísica para o treinamento e validação dos algoritmos. Os resultados demonstraram alta acurácia e potencial de aplicação prática, evidenciando que a integração entre métodos tradicionais e inteligência artificial pode ser um caminho promissor para aprimorar a caracterização de reservatórios.⁴

O desenvolvimento de modelos mais precisos é essencial para evitar investimentos mal direcionados e perfurações em áreas de baixo custo-benefício, uma vez que a etapa de perfuração é altamente onerosa. Assim, a adoção de metodologias integradas pode representar um avanço significativo no desempenho e na sustentabilidade da indústria petrolífera.⁴

Contribuições por Autor

A escrita do presente artigo e a revisão bibliográfica feita são de Victoria Pires da Silva.

Conflito de interesse

Não há conflito de interesses.

Agradecimentos

Agradeço ao PET-Química/IQ/UnB, à Secretaria de Educação Superior do Ministério da Educação (SeSU/MEC) e ao Decanato de Ensino de Graduação (DEG/UnB) por todo o apoio concedido através do Programa de Educação Tutorial. Ao Instituto de Química (IQ/UnB) e à Universidade de Brasília pelo suporte e espaço fornecidos.

Notas e referências

- 1 E. Institute, Home, <https://www.energyinst.org/statistical-review/home>, (accessed 18 July 2025).
- 2 B. Guo, X. Liu and X. Tan, *Petroleum production engineering*, Gulf Professional Pub, Cambridge, MA, 2nd ed., 2017.
- 3 R. C. Selley and S. A. Sonnenberg, *Elements of petroleum geology*, Elsevier, Academic Press is an imprint of Elsevier, Amsterdam; Boston, Third edition., 2015.
- 4 Z. Zhang, H. Zhang, J. Li and Z. Cai, Permeability and porosity prediction using logging data in a heterogeneous dolomite reservoir: An integrated approach, *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 2021, **86**, 103743.
- 5 I. Goodfellow, Y. Bengio and A. Courville, *Deep learning*, The MIT press, Cambridge, Mass, 2016.

Bases de Schiff derivadas de hidrazonas para formação de complexos com potencial biológico

DOI: 10.5281/zenodo.17014578

Linara Tarusa Damascena Correa^{a*}

This work consists of a scientific review of the study by Santiago et al. that describes the synthesis and characterization of six copper(II) and zinc(II) complexes with the hydrazone ligand 2-acetylpyridinonicotinylhydrazone (HL). The compounds were characterized by spectroscopic techniques and tested biologically. In general, the coordination of the HL ligand to the metals improved the biological activity, with emphasis on the complexes containing halides, which presented better performance. Thus, the work highlights the potential of hydrazone metal complexes in the development of new biological agents, highlighting their structural versatility and ability to interact with targets of interest.

Esse trabalho consiste em uma resenha científica acerca do estudo de Santiago e colaboradores que descreve a síntese e caracterização de seis complexos de cobre(II) e zinco(II) com o ligante hidrazona 2-acetilpiridinonicotinilhidrazona (HL). Os compostos foram caracterizados por técnicas espectroscópicas e testados biologicamente. Em geral, a coordenação do ligante HL aos metais melhorou a atividade biológica, com destaque para os complexos contendo

haletos, que apresentaram melhor desempenho. Assim, o trabalho evidencia o potencial dos complexos metálicos de hidrazona no desenvolvimento de novos agentes biológicos, destacando sua versatilidade estrutural e capacidade de interação com alvos de interesse.

^aUniversidade de Brasília (UnB). Campus Darcy Ribeiro. Instituto de Química (IQ/UnB).

*E-mail: linara.tarusa@gmail.com

Palavras-chave: Bases de Schiff; hidrazonas; complexos metálicos; potencial biológico.

Recebido em 04 julho de 2025,

Aprovado em 15 de agosto de 2025,

Publicado em 31 de agosto de 2025.

Introdução

Os agentes antitumorais são substâncias ou medicamentos que tem a finalidade de impedir o crescimento, desenvolvimento ou disseminação de tumores, especialmente malignos. A depender do material que forem sintetizados, podem apresentar diferentes formas de atuação, como por exemplo matando células tumorais, bloqueando sua multiplicação ou cortando o suprimento de sangue ao tumor.^{1,2}

Nesse contexto, os agentes desenvolvidos à base de cisplatina representam um marco revolucionário quimioterápicos metálicos, devido à sua comprovada eficácia contra diversos tipos de câncer sólidos. Essa descoberta rompeu o paradigma de que apenas compostos orgânicos poderiam ser usados como medicamentos eficazes, pois a cisplatina liga-se ao DNA das células tumorais, inibindo a replicação celular. No entanto, seu uso clínico é limitado por efeitos colaterais severos, principalmente relacionados à toxicidade da platina.^{1,2}

Em vista dessas limitações e com o conhecimento de que quimioterápicos metálicos podem ser utilizados no tratamento de câncer, tem-se crescido o interesse pelo desenvolvimento de novos compostos com finalidade antitumoral, que diferentemente de cisplatina, apresentem mais segurança à saúde. Assim, dentre os vários compostos metálicos, foca-se naqueles que apresentam em sua estrutura

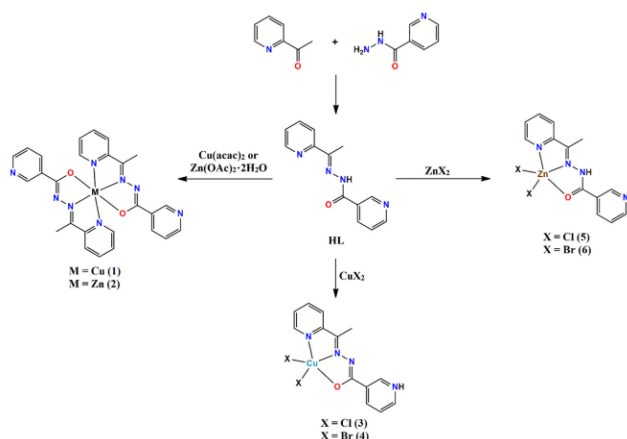
bases de Schiff. A preferência por bases de Schiff está relacionado a versatilidade desse grupo de se de ligar com vários tipos de íons metálicos, aumentando as propriedades farmacológicas, favorecendo assim o desenvolvimento de novos fármacos anticancerígenos, com potencial para superar as limitações associadas aos tratamentos convencionais.³

Com relação às bases de Schiff, elas podem ser obtidas por meio da reação de condensação, ou seja, quando a liberação de água, entre uma amina primária e um aldeído ou uma cetona. Além da água, outro produto da reação é um ligante inorgânico que pode atuar de forma bidentada, tridentada, tetradentada ou até polidentada, a depender da síntese, com sais de metal.⁴ Assim, dentre as várias bases de Schiff existentes, as hidrozonas destacam-se devido a sua versatilidade como ligantes de coordenação, visto esse grupo contém átomos doadores do tipo NNO que tendem a formar complexos estáveis com a maioria dos cátions de metais de transição.^{5,6} Além disso, as hidrazonas apresentam na sua estrutura as ligações $-NH-N=CH$ que possuem atividades biológicas, por isso esses compostos têm sido amplamente utilizados como ligantes na química de coordenação e no desenvolvimento de fármacos.^{5,4}

Assim, no artigo em referência⁵ dessa resenha científica, Santiago e colaboradores, em 2020, apresentaram em suas pesquisas a síntese de seis complexos de cobre(II) e zinco(II) obtidos a partir da reação com a hidrazona 2-acetilpiridina-nicotinoidrazida (HL) visando estudos de novos

fármacos com potencial biológico em alternativa a complexos de cis-platina, conforme apresentando na Figura 1. Assim, em todos os complexos foram realizadas diversas caracterizações estruturais, sendo aparentadas nesse QuiArtigo aquelas feita através das técnicas de infravermelho próximo (FT-IR), espectrometria de massas e ressonância magnética nuclear (RMN) de hidrogênio (^1H).

Figura 1. Estrutura do ligante HL e dos complexos de Cu(II) e Zn(II), extraído da referência 5.



Metodologia

O artigo em referência⁵ utilizou reagentes e solventes comerciais sem purificação. As análises de infravermelho próximo foram obtidas usando células de KBr no equipamento Varian 640 espectros com range de 4000–400 cm^{-1} . A análise de espectroscopia de massas foi performada no equipamento AB Sciex Triple TOF 5600, em temperatura de 200 °C. A análise de ressonância magnética nuclear de ^1H foi feita utilizando o equipamento Varian Mercury plus (300 MHz), com TMS como referência interna e DMSO- d_6 como solvente.

O ligante hidrazona HL foi sintetizado utilizando como reagente 1 mmol de 2-acetilpiridina e 2 mmol de hidrazida nicotínica em 10 mL etanol, em refluxo por 3 horas e após alguns dias cristais esbranquiçados foram obtidos. Já para a síntese de complexo (1) $[\text{Cu}(\text{L})_2]$ foi utilizado 13,1 mg de $\text{Cu}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$ e 24,0 mg do ligante HL misturado com 10 mL de solvente metanol. A mistura foi agitada sob refluxo por 1 hora, com resultado de cristais verde-escuros.

A síntese do complexo (2) $[\text{Zn}(\text{L})_2]$ foi similar a complexo (1), agora utilizando 11,0 mg de $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, como obtenção de cristais amarelos. Já a síntese dos complexos (3) $[\text{CuCl}_2(\text{HL})]$ e (4) $[\text{CuBr}_2(\text{HL})]$ foi utilizando 24,0 mg de HL 13,4 mg de CuCl_2 para o complexo (3), ou 22,4 mg de

CuBr_2 para o complexo (4), preparados em 10 mL de metanol e agitada sob refluxo por 1 hora. Cristais verde-escuros foram obtidos.

Os complexos (5) e (6) foram sintetizados por um procedimento semelhante ao descrito para os complexos (3) e (4), mas o CuCl_2 e o CuBr_2 foram substituídos, respectivamente, por 13,6 mg de ZnCl_2 e 22,5 mg de ZnBr_2 tendo como resultado um sólido branco. Por fim, esse QuiArtigo foi escrito, com as contribuições por parte da autora, feitas com base em pesquisas em plataformas científicas a fim de apontar outras discussões sob o artigo em referência.

Resultados e discussão

O primeiro observado no trabalho de Santiago e colaboradores é que o ligante HL sintetizado apresenta três átomos doadores, sendo eles dois nitrogênicos, referentes aos grupos azometina e outro da piridina respectivamente, e um oxigênio originado da carbonila da hidrazida.

Já com relação aos espectros de FT-IR dos complexos, foi observado que o espectro do HL apresenta bandas características em 3196, 1661, 1619, 1583 e 1151 e 712 cm^{-1} , atribuídas respectivamente às vibrações $\nu(\text{N-H})$, $\nu(\text{C=O})$, $\nu(\text{C=N})$, $\nu(\text{C=N}$ de anel piridínico), $\nu(\text{N-N})$ e à deformação no plano do anel piridínico $\rho(\text{py})$. Em geral, as análises de infravermelho para ligante, além de utilizada como caracterização, é muito importante para a predição de possível coordenação com o metal, quando é feito a comparação entre os dois espectros.

Dessa forma, nos complexos, os autores observaram o deslocamento das bandas $\nu(\text{C=N})$ e $\nu(\text{C=Npy})$ para as regiões de 1598–1577 cm^{-1} e 1570–1550 cm^{-1} , respectivamente, demonstrando a possibilidade de coordenação da hidrazona aos íons Cu(II) e Zn(II) por meio do grupo azometina e do nitrogênio do anel 2-piridílico.⁵ Isso também foi observado em trabalho de outros autores, com o deslocamento da banda do grupo azometina para menores frequências.

Esse observável pode ser atribuído a ligação ligante-metal, visto que o par de elétrons do ligante, nesse caso o nitrogênio da imina passa a ser compartilhado com o centro metálico, enfraquecendo a ligação C=N , sendo a consequência direta uma diminuição nas frequências de vibração.^{7,8}

Pode-se apontar também no trabalho dos autores variações importantes nas bandas vibracionais associadas a hidrazona, sendo elas o desaparecimento das bandas N-H e C=O , juntamente com o surgimento de uma nova banda entre

1371–1365 cm^{-1} correspondendo ao estiramento C–O, indicando que a hidrazona se coordenou aos íons metálicos.⁵ Novamente, esse observado é comum na literatura, pois a hidrazona sofre desprotonação durante a complexação, sugerindo que o nitrogênio agora participa da coordenação com o metal. Paralelamente, a ausência da banda típica da carbonila, também indica que o oxigênio da hidrozona atua como sítio de coordenação.^{9,10}

A análise por espectrometria de massas é empregada com o objetivo de verificar a existência dos complexos metálicos em solução, corroborando os dados obtidos no estado sólido. Assim, nos espectros dos complexos (1) e (2), foram identificados picos com razões massa/carga (m/z) de 542,1232 e 543,1215, respectivamente atribuídos às espécies mononucleares $[\text{Cu}(\text{L})(\text{HL})]^+$ e $[\text{Zn}(\text{L})(\text{HL})]^+$, formadas pela coordenação de um íon metálico (Cu^{2+} ou Zn^{2+}) a dois ligantes hidrazona. Por sua vez, os espectros dos complexos (3) a (6) revelaram sinais com m/z de 338,0003; 381,9496; 338,9990 e 382,9476, atribuídos às espécies do tipo $[\text{MX}(\text{HL})]^+$. Nesses casos, os íons metálicos encontram-se coordenados a um único ligante hidrazona neutro e a um haleto.⁵

Com relação ao RMN tem-se que os autores informaram que não foi possível obter o espectro do complexo (2) devido à sua baixa solubilidade no solvente deuterado. Esse observado é comum em trabalho de sínteses sendo realmente impossível obter um RMN caso a amostra não esteja completamente solubilizada. Isso ocorre porque em solução, os núcleos atômicos, como os de hidrogênio ou carbono-13, conseguem girar livremente e responder ao campo magnético aplicado, gerando sinais nítidos e bem definidos. Quando a substância não se dissolve adequadamente, os núcleos ficam em um ambiente rígido e restrito, o que resulta em sinais alargados, fracos ou até ausentes. Os demais espectros foram colocados em anexo ao trabalho.

Por fim, o espectro de HL apresenta um sinal singlete em 2,4 ppm e outro em 11,0 ppm, correspondentes, respectivamente, aos hidrogênios do grupo metila e ao hidrogênio ligado ao átomo de nitrogênio. Os sinais entre 7,3 e 9,1 ppm correspondem aos hidrogênios dos dois anéis piridínicos da hidrazona. O observado é padrão em tabelas de deslocamento de RMN, visto que para grupos metila em ambientes eletronegativos, deslocamento costumam aparecer entre 2,0 e 2,6 ppm. Já o sinal N–H (11 ppm) geralmente aparece em região mais desprotegida por conta de efeitos de *deshielding*. Esse valor atribuído pelos autores é extremamente compatível com prótons amidrazônicos ou de sistemas hidrazônicos conjugados, podendo variar entre 9 a 12

ppm, dependendo do solvente e da interação intermolecular. Por fim, foi observado os mesmos sinais do ligante nos complexos, com pequenos deslocamentos atribuído ao fato da alteração na densidade eletrônica do ligante hidrazona após a coordenação com os sais de metal.

O ligante hidrazona HL foi obtido com rendimento de 83,3%, apresentando ponto de fusão em 170–172 °C. A síntese do complexo $[\text{Cu}(\text{L})_2]$ (1) forneceu cristais verde-escuros com 84,5% de rendimento, sendo o íon cobre(II) hexacoordenado em uma geometria octaédrica distorcida. Já o complexo $[\text{Zn}(\text{L})_2]$ (2) apresentou cristais amarelos com 68,4% de rendimento, também com o metal Zn(II) hexacoordenado em geometria octaédrica distorcida.

Na preparação dos complexos $[\text{CuCl}_2(\text{HL})]$ (3) e $[\text{CuBr}_2(\text{HL})]$ (4) foram obtidos cristais verde-escuros. O rendimento foi de 31,2% para o derivado clorado e 50,4% para o bromado. Ambos os complexos apresentam o cobre(II) pentacoordenado, inserido em uma geometria piramidal quadrada distorcida.

Os análogos de zinco, $[\text{ZnCl}_2(\text{HL})]$ (5) e $[\text{ZnBr}_2(\text{HL})]$ (6), forneceram sólidos brancos com rendimentos de 63,9% e 66,6%, respectivamente. Nesses casos, o ligante permanece na forma neutra e a coordenação do Zn(II) ocorre por meio do sistema NNO, mas a geometria não foi resolvida por difração de raios-X (inferida por espectroscopias e análises como sendo também derivada do modo tridentado do ligante).

Em todos os casos, a expressão “geometria distorcida” significa que, embora o arranjo dos ligantes ao redor do íon metálico siga um padrão esperado (octaédrico ou piramidal quadrado), os ângulos de ligação e comprimentos das ligações não correspondem exatamente aos valores ideais (90° para o octaédrico perfeito ou 90°/180° para o quadrado piramidal). Essas distorções ocorrem devido a efeitos eletrônicos, como o efeito Jahn–Teller em complexos de Cu(II), e também a fatores estéricos do ligante e do ambiente cristalino, que levam a ajustes na estrutura real.

Conclusões

Observa-se que pelo trabalho de Santiago e colaboradores, as bases de Schiff derivadas de hidrazonas apresentam grande potencial como uma alternativa aos fármacos provenientes de compostos com cis-platina. As bases de Schiff por si só apresentam grande potencial biológico, e em complexação essas características podem ser ampliadas.

Além disso, existe grande possibilidade como de complexação com diversos metais e sais de metais. Os autores apresentaram 6 possibilidades com zinco e cobre, contudo com bases nas demais referências citadas, observa-se um emprego com mais metais reforçando a essa gama formas de complexação.

Portando o trabalho dos autores em referência cumpre com seu objetivo, apresentando grande riqueza de detalhes não somente na metodologia, mas também nas caracterizações realizadas, comprovando a síntese do que foi proposto e o produto da sua eficácia.

Contribuições por Autor

A resenha sobre o artigo em referência e a inclusão de detalhes obtidos por artigos auxiliares são de Linara Tarusa Damascena Correa.

Conflito de interesse

Não há conflito de interesses.

Agradecimentos

Ao grupo PET-Química/IQ/UnB, à Secretaria de Educação Superior do Ministério da Educação (SeSU/MEC) e ao Decanato de Ensino de Graduação (DEG/UnB) pelo apoio ao Programa de Educação Tutorial pela bolsa concedida. Ao Instituto de Química (IQ/UnB) e à Universidade de Brasília pelo suporte e espaço fornecidos.

Notas e referências

- 1 Z. Drulis-kawa, Antitumor Activity of Pt(II), Ru(III) and Cu(II) Complexes 1, *Molecules*, 2020, **25**, 1–14.
- 2 M. Chen, X. Chen, G. Huang, Y. Jiang, Y. Gou and J. Deng, Synthesis, anti-tumour activity, and mechanism of benzoyl hydrazine Schiff base-copper complexes, *J. Mol. Struct.*, 2022, **1268**, 133730.
- 3 N. Noorussabah, M. Choudhary, N. Das, B. Mohan, K. Singh, R. K. Singh, K. Ahmad, S. Muhammad and S. Kumar, Copper(II) and Nickel(II) Complexes of Tridentate Hydrazide and Schiff Base Ligands Containing Phenyl and Naphthalyl Groups: Synthesis, Structural, Molecular Docking and Density Functional Study, *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.*, 2020, **30**, 4426–4440.
- 4 J. Liu, B. Wu, B. Zhang and Y. Liu, Synthesis and Characterization of [Benzyl (2-hydroxy-1-naphthylidene) hydrazine carbodithioate] and Its Metal Complexes With [Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), and Cd(II)] Ions, *Ibn Al-Haitham Jour. Pure Appl. Sci*, 2016, **29**, 209–225.
- 5 P. H. O. Santiago, M. B. Santiago, C. H. G. Martins and C. C. Gatto, Copper (II) and zinc (II) complexes with Hydrazone : Synthesis , crystal structure , Hirshfeld surface and antibacterial activity, *Inorganica Chim. Acta*.
- 6 P. H. O. Santiago, F. S. Tiago, M. S. Castro, P. E. N. Souza, J. B. L. Martins and C. C. Gatto, DFT analysis, spectroscopic study and biological activity of a newly synthesized benzoylhydrazone binuclear Cu(II) complex, *J. Inorg. Biochem.*
- 7 R. Fouad, I. A. Shaaban, T. E. Ali, M. A. Assiri and S. S. Shenouda, Co(ii), Ni(ii), Cu(ii) and Cd(ii)-thiocarbonohydrazone complexes: Spectroscopic, DFT, thermal, and electrical conductivity studies, *RSC Adv.*, 2021, **11**, 37726–37743.
- 8 C. Anitha, C. D. Sheela, P. Tharmaraj and R. Shanmugakala, Studies on Synthesis and Spectral Characterization of Some Transition Metal Complexes of Azo-Azomethine Derivative of Diaminomaleonitrile, *Int. J. Inorg. Chem.*, 2013, **2013**, 1–10.
- 9 M. Gui, W. Wu, Y. Liu, Y. Wu, S. Singh, A. Kumar, M. Afzal, A. Alarifi and C. Shi, Sensing and photocatalytic properties of a new 1D Zn(II)-based coordination polymer derived from the 3,5-dibromosalicylaldehyde nicotinoylhydrazone ligand, *Polyhedron*.
- 10 F. S. Tiago, P. H. O. Santiago, M. M. P. Amaral, J. B. L. Martins and C. C. Gatto, New Cu(II) complex with acetylpyridine benzoyl hydrazone: Experimental and theoretical analysis, *J. Coord. Chem.*, 2016, **69**, 330–342.

Baterias sustentáveis no Brasil: perspectivas químicas e ambientais

DOI: 10.5281/zenodo.17012823

Bruna Seguins de Paula ^{a*}

The growing global demand for renewable energy sources and the rapid advancement of electric mobility position rechargeable batteries as a central element in energy sustainability strategies. This article examines, from a chemical and environmental perspective, the main battery types promising for the Brazilian market: lithium-ion, solid-state, and sodium-ion. It analyzes the fundamental electrochemical processes, raw materials involved, environmental impacts related to production and disposal, and strategies for material reuse. The study highlights national opportunities and challenges, considering Brazil's mineral reserves and the need for sustainable technological development.

A crescente demanda mundial por fontes de energia renovável e o avanço acelerado da mobilidade elétrica colocam as baterias recarregáveis no centro das estratégias de sustentabilidade energética. Este artigo analisa, sob uma perspectiva química e ambiental, os principais tipos de baterias promissoras para o mercado brasileiro: íons de lítio, estado sólido e sódio-íon. São discutidos os processos eletroquímicos que determinam seu funcionamento, as matérias-primas envolvidas, os impactos ambientais associados à produção e descarte e as possibilidades de reaproveitamento dos materiais, com destaque para o contexto nacional e suas reservas minerais.

^aUniversidade de Brasília (UnB). Campus Darcy Ribeiro. Instituto de Química (IQ/UnB).

*E-mail: brunaseguins01@gmail.com

Palavras-chave: Baterias; veículos elétricos; reciclagem; recursos minerais.

Recebido em 16 de julho de 2025,
Aprovado em 15 de agosto de 2025,
Publicado em 31 de agosto de 2025.

Introdução

Nas últimas décadas, o avanço tecnológico e as crescentes preocupações ambientais têm impulsionado a busca por fontes de energia mais limpas e eficientes. As baterias recarregáveis, particularmente as de íons de lítio - como as de fosfato de ferro-lítio (LiFePO₄) e as de óxido de níquel-manganês-cobalto (NMC) - tornaram-se o padrão tecnológico dominante, apresentando densidades energéticas entre 250 e 300 Wh/kg. Esses sistemas são amplamente utilizados em veículos elétricos e armazenamento estacionário de energia renovável, representando mais de 90% do mercado atual de acumuladores de energia.^{1,2}

O desenvolvimento de tecnologias sustentáveis para armazenamento de energia tem se tornado um dos principais focos da pesquisa científica contemporânea. Entre os diversos sistemas disponíveis, as baterias recarregáveis de íons de lítio destacam-se pelo seu amplo uso em aplicações que vão desde dispositivos portáteis até veículos elétricos. Esses dispositivos baseiam-se em reações de oxirredução que envolvem a movimentação de íons lítio entre eletrodos positivos, como LiCoO₂ e negativos, geralmente grafite, apresentando densidades energéticas que variam entre 150 e 300 Wh/kg.²

Apesar de seu sucesso comercial, essas baterias enfrentam desafios significativos. A extração dos materiais necessários para sua fabricação, particularmente, lítio e cobalto, gera impactos ambientais consideráveis.¹ O processo de obtenção do lítio a partir de salmouras, por exemplo, requer grandes quantidades de água - estimativas indicam um consumo de aproximadamente 500.000 litros por tonelada de carbonato de lítio produzido. Além disso, questões relacionadas à segurança, como a formação de estruturas dendríticas que podem causar curtos-circuitos, continuam sendo objeto de intensa investigação.³

Alternativas promissoras vêm sendo desenvolvidas para superar essas limitações. Baterias de estado sólido, que substituem os eletrólitos líquidos por materiais cerâmicos ou poliméricos, apresentam vantagens em termos de segurança e densidade energética potencial. Outra linha de pesquisa importante envolve baterias baseadas em sódio, elemento químico muito mais abundante que o lítio na crosta terrestre. Esses sistemas, embora geralmente apresentem menores densidades energéticas, podem ser particularmente adequados para aplicações estacionárias de grande escala.^{1,4}

O Brasil reúne condições geológicas e industriais que o posicionam de forma estratégica no desenvolvimento de tecnologias de armazenamento de energia. As jazidas de lítio localizadas em Minas Gerais apresentam concentrações competitivas no contexto internacional, enquanto o país também concentra praticamente todas as reservas conhecidas de nióbio, elemento de grande importância para a formulação de ligas e materiais aplicados em eletrodos. Além disso, a infraestrutura já existente no setor químico nacional poderia ser adaptada para atender à demanda por insumos e componentes dessas novas tecnologias.^{9,10}

No cenário global, o Brasil figura entre os países de maior relevância pela disponibilidade de lítio. Estima-se que suas reservas comprovadas alcancem cerca de 390 mil toneladas métricas, número que o coloca entre os dez principais detentores do mineral. Pesquisas mais recentes sugerem que o potencial total pode superar 1 milhão de toneladas, sobretudo em áreas em prospecção no Vale do Jequitinhonha, em Minas Gerais. Em termos produtivos, o país registrou em 2023 aproximadamente 4.900 toneladas, o que corresponde a uma média de 13 toneladas por dia. Embora ainda distante dos grandes produtores mundiais, esses números evidenciam um crescimento relevante e reforçam a importância estratégica do Brasil para o mercado de baterias e para a transição energética em escala global.^{13,14,15}

Contudo, diversos obstáculos precisam ser superados para que o país possa aproveitar plenamente essas oportunidades. A cadeia produtiva atual ainda depende fortemente da importação de componentes sofisticados, e a infraestrutura para reciclagem de baterias permanece incipiente. Dados recentes indicam que menos de 5% das baterias descartadas no país são submetidas a processos adequados de recuperação de materiais, resultando em perdas econômicas e potenciais impactos ambientais.^{7,11}

Metodologia

Esta pesquisa adotou uma abordagem metodológica fundamentada em revisão bibliográfica sistemática, visando assegurar rigor científico e a atualidade na seleção dos dados analisados. O corpus documental foi constituído por fontes acadêmicas, documentos oficiais e projetos de pesquisa relevantes. Foram consultados artigos científicos indexados nas bases *Scopus*, *Web of Science* e SciELO, publicados entre 2014 e 2024, selecionados com base em critérios de relevância para eletroquímica de baterias, análise de matérias-primas estratégicas, avaliação de impactos ambientais e técnicas avançadas de reciclagem química.

Complementarmente, foram analisados dados comerciais do Ministério da Economia (ME) sobre importação e exportação de componentes para baterias, relatórios técnicos do Centro de Tecnologia Mineral (CETEM/MCTI) sobre mineralogia aplicada, bem como normativas do Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis (IBAMA) para gestão de resíduos eletroeletrônicos. A pesquisa incluiu ainda a análise de editais e resultados de financiamentos do Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social (BNDES), Financiadora de Estudos e Projetos (FINEP) e Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), além de estudos de viabilidade técnico-econômica e casos de sucesso em inovação industrial. A triagem dos materiais seguiu o protocolo PRISMA adaptado, com ênfase na originalidade dos dados, representatividade do contexto brasileiro, aplicabilidade tecnológica e sustentabilidade dos processos.⁷

Para a análise dos dados, empregou-se análise de conteúdo qualitativa, comparação crítica de tecnologias, avaliação de indicadores socioeconômicos e prospecção de cenários. Esta abordagem metodológica integrada permitiu uma avaliação multidimensional do estágio atual de perspectivas futuras para o desenvolvimento sustentável de baterias no Brasil, articulando de forma consistente os avanços científicos com as demandas industriais e as políticas públicas vigentes.⁸

Resultados e discussão

A análise realizada nesta revisão evidenciou a centralidade das baterias de íons de lítio no cenário energético atual, principalmente em função de sua alta densidade energética, eficiência de carga e longa vida útil. Esses dispositivos funcionam com base em processos eletroquímicos reversíveis de oxidação e redução, em que os íons lítio (Li^+) migram entre os eletrodos durante os ciclos de carga e descarga. Quimicamente, o sistema tradicional utiliza um ânodo de grafite, onde os íons se intercalam formando LiC_6 , e um cátodo de compostos como LiCoO_2 , NMC (NiMnCo) ou LiFePO_4 , que liberam e reabsorvem os íons lítio.

Essa dinâmica de intercalação ocorre em meio a um eletrólito orgânico líquido, geralmente constituído por uma solução de LiPF_6 em solventes como carbonato de etileno e carbonato de dimetileno. O eletrólito, embora eficiente, é inflamável e instável em altas temperaturas, o que representa riscos à segurança do sistema. Além disso, o contato entre os eletrodos e o eletrólito leva à formação de uma camada sólida de passivação no ânodo, chamada SEI (*Solid Electrolyte*

Interphase), que influencia a estabilidade e a performance da bateria, podendo degradar ao longo do tempo.¹⁰

Do ponto de vista químico, a degradação dos materiais ativos ao longo dos ciclos é um fator crítico. Reações paralelas, oxidação dos eletrólitos e crescimento de dendritos de lítio metálico, especialmente em tecnologias emergentes com ânodos de lítio puro que podem levar a falhas catastróficas. A formação de dendritos é particularmente perigosa, pois pode atravessar o separador e provocar curtos-circuitos internos. Tecnologias alternativas vêm sendo estudadas para superar essas limitações.⁹ As baterias de estado sólido substituem o eletrólito líquido por materiais cerâmicos ou polímeros condutores, que reduzem o risco de incêndio, aumentam a estabilidade térmica e permitem o uso de ânodos metálicos, aumentando significativamente a densidade energética. No entanto, essas tecnologias ainda enfrentam entraves como a baixa condutividade iônica dos sólidos e problemas de interface entre eletrodo e eletrólito, que requerem engenharia de materiais em nível molecular para garantir a compatibilidade química e eficiência de transporte de íons.^{1,10}

As baterias de íons de sódio, por sua vez, baseiam-se em uma química similar as de lítio, mas utilizam materiais catódicos e anódicos adaptados ao maior raio iônico do sódio (Na^+). Compostos como $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ e carbonos duros são explorados devido à sua estabilidade estrutural. Apesar da menor densidade energética (100–150 Wh/kg), sua fabricação é mais barata e sustentável, dado que o sódio é muito mais abundante na crosta terrestre e não depende de reservas geoestrategicamente limitadas.^{1,5}

Além da composição química e eficiência energética, o aspecto da sustentabilidade no descarte dessas baterias torna-se cada vez mais relevante. O ciclo de vida das baterias de íons de lítio, por exemplo, envolve extração de metais estratégicos (como lítio, cobalto, níquel e manganês) que, ao final do uso, tornam-se resíduos potencialmente tóxicos. O descarte inadequado desses materiais pode levar à contaminação de solos e águas, além de representar perdas significativas de recursos valiosos.⁹

Atualmente, menos de 5% das baterias descartadas no Brasil são recicladas adequadamente.¹⁰ Os processos convencionais de reciclagem ainda são limitados em eficiência e escala. A pirometalurgia, uma das rotas mais utilizadas, envolve a queima dos componentes para fusão e recuperação dos metais, mas é altamente intensiva em energia e emite gases tóxicos. Já a hidrometalurgia, baseada em lixiviação ácida

seletiva e posterior precipitação ou extração por solventes, permite a recuperação de metais com maior seletividade, mas depende de reagentes perigosos e requer controle preciso de pH, potencial redox e complexação química.¹

Do ponto de vista químico-ambiental, os desafios da reciclagem estão na complexidade das formulações das baterias modernas, que dificultam a separação de componentes ativos e inertes. A presença de ligantes poliméricos, separadores orgânicos e eletrólitos voláteis agrava o problema. Por isso, pesquisas recentes têm investido em métodos de reciclagem eletroquímica e biometalurgia (uso de microrganismos para recuperação de metais), que podem oferecer rotas mais sustentáveis e menos agressivas ao meio ambiente.^{1,7,9}

O avanço no desenvolvimento de baterias verdadeiramente sustentáveis exige, portanto, um esforço integrado: otimização das rotas sintéticas dos materiais eletroativos, substituição de metais críticos por alternativas menos impactantes, melhoria da reciclabilidade desde o design da célula (*design for recycling*) e formulação de políticas públicas que incentivem a coleta, o reaproveitamento e a industrialização desses resíduos. Do ponto de vista químico, a inovação em materiais, interfaces e processos de recuperação será decisiva para garantir que o ciclo das baterias seja fechado de maneira eficiente e responsável.^{1,10}

Conclusões

A busca por baterias mais sustentáveis é um dos caminhos mais promissores para enfrentar os desafios da transição energética e da preservação ambiental. Esta pesquisa mostrou que, apesar das limitações enfrentadas, o Brasil tem um grande potencial para se tornar referência na produção e no desenvolvimento de tecnologias de armazenamento de energia. As reservas de lítio e nióbio, a estrutura industrial já existente e a capacidade científica instalada colocam o país em posição estratégica nesse cenário.¹⁰

No entanto, transformar esse potencial em realidade exige mais do que apenas recursos. É preciso investir em inovação, fortalecer a integração entre universidades, centros de pesquisa e a indústria, além de criar políticas públicas que incentivem o desenvolvimento de soluções locais. A reciclagem de baterias, por exemplo, ainda é um ponto crítico que precisa ser enfrentado com seriedade, tanto do ponto de vista ambiental quanto econômico.¹¹

Sob a ótica da química, fica claro que o avanço das baterias depende diretamente da evolução dos materiais, do controle dos processos eletroquímicos e da capacidade de entender e otimizar cada etapa da reação. Soluções como as baterias de estado sólido e de íons de sódio mostram que é possível caminhar para alternativas mais seguras e sustentáveis, mesmo que isso ainda demande tempo, investimento e pesquisa.^{10,11}

Em resumo, o futuro das baterias está diretamente ligado à nossa capacidade de equilibrar eficiência, segurança, sustentabilidade e acessibilidade. O Brasil tem as ferramentas necessárias para fazer parte dessa transformação, mas precisa agir de forma estratégica, colaborativa e com visão de longo prazo. A ciência, especialmente a química, tem um papel substancialmente importante nas mudanças que ocorrem no mundo.^{9,11}

Contribuições por Autor

A resenha sobre o artigo em referência e a inclusão de algumas observações são de Bruna Seguins de Paula.

Conflito de interesse

Não há conflito de interesses.

Agradecimentos

Ao grupo PET-Química/IQ/UnB, à Secretaria de Educação Superior do Ministério da Educação (SeSU/MEC) e ao Decanato de Ensino de Graduação (DEG/UnB) pelo apoio ao Programa de Educação Tutorial pela oportunidade concedida. Ao Instituto de Química (IQ/UnB) e à Universidade de Brasília pelo suporte e espaço fornecidos.

Notas e referências

1. E. Gratz, Q. Sa, D. Apelian and Y. Wang, *Journal of Cleaner Production*, 2018, **186**, 293–304.
2. J. Ordonez, E. J. Gago and A. Girard, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2016, **60**, 195–205.
3. N. Yabuuchi, K. Kubota, M. Dahbi and S. Komaba, *Chemical Reviews*, 2014, **114**, 11636–11682.
4. J. Janek and W. G. Zeier, *Nature Energy*, 2016, **1**, 16141.
5. International Energy Agency (IEA), *Global EV Outlook 2023*, IEA, Paris, 2023.
6. United Nations Environment Programme (UNEP), *Recycling rates of metals: a status report*, UNEP, 2023.
7. Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovações (MCTI), *Plano nacional de resíduos sólidos*, MCTI, Brasília, 2022.
8. Agência Nacional de Mineração (ANM), *Reservas minerais no Brasil: relatório anual 2023*, ANM, 2023.
9. R. A. Silva, *Desenvolvimento de processos sustentáveis para reciclagem de baterias de íons de lítio no Brasil*, PhD thesis, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2022.
10. L. P. Garcia, A. B. Souza, C. F. Mendes and F. R. Lima, *Anais do Congresso Brasileiro de Engenharia Química*, Florianópolis, ABEQ, 2021, pp. 1–10.
11. Brasil, Lei nº 12.305, de 2 de agosto de 2010. *Institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos*, Diário Oficial da União, Brasília, 2010.
12. Statista. *Reserves of lithium in Brazil*. Statista. Hamburgo, 2025.
13. S&P Global Market Intelligence. *Brazil's lithium output reached 29,976 t in 2023; could rise fivefold by 2028*. Nova Iorque, 2024.
14. Investing News Network. *Top 9 lithium-producing countries (2024) – Brazil #5 with 4,900 MT*. Investing News, Vancouver, 2024.
15. Financial Times. *Brazil's Jequitinhonha Valley transformation into "Lithium Valley"*. Financial Times, Londres, 2024.

Baunilhas brasileiras: uma análise de perfil químico e sensorial

DOI: 10.5281/zenodo.17015002

Luísa Fachineto Fontana^{a*}

Vanilla is one of the most valuable spices in the world, second only to saffron, highly sought after by food, pharmaceutical and perfume industries. The main aromatic compound responsible for its flavor is vanillin, naturally extracted from *Vanilla planifolia*, but mostly synthesized from guaiacol, with less than 1% of the vanillin commercialized worldwide being of natural origin. However, synthetic vanillin can only provide the primary flavor note of vanilla and doesn't replace the aromatic complexity extracted from the plant, thus highlighting the commercial value of cultivated vanillas. This article presents the chemical characterization and sensory potential of the Brazilian vanillas *V. bahiana*, *V. chamissonis* and *V. pompona* compared to the most commercialized vanilla, *V. planifolia*, through the identification of volatile compounds by mass spectroscopy and sensory acceptance tests of teas and creams prepared with extracts of the studied vanillas.

A baunilha é a segunda especiaria mais valiosa do mundo, atrás apenas do açafrão, muito cobiçada pelas indústrias alimentícias, farmacêuticas e de perfumaria. O principal composto aromático responsável pelo seu sabor característico é a vanilina, extraído naturalmente da *Vanilla planifolia*, mas majoritariamente sintetizado a partir do guaiacol, sendo que menos de 1% da vanilina comercializada mundialmente é de origem natural. Porém, a vanilina sintética fornece apenas a principal nota de sabor de baunilha e não substitui a complexidade aromática extraída da planta, ressaltando assim o valor comercial das baunilhas cultivadas. Este artigo apresenta a caracterização química e o potencial sensorial das baunilhas brasileiras *V. bahiana*, *V. chamissonis* e *V. pompona* em comparação com a baunilha mais comercializada mundialmente, a *V. planifolia*, através da identificação de compostos voláteis por espectroscopia de massa e testes de aceitabilidade sensorial de chás e cremes feitos com os extratos das baunilhas estudadas.

^aUniversidade de Brasília (UnB). Campus Darcy Ribeiro. Instituto de Química (IQ/UnB).

*E-mail: luisafachineto@gmail.com

Palavras-chave: Caracterização química; compostos voláteis; aceitabilidade sensorial; potencial econômico.

Recebido em 16 de julho de 2025,

Aprovado em 15 de agosto de 2025,

Publicado em 31 de agosto de 2025.

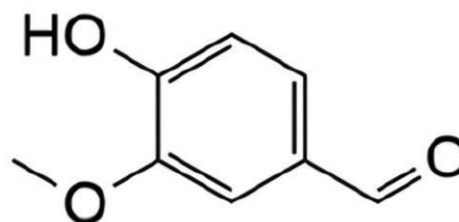
Introdução

As baunilhas são orquídeas com fruto comestível pertencentes ao gênero *Vanilla*, com cerca de 110 espécies já descritas, mas apenas uma é cultivada para suprir quase integralmente a demanda mundial, a *Vanilla planifolia*. Com a demanda crescente por baunilha natural e as culturas comerciais ameaçadas por mudanças climáticas e falta de variabilidade genética, o preço da baunilha aumenta exponencialmente. Ela é, atualmente, uma das especiarias mais cobiçadas no mundo, ficando atrás apenas do açafrão.^{1,2}

O principal produtor mundial de baunilha é Madagascar, seguido pela Indonésia, México e Papua-Nova Guiné, com o cultivo da *Vanilla planifolia*, espécie nativa da América Central que ocorre naturalmente também no Brasil. Outras três espécies endêmicas brasileiras apresentam grande potencial econômico: a *Vanilla bahiana*, a *Vanilla chamissonis* e a *Vanilla pompona*, sendo que esta já é explorada economicamente, embora em pequena escala.^{2,3,4}

A Vanilina, ilustrada na Figura 1, é o principal constituinte do aroma de baunilha e um dos compostos aromáticos mais utilizados no mundo, quando se trata da saborização de alimentos e da aromatização de fragrâncias. Ela é tradicionalmente obtida da vagem da orquídea *Vanilla planifolia*, porém, atualmente, a maior parte da vanilina comercializada é sintetizada a partir do guaiacol, um derivado do petróleo, e menos de 1% da vanilina produzida mundialmente é extraída da planta em si.^{5,6}

Figura 1. Estrutura química da vanilina. Extraído da referência 2.



Embora seja muito relacionada com o chamado “sabor baunilha”, a vanilina fornece apenas a principal nota do aroma de baunilha e não é capaz de substituir a complexidade sensorial extraída diretamente das favas curadas da planta. Assim, analisando-se a espectrometria de massa por cromatografia líquida e gasosa das baunilhas *V. planifolia*, *V. bahiana*, *V. chamissonis* e *V. pompona*, é possível determinar quais espécies apresentam maior quantidade de compostos comumente associados aos aromas frutados e florais ou, em contrapartida, aos aromas amadeirados, que se afastam do conhecido e apreciado sabor da baunilha.^{1,7,8}

Além do perfil químico é possível também analisar o perfil sensorial, bem como a aceitabilidade de consumo de cada baunilha, a partir de testes feitos com chás e cremes. Estes testes em questão foram realizados com 120 consumidores, em que cada participante consumiu quatro amostras de chás e quatro amostras de creme, feitas a partir do extrato das quatro baunilhas em estudo (*V. planifolia*, *V. bahiana*, *V. chamissonis* e *V. pompona*), e as avaliou em uma escala de 1 a 9, sendo 1, desgostei extremamente e 9, gostei extremamente.¹

Diante do exposto, o presente QuiArtigo busca explorar, a partir de artigos de referência, o potencial econômico das baunilhas brasileiras com base nas suas caracterizações químicas e análises de aceitabilidade sensorial.

Metodologia

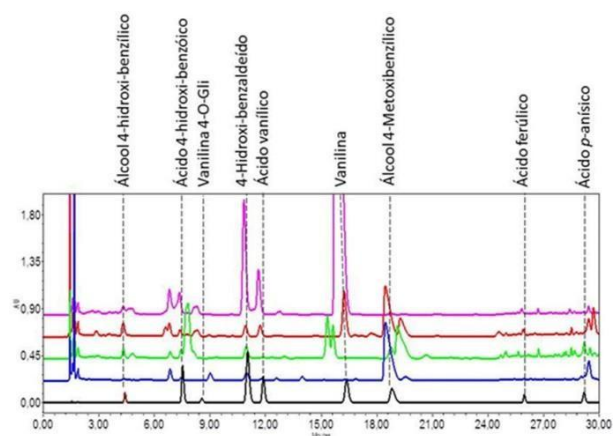
A escrita e o desenvolvimento deste artigo foram feitos por meio de pesquisas a artigos disponíveis em bases de dados científicas, como Periódicos CAPES, SciELO, Web of Science, ScienceDirect, Google Scholar e revistas como a Química Nova, em alguns casos alcançados por meio do acesso da Comunidade Acadêmica Federada (CAFe), que possibilita o acesso gratuito a estudantes da Universidade de Brasília (UnB). Buscou-se por artigos escritos na língua portuguesa e na língua inglesa a partir das palavras “Baunilha”, “Baunilha brasileira”, “Vanilina”, “Substâncias aromáticas”, “Vanilla”, “Production of Vanillin” e “Flavoring”.

Resultados e discussão

Quatro espécies de baunilha provenientes de regiões brasileiras foram avaliadas em relação aos seus perfis químicos e sensoriais, sendo que o composto volátil mais abundante identificado na *V. planifolia*, conforme ilustrado na Figura 2, foi a vanilina. As espécies *V. pompona* e *V. planifolia* apresentam maiores concentrações de compostos voláteis responsáveis pela percepção do sabor doce, floral e frutado da

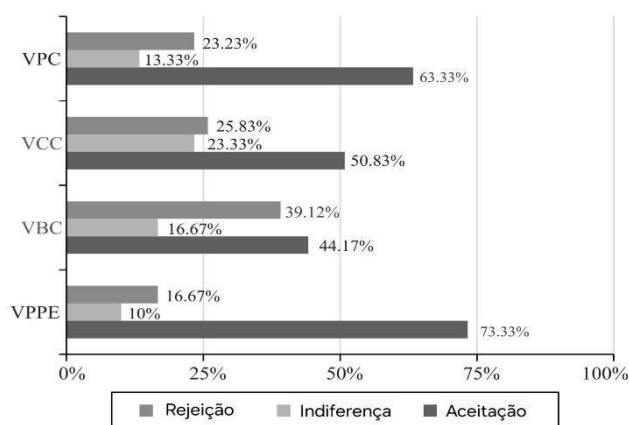
baunilha, como a vanilina e o acetato de anisila. Já as espécies *V. bahiana* e *V. chamissonis* contêm mais dos compostos p-cresol e 4-metil-guaiaco, frequentemente relacionados ao aroma amadeirado. Estas combinações de diferentes compostos em concentrações variadas, observadas nas favas das baunilhas analisada, são responsáveis pelo aroma único de cada espécie.^{1,2,8}

Figura 2. Padrões de compostos fenólicos analisados por cromatografia líquida. Mix de padrões (preto); *V. chamissonis* (azul); *V. bahiana* (verde); *V. pompona* (vermelho) e *V. planifolia* (rosa). Extraído da referência 8.



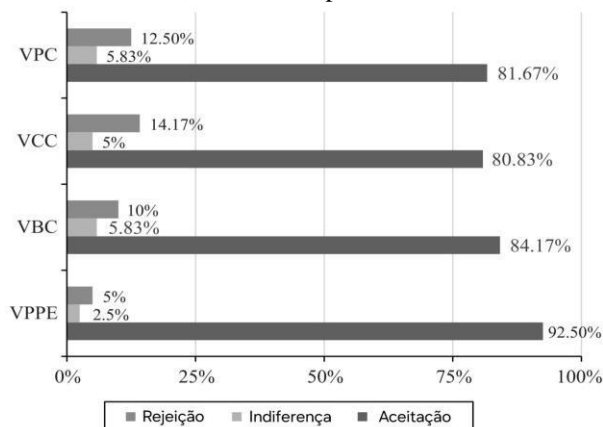
Nos testes de aceitação sensorial dos chás, a *Vanilla pompona* (VPPE) se destacou, ficando a frente da *Vanilla planifolia* (VPC), atual líder do mercado, como mostra o gráfico de distribuição percentual na Figura 3. Já as baunilhas *V. chamissonis* (VCC) e *V. bahiana* (VBC) foram avaliadas como as menos saborosas, sendo que a *V. bahiana* teve aceitação menor que 50%, com o índice de rejeição significativamente mais alto quando comparado às demais espécies.^{1,9}

Figura 3. Distribuição percentual da aceitação do chá das baunilhas. Extraído e adaptado da referência 1.



Para o caso dos testes feitos com os cremes, expostos na Figura 4, todas as baunilhas tiveram um aumento no índice de aceitação, com destaque para a *V. bahiana* (VBC), que avançou da última posição para a segunda, ficando a frente da *V. planifolia* (VPC) juntamente com a *V. pompona* (VPPE). A maior aceitação geral dos cremes observada no gráfico sugere que as baunilhas brasileiras têm um potencial econômico ainda maior quando aplicadas a produtos comumente apreciados pela população.^{1,9}

Figura 4. Distribuição percentual da aceitação do creme das baunilhas. Extraído e adaptado da referência 1.



Este padrão pode ser explicado, em parte, pela presença de compostos responsáveis pelo aroma amadeirado, como o p-cresol, nas espécies *V. chamissonis* e *V. bahiana*, que interferem negativamente no sabor. Assim, quando misturados a uma matriz mais complexa, esses compostos se tornam menos perceptíveis, demonstrando a importância de testes feitos com baunilhas aplicadas a produtos.^{1,10}

Conclusões

Os extratos das baunilhas são obtidos dos frutos de orquídeas do gênero *Vanilla*, sendo a *V. planifolia* a espécie comercialmente mais importante. Algumas espécies de baunilhas brasileiras têm grande potencial econômico, apesar de ainda pouco exploradas. Portanto, a linha de pesquisa voltada à quantificação e caracterização dos seus compostos aromáticos, bem como ao estudo do perfil destas e outras espécies alternativas de baunilha é de relevância crescente.

Nos testes feitos com os chás e cremes das baunilhas ficou evidente a preferência pela espécie *V. pompona*, mesmo em detrimento da principal baunilha comercializada mundialmente, e isso se justifica com a predominância de compostos voláteis responsáveis pelo sabor floral e adocicado. Embora as espécies *V. chamissonis* e *V. bahiana* não tenham

obtido bons resultados quando consumidas na forma de infusão devido à maior presença de compostos de aroma amadeirado, ao serem preparadas em creme tiveram aceitação acima de 80%.

Estas pesquisas enriquecem o conhecimento sobre a composição aromática das diferentes espécies de baunilha e enfatiza a importância de explorar orquídeas não convencionais do gênero *Vanilla* para o fomento do comércio local e de produções mais sustentáveis.

Contribuições por Autor

A resenha sobre o artigo em referência e a inclusão de algumas observações são de Luísa Fachinnetto Fontana.

Conflito de interesse

Não há conflito de interesses.

Agradecimentos

Agradeço ao PET-Química/IQ/UnB, à Secretaria de Educação Superior do Ministério da Educação (SeSU/MEC) e ao Decanato de Ensino de Graduação (DEG/UnB) por todo o apoio concedido através do Programa de Educação Tutorial. Ao Instituto de Química (IQ/UnB) e à Universidade de Brasília pelo suporte e espaço fornecidos.

Notas e referências

- 1 F. N. D. Silva, R. F. Vieira, H. R. Bizzo, P. E. Gama, C. N. Brumano, M. C. T. R. Vidigal, A. A. Fernandes Neto, L. T. Crepalde e V. P. R. Minim, Chemical characterization and sensory potential of Brazilian vanilla species, *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, 2023, **58**, e03308.
- 2 I. T. R. Da Silva, L. E. Camargo, A. B. De C. Vicintin, A. J. R. Da Silva e D. L. R. Simas, Espécies de Baunilha (*Vanilla*) do Brasil com Potencial Valor Econômico, *Revista Virtual de Química*, 2024, **16**, 436–444.
- 3 J. D. Bythrow, Vanilla as a Medicinal Plant, *Seminars in Integrative Medicine*, 2005, **3**, 129–131.
- 4 J. P. Da Silva Oliveira, R. Garrett, M. G. B. Koblitiz and A. F. Macedo, Integrated targeted and untargeted

metabolomics profiling of Vanilla species from the Atlantic Forest: Unveiling the bioeconomic potential of *Vanilla cribbiana*, *Food Chemistry*, 2025, **b**, 141650.

- 5 S. M. V. Pacheco, A. F. Morgado e A. F. Junior, Biossíntese de vanilina pelo fungo *Pycnoporus sanguineus* MIP 95001, *Biotemas*, 2013, **26**, 1–9.
- 6 G. A. Martău, L.-F. Călinoiu e D. C. Vodnar, Bio-vanillin: Towards a sustainable industrial production, *Trends in Food Science & Technology*, 2021, **109**, 579–592.
- 7 A. Pérez-Silva, E. Odoux, P. Brat, F. Ribeyre, G. Rodríguez-Jimenes, V. Robles-Olvera, M. A. García-Alvarado and Z. Günata, GC–MS and GC–olfactometry analysis of aroma compounds in a representative organic aroma extract from cured vanilla (*Vanilla planifolia* G. Jackson) beans, *Food Chemistry*, 2006, **99**, 728–735.
- 8 M. L. M. Souza, R. Antoniassi, M. C. P. A. Santiago, P. E. Gama, H. R. Bizzo, Método de Análise de Substâncias Aromáticas em Baunilhas do Brasil, Embrapa, *Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento*, 2022, **40**, 1-28.
- 9 R. de Cássia dos Santos Navarro da Silva, V. P. R. Minim, A. A. Simiqueli, L. E. da Silva Moraes, A. I. Gomide and L. A. Minim, Optimized Descriptive Profile: A rapid methodology for sensory description, *Food Quality and Preference*, 2012, **24**, 190–200.
- 10 J. P. Da Silva Oliveira, R. Garrett, M. G. Bello Koblitz and A. Furtado Macedo, Vanilla flavor: Species from the Atlantic forest as natural alternatives, *Food Chemistry*, 2022, **375**, 131891.

Comparação de métodos analíticos para a determinação de Ca, Mg, Zn e Al

DOI: 10.5281/zenodo.17014074

Catarina Sampaio Lins de Albuquerque^{a*}

The aim of this current study is to critically analyze different acid digestion methods used to determine Ca, Mg, Zn and Al in geological and environmental samples. In this way, protocols using microwave and hotplate digestion are compared, as well as different combinations of reagents, in order to evaluate the efficiency of solubilization and the proximity of the results in relation to certified reference materials, also considering the particularities of the ICPOES and ICP-MS techniques.

O presente trabalho tem como objetivo realizar uma análise crítica de diferentes métodos de digestão ácida aplicados à determinação de Ca, Mg, Zn e Al em amostras geológicas e ambientais. Dessa forma, são comparados protocolos que utilizam digestão por micro-ondas e por placa de aquecimento, bem como diferentes combinações de reagentes, a fim de avaliar a eficiência da solubilização e a proximidade dos resultados em relação a materiais de referência certificados, considerando também as particularidades das técnicas ICP OES e ICP-MS.

^aUniversidade de Brasília (UnB). Campus Darcy Ribeiro. Instituto de Química (IQ/UnB).

*E-mail: catarinasampaio2003@gmail.com

Palavras-chave: Digestão ácida; elementos traço; ICP-MS; ICP OES.

Recebido em 16 de julho de 2025,
Aprovado em 15 de agosto de 2025,
Publicado em 31 de agosto de 2025.

Introdução

A determinação precisa de elementos como cálcio (Ca), magnésio (Mg), zinco (Zn) e alumínio (Al), em matrizes geológicas é essencial para aplicações que vão desde estudos pedológicos até o monitoramento ambiental. Esses elementos desempenham funções distintas nos sistemas naturais. Por um lado, Ca e Mg atuam como importantes corretivos da acidez do solo, sendo seus carbonatos, óxidos e silicatos amplamente utilizados na agricultura devido à sua capacidade de neutralização.¹ Por outro lado, o Zn, embora seja um micronutriente essencial, torna-se fitotóxico em concentrações elevadas, podendo inibir o crescimento vegetal e causar necrose radicular.² Já o Al, é o terceiro elemento mais abundante na crosta terrestre e está amplamente presente na forma de minerais silicatados. Porém, em solos ácidos, pode se tornar solúvel e tóxico, afetando o crescimento radicular e representando um dos principais fatores limitantes ao desenvolvimento das plantas.³

Contudo, a análise quantitativa desses elementos em materiais geológicos enfrenta desafios significativos, principalmente durante a etapa de preparação da amostra. A digestão ácida, que se trata de um processo em que as amostras são tratadas com soluções ácidas para promover a

dissolução dos componentes minerais, é fundamental para liberar os elementos de interesse para análise. No entanto, a presença de minerais refratários como zircão (ZrSiO₄), cromita (FeCr₂O₄) e rutilo (TiO₂), torna a digestão completa em uma tarefa complexa, pois essas fases cristalinas apresentam altíssima estabilidade química e baixa solubilidade em soluções ácidas padrão, exigindo métodos robustos que combinem eficiência de dissolução com minimização de contaminação e perdas. Com isso, duas abordagens principais têm sido empregadas: a digestão em placas de aquecimento e a digestão assistida por micro-ondas. Dessa forma, enquanto a digestão em placa de aquecimento é mais acessível financeiramente, a digestão assistida por micro-ondas oferece vantagens em termos de velocidade e recuperação de elementos, particularmente para matrizes complexas.^{4,5}

Na etapa de quantificação, técnicas espectrométricas como *Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry* (ICP OES) e *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry* (ICP-MS) destacam-se pela sua versatilidade e sensibilidade. O ICP-MS oferece limites de detecção excepcionalmente baixos, na faixa de partes por trilhão (ppt), tornando-o ideal para a análise de elementos-traço. No entanto, essa técnica apresenta limitações em matrizes ricas em elementos leves como Ca e Al, devido a interferências

poliatômicas. Em contraste, o ICP OES, com limites de detecção na faixa de partes por bilhão (ppb), mostra-se mais robusto para a análise de elementos majoritários e em matrizes complexas.⁶

Considerando a variabilidade de desempenho entre esses métodos, torna-se recomendável uma avaliação crítica que considere não apenas a sensibilidade analítica, mas também fatores práticos como custo, soluções utilizadas para a digestão, eficácia a diferentes matrizes geológicas.

Diante disso, este trabalho tem como objetivo comparar diferentes métodos analíticos para a determinação de Al, Ca, Mg e Zn em amostras geológicas, considerando os protocolos de digestão ácida utilizados, as soluções aplicadas no processo de digestão e as técnicas de quantificação empregadas.

Metodologia

Para este estudo, foi realizada uma revisão crítica da literatura científica com o propósito de avaliar e comparar os diferentes métodos de digestão ácida empregados na determinação de elementos traço (Al, Ca, Mg e Zn) em matrizes ambientais e geológicas. A estratégia de busca bibliográfica adotada envolveu uma abordagem abrangente não sistematizada, utilizando as principais bases de dados científicas de acesso acadêmico, como *Web of Science*, Portal de Periódicos CAPES, Google Acadêmico, SciELO e PubMed.

De tal forma, os termos de busca selecionados para incluir os principais aspectos metodológicos do estudo, foram descritores como: "*microwave digestion*", "*acid digestion methods*", "*trace elements analysis*", "*environmental samples*", "*ICP-MS*", e "*ICP OES*". A seleção dos artigos foi guiada por critérios de relevância temática, incluindo estudos que apresentassem: (I) Protocolos detalhados de preparo de amostras, com ênfase nos reagentes de digestão utilizados (HNO₃, HCl, HF, água régia convencional e modificada); (II) Diferentes matrizes amostrais, com particular atenção para materiais carbonáticos, sedimentos marinhos, solos e rejeitos de mineração, (III) Sistemas comparativos de digestão, micro-ondas e placa de aquecimento, (IV) Métodos analíticos de detecção (ICP-MS e ICP OES) com respectivos parâmetros instrumentais, (V) Dados de validação metodológica, principalmente comparações com materiais de referência certificados.

Além disso, foram excluídos da análise artigos que: (I) não especificavam os reagentes ou os protocolos de digestão utilizados; (II) apresentavam foco exclusivo em alimentos, fluidos biológicos ou materiais orgânicos; (III) não incluíam métodos analíticos quantitativos baseados em espectrometria atômica; e (IV) careciam de informações sobre validação, recuperação de analitos ou comparação com materiais de referência.

O processo de seleção e análise faz com que se tenha uma cobertura representativa das principais metodologias utilizadas atualmente, empregadas na análise elementar de matrizes ambientais complexas. A síntese dos resultados permitiu uma avaliação comparativa abrangente e sólida dos diferentes métodos, destacando suas aplicabilidades e limitações em contextos analíticos específicos.

Resultados e discussão

Diferentes metodologias de digestão ácida aplicadas a diversos tipos de amostras ambientais e geológicas são apresentadas com o objetivo de avaliar a eficiência dos procedimentos na extração de elementos metálicos para análise por ICP-MS ou ICP OES. Os principais resultados e suas implicações são demonstrados na Tabela 1.

Tabela 1: Comparação crítica dos métodos de digestão ácida empregados em diferentes estudos para análise de elementos traço (Al, Ca, Mg, Zn). Extraído das referências 5 a 11.

Título (Ref.)	Solução	Conclusão
<i>Improved methodology</i> ⁷	HCl concentrado, HNO ₃ , HF	Valores de Ca, Mg, Zn e Al próximos aos certificados
<i>Analytical Method in Ca-rich Materials</i> ⁸	HNO ₃ ; HNO ₃ +H ₂ O ₂ ; água régia; água régia de Lefort	Água régia de Lefort atingiu valores praticamente idênticos
<i>Tungsten mining wastes</i> ⁹	HNO ₃ , HF, HCl/	Próximo para Ca e Mg, mas menos consistente para outros
<i>Digestion Methods in Siliceous</i> ¹⁰	HNO ₃ +HCl+HF; HNO ₃ +HClO ₄ +HF;	Resultados próximos, porém, com maior dispersão

água régia +
HF

<i>Microwave-Assisted Digestion</i> ¹¹	HNO ₃ e HNO ₃ +HCl/ Micro-onda	Próximo aos certificados
<i>Heavy Metals in Soil Improvers</i> ⁵	Água régia	Adequado para Zn; sem evidência para Ca, Mg, Al

Além dessa visão geral, a Tabela 2 apresenta os detalhes experimentais de cada protocolo, incluindo massa de amostra, condições de digestão (tempo e temperatura), materiais de referência certificados (CRMs) utilizados e as recuperações obtidas para os elementos analisados.

Os diferentes métodos de digestão ácida em todos os estudos avaliados demonstraram eficiência variável na decomposição de matrizes ambientais e geológicas, com os resultados analíticos obtidos por ICP-MS e ICP OES apresentando proximidade em relação aos valores de referência certificados. A análise comparativa dos dados permite inferir que a eficácia do procedimento de digestão está diretamente relacionada à natureza da amostra e à combinação de reagentes utilizada.

Para amostras ricas em carbonatos, como sedimentos marinhos e dolomita, os protocolos que empregaram HCl concentrado e HNO₃ em sistemas fechados (micro-ondas) proporcionaram resultados analíticos em estreita concordância com os valores certificados, particularmente para Al, Ca, Mg e Zn. Esse comportamento sugere que a digestão ácida, principalmente quando realizada em sistema fechado, é capaz de solubilizar eficientemente matrizes calcárias, minimizando perdas por volatilização ou formação de precipitados. Além disso, a eficiência observada nesse tipo de matriz reforça que o emprego de sistemas fechados favorece não apenas a completa decomposição da amostra, mas também garante maior controle das condições de pressão e temperatura, resultando em recuperações superiores a 95%.^{7,8}

Tabela 2: Protocolos de digestão ácida detalhados, condições experimentais, CRMs e recuperações. Extraído das referências 5 a 11.

Título (Ref.)	Peso (g)	Local/ Condição	CRM	Recuperação (%)
<i>Improved methodology</i> ⁷	0,1–0,2	Micro-ondas 180–200 °C, 20–30 min	IAEA-C O-1	Ca 98–101; Mg 95–100; Zn 96–103; Al 97–101
<i>Analytical Method in Ca-rich Materials</i> ⁸	0,25	Micro-ondas, 180 °C, 20 min	NIST SRM 1486	Ca 99–102; Mg 96–101; Zn 95–100; Al 97–100
<i>Tungsten mining wastes</i> ⁹	0,5	Placa, 90 °C, 3 h / Micro-ondas, 180 °C, 30 min	GSP-2	Ca 95–99; Mg 93–97; Zn 85–92; Al 88–95
<i>Digestion Methods in Siliceous</i> ¹⁰	0,2	Micro-ondas 180 °C, 25 min / Placa 150 °C, 4 h	MESS-3, PACS-2	Ca 97–101; Mg 93–98; Zn 95–100; Al 92–98
<i>Microwave-Assisted Digestion</i> ¹¹	0,5	Micro-ondas, 200 °C, 30 min	NIST SRM 2711a	Ca 97–102; Mg 94–100; Zn 96–101; Al 95–99
<i>Heavy Metals in Soil Improvers</i> ⁵	1,0	Placa, 95 °C, 2 h	BCR-144 R	Zn 94–99; (Ca, Mg, Al não avaliados)

Os diferentes métodos de digestão ácida em todos os estudos avaliados demonstraram eficiência variável na decomposição de matrizes ambientais e geológicas, com os resultados analíticos obtidos por ICP-MS e ICP OES apresentando proximidade em relação aos valores de referência certificados. A análise comparativa dos dados permite inferir que a eficácia do procedimento de digestão está diretamente relacionada à natureza da amostra e à combinação de reagentes utilizada.

Para amostras ricas em carbonatos, como sedimentos marinhos e dolomita, os protocolos que empregaram HCl

concentrado e HNO_3 em sistemas fechados (micro-ondas) proporcionaram resultados analíticos em estreita concordância com os valores certificados, particularmente para Al, Ca, Mg e Zn. Esse comportamento sugere que a digestão ácida, principalmente quando realizada em sistema fechado, é capaz de solubilizar eficientemente matrizes calcárias, minimizando perdas por volatilização ou formação de precipitados. Além disso, a eficiência observada nesse tipo de matriz reforça que o emprego de sistemas fechados favorece não apenas a completa decomposição da amostra, mas também garante maior controle das condições de pressão e temperatura, resultando em recuperações superiores a 95%.^{7,8}

Destaca-se, nesse contexto, o uso da água régia de Lefort, uma variação modificada da água régia tradicional que emprega proporções ajustadas de HCl e HNO_3 para potencializar o poder oxidante da mistura.⁸ O uso do ácido fluorídrico (HF) é comum e tradicionalmente considerado o método mais eficaz para a digestão de minerais refratários, especialmente silicatos, devido à sua capacidade de romper estruturas cristalinas resistentes. No entanto, o HF é altamente corrosivo, tóxico e exige cuidados especiais no manuseio.¹² A água régia de Lefort mostrou-se uma alternativa eficiente e mais segura em comparação ao uso de HF, apresentando excelente desempenho na digestão de materiais ricos em carbonato e fósforo, como rochas fosfatadas, ossos e fertilizantes, além de reduzir a formação de precipitados insolúveis. Essa abordagem proporciona resultados praticamente idênticos aos valores certificados em materiais de referência e apresenta ótima solubilização de elementos como Al, Ca e Mg.^{8,12}

No caso de rejeitos de mineração de tungstênio, observou-se que a associação de HNO_3 , HF e HCl permitiu decomposição satisfatória para Ca e Mg além de obter uma recuperação acima de 90%, embora com maior variabilidade para outros elementos. Essa discrepância pode estar associada à presença de fases minerais refratárias ou à formação de compostos insolúveis durante o processo. Além disso, o uso de HF em amostras geológicas apresenta sérias limitações, como a formação de precipitados de fluoretos insolúveis como fluoreto de cálcio (CaF_2), que podem reter metais de interesse e levar a resultados subestimados.⁷ O HF também é altamente corrosivo, tóxico e perigoso para o operador, exigindo o uso de recipientes especiais resistentes a fluoretos além de aumentar os custos e riscos do procedimento. Seu uso excessivo também pode causar danos a componentes internos de ambos os espectrômetros e requer etapas adicionais de

neutralização com ácido bórico para evitar interferências analíticas.^{5,7,9}

Para amostras contendo sílica e material orgânico como solos, sedimentos e lodo, a utilização de HF na digestão mostrou-se eficaz na decomposição da fração silicatada, porém envolve todas as problemáticas descritas, o que limita sua aplicação rotineira.¹⁰ Por outro lado, o estudo que utilizou apenas HNO_3 e HCl também obteve boa correspondência para Al e Zn, indicando que, em algumas matrizes, o emprego de HF pode não ser estritamente necessário e que sua utilização deve ser cuidadosamente avaliada conforme a composição da amostra.¹¹

Quanto às técnicas analíticas, ambas técnicas espectrométricas investigadas demonstraram desempenho adequado, desde que associadas a protocolos de digestão eficientes. O ICP-MS destacou-se em estudos que demandavam maior sensibilidade, enquanto o ICP-OES mostrou-se adequado para análises de rotina.^{5,6,8-10}

Conclusões

Os resultados indicaram que a proximidade entre os valores obtidos e os certificados está fortemente influenciada pelo método de digestão empregado. A digestão por micro-ondas com combinações ácidas apropriadas, como solução de HNO_3 em conjunto com HCl para amostras ricas em carbonatos ou água régia de Lefort, mostrou-se ser mais eficaz do que procedimentos em placa de aquecimento, especialmente para matrizes complexas. A utilização de água régia de Lefort destacou-se como uma alternativa segura e eficiente ao uso de HF, permitindo quantificações próximas aos valores certificados em materiais de referência e boa recuperação, sem os riscos associados ao ácido fluorídrico.

Ainda assim, a necessidade do HF deve ser cuidadosamente avaliada, já que seu uso envolve sérios riscos de segurança, formação de precipitados insolúveis, como o CaF_2 , que podem comprometer a medida analítica, além de demandar procedimentos adicionais para neutralização e limpeza. Em algumas amostras, a exclusão do HF não comprometeu a qualidade dos resultados, reforçando a importância de se considerar a composição mineralógica da matriz antes da escolha do procedimento de digestão.^{10,9}

Os resultados também demonstraram que a escolha da técnica analítica não apresenta influência significativa na

determinação das concentrações dos elementos estudados, desde que associada a um protocolo de digestão adequado.

Recomenda-se, portanto, que estudos futuros investiguem estratégias de digestão alternativas para matrizes particularmente resistentes, como rejeitos de mineração, além da aplicação de métodos combinados para melhorar a exatidão analítica em amostras heterogêneas, sempre priorizando técnicas que reduzam riscos à saúde e impactos ambientais.

Contribuições por Autor

A resenha sobre o artigo em referência e a inclusão de algumas observações são de Catarina Sampaio Lins de Albuquerque.

Conflito de interesse

Não há conflitos de interesse.

Agradecimentos

Agradeço ao grupo PET-Química/IQ/UnB, à Secretaria de Educação Superior do Ministério da Educação (SeSU/MEC) pelo apoio ao Programa de Educação Tutorial. Ao Instituto de Química (IQ/UnB) e à Universidade de Brasília, pelo suporte institucional e pela infraestrutura disponibilizada para a realização deste trabalho.

Notas e referências

1. J. R. Alexandre, M. L. F. Oliveira, T.C dos Santos, G. C. Canton, J. M. da Conceição, F. J. Eutrópio, Z. M. A. Cruz, L. B. Dobbss and A. C. Ramos, Zinco e ferro: de micronutrientes a contaminantes do solo, *Nat On Line*, 2012, **10** (1), 23–28.
2. S. K. Jaiswal, J. Naamala and F. D. Dakora, Nature and mechanisms of aluminium toxicity, tolerance and amelioration in symbiotic legumes and rhizobia, *Biol Fertil Soils*, 2018, **54**, 309–318.
3. T. T. Chao and R. F. Sanzalone, Decomposition techniques, *J Geochem Explor*, 1992, **44**, 65–106.
4. A. G. Correia, R. J. N. B. da Silva, F. Pedra and M. J. Nunes, Assessment of the determination of heavy metals in organic soil improvers by ICP–OES, *Accreditation and Quality Assurance*, 2014, **19**, 87–97.
5. G. Tyler and J. Yvon, ICP-OES, ICP-MS and AAS Techniques Compared, *ICP Optical Emission Spectroscopy*, 2001, **3**, 1–11.
6. A. Durand, Z. Chase, A. T. Townsend, T. Noble, E. Panietz and K. Goemann, Improved methodology for the microwave digestion of carbonate-rich environmental samples, *Int J Environ Anal Chem*, 2016, **96**, 119–136.
7. A. Szymczycha-Madeja, M. Welna, M. Zabłocka-Malicka, P. Pohl and W. Szczepaniak, Development and Validation of an Analytical Method for Determination of Al, Ca, Cd, Fe, Mg and P in Calcium-Rich Materials by ICP OES, *Molecules*, 2021, **26**, 6269.
8. Z. Han, M. Edraki, A. D. Nguyen and M. Mostert, Efficiency of acid digestion procedures for geochemical analysis of tungsten mining wastes, *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis*, 2021, **21**, 1–12.
9. J.E. Aguiar, R.V. Marins and M.D. Almeida, Comparação de metodologias de digestão de sedimentos marinhos para caracterização da geoquímica de metais-traço na plataforma continental nordeste oriental brasileira, *Geochimica Brasiliensis*, 2007, **21**(3), 304–323.
10. N. M. Hassan, P. E. Rasmussen, E. Dabek-Zlotorzynska, V. Celo and H. Chen, Analysis of Environmental Samples Using Microwave-Assisted Acid Digestion and Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry: Maximizing Total Element Recoveries, *Water Air Soil Pollut*, 2007, **178**, 323–334.
11. T. Zimmermann, M. Von Der Au, A. Reese, O. Klein, L. Hildebrandt and D. Pröfrock, Substituting HF by HBF₄-an optimized digestion method for multi-elemental sediment analysis: Via ICP-MS/MS, *Analytical Methods*, 2020, **12**, 3778–3787.

Diagnóstico Rápido de CCP por análise de cerúmen usando Espectroscopia Raman de Superfície Aprimorada

DOI: 10.5281/zenodo.17013088

Hellen Ferreira da Silva^{a*}

This study investigates the applicability of Surface-Enhanced Raman Spectroscopy (SERS) combined with machine learning (ML) algorithms for the diagnosis of head and neck cancers through the analysis of cerumen (earwax). The proposed approach aims to develop a rapid, non-invasive, and effective method with potential for use in clinical point-of-care settings. The technique demonstrated a strong ability to distinguish between samples from healthy individuals and cancer patients with high accuracy, standing out as a promising tool for efficient diagnostic screening.

Este trabalho investiga a aplicabilidade da Espectroscopia Raman de Superfície Aprimorada (SERS), combinada com algoritmos de aprendizado de máquina, para o diagnóstico de cânceres de cabeça e pescoço por meio da análise de cerúmen (cera de ouvido). A proposta visa desenvolver um método rápido, não invasivo e eficaz, com potencial para uso em ambientes de atendimento clínico. A abordagem demonstrou capacidade de diferenciar amostras de indivíduos saudáveis e pacientes com câncer com alta acurácia, destacando-se como uma ferramenta para triagem diagnóstica eficiente.

^aUniversidade de Brasília (UnB). Campus Darcy Ribeiro. Instituto de Química (IQ/UnB).

*E-mail: hellenferreiradf@gmail.com

Palavras-chave: Espectroscopia vibracional; Cera de ouvido, Câncer; Diagnóstico.

Recebido em 16 de julho de 2025,
Aprovado em 15 de agosto de 2025,
Publicado em 31 de agosto de 2025.

Introdução

O diagnóstico preciso e precoce de doenças no local de atendimento permanece um dos grandes desafios da medicina moderna, uma vez que a detecção em estágios iniciais está diretamente associada a tratamentos mais eficazes e ao aumento da sobrevivência dos pacientes.^{1,2} Nesse contexto, a biópsia líquida tem se destacado como uma abordagem promissora, permitindo a análise de biomarcadores em fluidos corporais de forma minimamente invasiva.^{1,2} Diversos biofluidos, como saliva, suor e cerúmen, têm sido investigados devido ao seu potencial em refletir o estado fisiológico e patológico do organismo de maneira rápida e acessível.³

O cerúmen, ou cera de ouvido, é um fluido corporal composto por uma mistura heterogênea de lipídios, proteínas, aminoácidos, carboidratos, compostos orgânicos voláteis (COVs), elementos químicos, hormônios e enzimas.³ Sua estabilidade, por não ser facilmente afetado por fatores externos como exposição ao ar ou cosméticos, aliada à coleta indolor e não invasiva, o torna uma matriz biológica atraente para fins diagnósticos.^{1,3} Estudos recentes demonstram seu potencial na detecção de diversas condições, incluindo diabetes, exposição a canabinoides (com aplicações forenses),

e até mesmo depressão, por meio da quantificação de cortisol.^{4,5}

Nesse contexto, entre as doenças que poderiam se beneficiar de um método diagnóstico baseado em cerúmen, o câncer de cabeça e pescoço (CCP) merece destaque. Sendo a sétima neoplasia mais prevalente no mundo, o CCP engloba tumores malignos originados nas células escamosas que revestem as mucosas da cavidade oral, faringe, laringe e seios paranasais.² A detecção precoce é desafiadora devido ao caráter sutil dos sintomas iniciais e à complexidade anatômica da região, que dificulta exames clínicos e biópsias convencionais, procedimentos muitas vezes invasivos e demorados.² Dessa forma, evidencia-se a necessidade premente de métodos diagnósticos rápidos, confiáveis e menos invasivos para essa condição.

Nesse cenário, técnicas espectroscópicas, como a espectroscopia Raman amplificada por superfície (SERS, *Surface-Enhanced Raman Spectroscopy*), emergem como ferramentas promissoras. Enquanto a espectroscopia Raman convencional (RS) fornece informações vibracionais moleculares detalhadas, seu sinal intrinsecamente fraco pode ser limitante.^{7,8} A SERS supera essa limitação ao utilizar nanopartículas plasmônicas, que amplificam

significativamente o sinal Raman, permitindo a detecção de traços de biomoléculas mesmo em concentrações muito baixas.^{9,10} Essa técnica tem sido amplamente aplicada na detecção de moléculas biológicas, oferecendo alta sensibilidade e seletividade para diagnósticos clínicos.^{9,10}

Além disso, a integração de métodos de *machine learning* à análise de dados espectroscópicos pode melhorar ainda mais a precisão diagnóstica. Algoritmos de aprendizado de máquina são capazes de identificar padrões complexos em grandes conjuntos de dados, auxiliando na diferenciação entre amostras saudáveis e patológicas com maior acurácia.

Diante disso, este trabalho tem como objetivo investigar o potencial da SERS associada a *machine learning* para o diagnóstico não invasivo de câncer de cabeça e pescoço utilizando o cerúmen como matriz biológica. A combinação dessas abordagens pode representar um avanço significativo no desenvolvimento de métodos rápidos e precisos para detecção precoce no local de atendimento, contribuindo para um prognóstico mais favorável aos pacientes.

Metodologia

A metodologia empregada neste estudo seguiu um protocolo estabelecido na literatura para análise de biomarcadores em cerúmen, envolvendo três etapas principais: coleta e pré-tratamento de amostras, análise por espectroscopia Raman amplificada por superfície (SERS), e processamento de dados por aprendizado de máquina.²

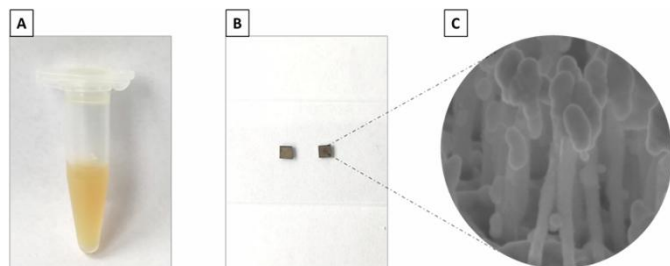
As amostras de cerúmen foram obtidas de uma coorte composta por seis voluntários saudáveis (CTRL) e sete pacientes diagnosticados com câncer de cabeça e pescoço (CCP) no Hospital Universitário de Jena, na Alemanha. Os critérios de inclusão adotados consideraram indivíduos com idade entre 48 e 90 anos, com predominância do sexo masculino (apenas duas mulheres no grupo CTRL), incluindo três pacientes com CCP em tratamento ou que já haviam recebido terapia. As características demográficas dos participantes estão detalhadas na Tabela 1, que apresenta informações sobre identificação, gênero, ano de nascimento e grupo de cada participante.²

Tabela 1. Detalhes dos participantes. Extraído da referência 2.

ID	Gênero	Ano de nascimento	Grupo
#3	M	1969	CTRL
#4	M	1964	CTRL
#7	M	1965	CTRL
#11	M	1956	CCP
#15	M	1956	CCP
#16	M	1955	CCP
#18	F	1937	CTRL
#19	F	1965	CTRL
#20	M	1968	CTRL
#22	M	1948	Terapia CCP
#23	M	1936	Terapia CCP
#25	M	1948	Terapia CCP
#27	M	1975	CCP

O protocolo de coleta envolveu a obtenção de 50-100 mg de cerúmen de ambas as orelhas de cada participante, com armazenamento imediato a -80°C até a análise. Apenas amostras sem contaminação por sangue foram selecionadas para o estudo. O pré-tratamento das amostras consistiu em quatro etapas principais: (1) descongelamento e transferência para tubos de centrifuga de 1,5 mL com adição de 0,5 mL de PBS (solução tampão fosfatada salina) para preservação das biomoléculas; (2) sonicação por 1 hora a 36°C para extração eficiente dos componentes bioquímicos; (3) centrifugação a 13.000g por 10 minutos para separação de frações insolúveis; e (4) transferência do sobrenadante para novos tubos, obtendo-se o cerúmen líquido pronto para análise SERS.^{11, 12}

Figura 1. Etapas do tratamento de cerume. Extraído da referência 2.



Para a análise SERS, utilizaram-se chips de nanopilares de silício revestidos com prata. As amostras foram incubadas nos substratos SERS por 20 minutos e subsequentemente secas à temperatura ambiente. As medições espectroscópicas foram realizadas em microscópio Raman com aquisição de espectros na faixa de $600\text{--}2200\text{ cm}^{-1}$. Os parâmetros instrumentais incluíram grade de 600 ranhuras/mm, tempo de integração de 5 segundos, e mapeamento de 100 pontos em uma área de $1,5 \times 1,5\text{ mm}^2$. O processamento dos dados SERS envolveu correção de linha de base (polinômio de 5ª ordem), suavização e normalização por área, com atribuição das bandas espectrais baseada em literatura especializada.^{13, 14, 15}

A análise por aprendizado de máquina focou na classificação dos espectros SERS entre os grupos CTRL e CCP. Inicialmente, aplicou-se análise de componentes principais (PCA) para redução de dimensionalidade, seguida por técnicas não lineares como t-SNE e UMAP para visualização de agrupamentos. O modelo de classificação empregou PCA combinado com Análise Discriminante Linear (LDA), utilizando validação cruzada do tipo *leave-two-individuals-out* (total de 42 iterações) para evitar *overfitting*. As métricas de desempenho incluíram precisão balanceada, AUC-ROC, sensibilidade e especificidade, calculadas utilizando a biblioteca *scikit-learn* em *Python* e pacotes *ggplot2* e *cowplot* em *R* para visualização.²

Para o desenvolvimento deste artigo, realizou-se uma busca bibliográfica específica nos periódicos Google Acadêmico, Periódicos CAPES, *PubMed*, *SciELO* e *Web of Science* acessadas por meio do acesso gratuito concedido a estudantes da Universidade de Brasília (UnB) pela Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), através da Comunidade Acadêmica Federada (CAFe). Utilizaram-se as palavras-chave “Cerúmen”, “Diagnóstico”, “Química” e “Doenças”. Por se

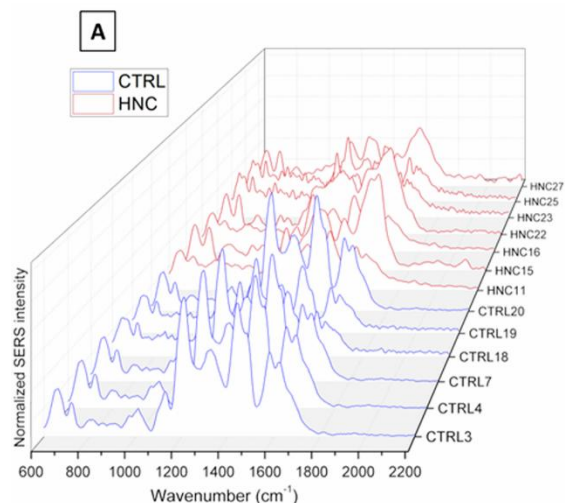
tratar de uma área em ascensão, foram considerados artigos publicados entre 2021 e 2025, a fim de obter as informações mais recentes sobre o tema.

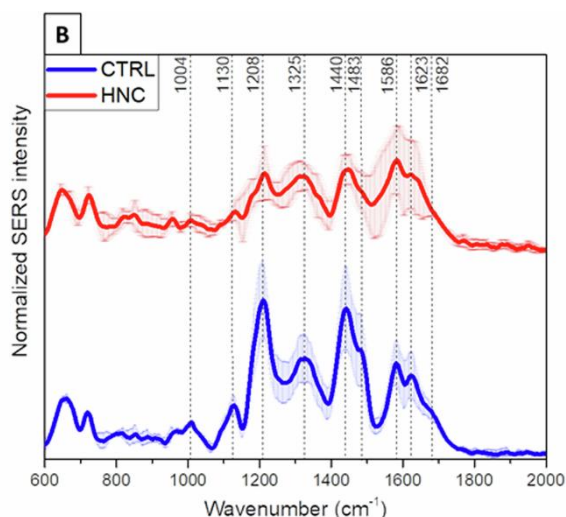
Resultados e discussão

A análise por espectroscopia Raman amplificada por superfície (SERS) de amostras de cerúmen de 13 indivíduos (6 controles saudáveis e 7 pacientes com câncer de cabeça e pescoço - CCP) revelou diferenças significativas nos perfis espectroscópicos entre os grupos. O pré-tratamento das amostras, envolvendo homogeneização, sonicação e centrifugação, permitiu a obtenção de cerúmen líquido adequado para análise (Figura 1). A técnica SERS, utilizando substratos de nanopilares de silício revestidos com prata, demonstrou alta sensibilidade para detecção de biomarcadores moleculares no cerúmen.²

Os espectros médios obtidos (Figura 2A) mostraram padrões reprodutíveis para os controles saudáveis, enquanto os pacientes com CCP apresentaram maior variabilidade espectral. As diferenças mais marcantes foram observadas nas bandas de 1440 cm^{-1} (modos de flexão CH_2/CH_3 de lipídios/proteínas) e 1208 cm^{-1} (alongamento CC), indicando alterações nas proporções relativas de lipídios e proteínas nos pacientes com câncer (Figura 3B). Essas alterações estão alinhadas com o fenômeno conhecido como reprogramação metabólica em células cancerosas, onde ocorre aumento na síntese de lipídios para sustentar o crescimento tumoral, concomitantemente com maior degradação proteica.^{7, 8}

Figura 2. Análise SERS de cerúmen de doadores CCP e CTRL. Extraído da referência 2.

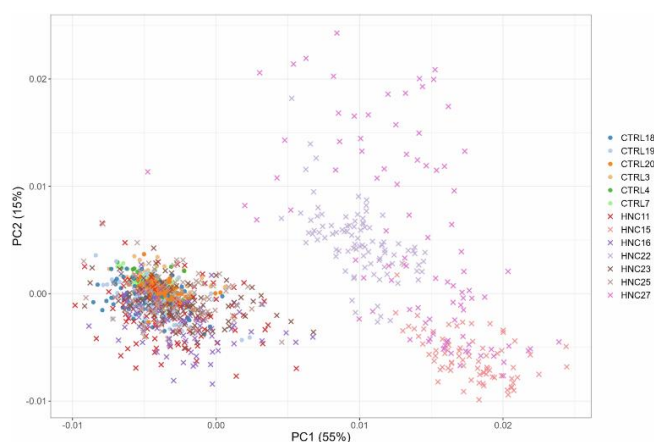




Além dessas, outras bandas apresentaram variações significativas: 1004 cm^{-1} (modo de respiração em anel da fenilalanina), 1131 cm^{-1} (alongamento CC de ácidos graxos saturados), e 1682 cm^{-1} (alongamento em fase C=C de lipídios). A redução nas razões de intensidade entre os picos 1440/1483 e 1586/1623 reforça a hipótese de desbalanço metabólico, com predominância de lipídios sobre proteínas nos pacientes com CCP.²

A análise por aprendizado de máquina, utilizando PCA-LDA (Análise de Componentes Principais seguida por Análise Discriminante Linear), mostrou-se eficaz na discriminação entre os grupos. O modelo alcançou 85% de precisão balanceada e 90% de AUC-ROC quando utilizando 10-15 componentes principais (Figura 3). Destaca-se a estabilidade dos coeficientes PCA-LDA nas regiões espectrais de 1550-1600 cm^{-1} e 1190-1220 cm^{-1} , confirmando a importância dessas bandas como biomarcadores potenciais.²

Figura 3. 2D-PCA em espectros SERS de cerume. Extraído da referência 2



Comparado a outros biofluidos como a saliva, o cerúmen apresenta vantagens significativas para diagnóstico. Sua composição é menos afetada por fatores externos (dieta, higiene bucal) e variações circadianas, oferecendo maior estabilidade analítica. Além disso, o procedimento de coleta apresenta-se como não invasivo, rápido e passível de ser realizado com equipamentos portáteis, características que o tornam ideal para aplicação no ponto de atendimento.²

As limitações do estudo incluem o tamanho amostral modesto e a predominância de pacientes do sexo masculino. Futuras pesquisas deverão expandir a coorte para incluir maior diversidade demográfica e investigar a correlação entre os padrões espectrais e estágios tumorais específicos. A padronização de protocolos e o desenvolvimento de equipamentos SERS portáteis serão cruciais para a transição desta tecnologia para a prática clínica.

Em conclusão, os resultados demonstram o potencial do cerúmen como matriz biológica para diagnóstico não invasivo de CCP. A combinação de SERS com aprendizado de máquina mostrou-se promissora para detecção precoce, podendo complementar ou mesmo substituir métodos diagnósticos mais invasivos no futuro. Essa abordagem pode ser particularmente valiosa em regiões com acesso limitado a equipamentos de imagem e biópsia, representando um avanço significativo na democratização do diagnóstico do câncer.

Conclusões

O presente estudo evidenciou o potencial da espectroscopia Raman amplificada por superfície (SERS) combinada com aprendizado de máquina como uma abordagem inovadora para o diagnóstico não invasivo de câncer de cabeça e pescoço (CCP) utilizando o cerúmen como matriz biológica. Os resultados revelaram diferenças espectrais significativas entre indivíduos saudáveis e pacientes com CCP, particularmente nas bandas associadas a lipídios (1440 cm^{-1}) e proteínas (1208 cm^{-1}), refletindo as alterações metabólicas características do câncer.

A análise por PCA-LDA alcançou alta precisão (85% de precisão balanceada, 90% de AUC-ROC), destacando a viabilidade dessa técnica para discriminação entre grupos. Além disso, o cerúmen mostrou vantagens sobre outros biofluidos, como maior estabilidade e menor suscetibilidade a interferências externas, tornando-o uma alternativa promissora para o diagnóstico no ponto de atendimento.

Embora o tamanho amostral limitado e a predominância de pacientes do sexo masculino representem limitações, os resultados abrem caminho para futuros estudos com coortes maiores e mais diversificadas. A padronização de protocolos e o desenvolvimento de dispositivos SERS portáteis serão essenciais para a translação desta tecnologia para a prática clínica.

Em síntese, a combinação cerúmen-SERS-aprendizado de máquina apresenta-se como uma estratégia rápida, não invasiva e de baixo custo para o diagnóstico precoce de CCP, com potencial para revolucionar o rastreamento do câncer em ambientes com recursos limitados. Futuras pesquisas devem explorar sua aplicação em outros tipos de câncer e doenças metabólicas, consolidando o cerúmen como uma ferramenta valiosa no campo da medicina diagnóstica.

Contribuições por Autor

A resenha sobre o artigo em referência e a inclusão de observações são de Hellen Ferreira da Silva.

Conflito de interesse

Não há conflito de interesses.

Agradecimentos

Ao grupo PET-Química/IQ/UnB, à Secretaria de Educação Superior do Ministério da Educação (SeSU/MEC) e ao Decanato de Ensino de Graduação (DEG/UnB) pelo apoio ao Programa de Educação Tutorial pela bolsa concedida. Ao Instituto de Química (IQ/UnB) e à Universidade de Brasília pelo suporte e espaço fornecidos.

Notas e referências

- 1 E. F. Farnesi and M. Calvarese, Advancing cerumen analysis: exploring innovative vibrational spectroscopy techniques with respect to their potential as new point-of-care diagnostic tools, *Analyst*, 2024, **149**.
- 2 E. F. Farnesi and R. Guliev, Point-of-care SERS-based ML diagnosis of head and neck cancer via cerumen analysis, *npj Biosensing*, 2025, **2**, 14.
- 3 E. Shokry and N. R. A. Filho, Insights into cerumen and application in diagnostics: past, present and future prospective, *Biochemia Medica (Zagreb)*, 2017, **27**.
- 4 L. Gatto and R. Santoro, Calibration using a single-point external reference material for quantitative analysis, *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 2023, **231**.
- 5 S. Samad and B. Baloch, Revolutionizing depression diagnosis: earwax analysis for cortisol and beyond, *Bioanalysis*, 2024, **16**, 429–430.
- 6 J. M. G. Barbosa and N. Z. Pereira, Cerumenogram: a new frontier in cancer diagnosis in humans, *Scientific Reports*, 2019, **9**.
- 7 A. Falamas et al., Caracterização espectroscópica Raman da saliva para a discriminação do carcinoma espinocelular oral, *Analytical Letters*, 2021, **54**, 57–69.
- 8 G. Calado and I. Behl, Análise espectroscópica Raman da saliva para o diagnóstico de câncer bucal: uma revisão sistemática, *Translational Biophotonics*, 2019, **1**.
- 9 H.J. Oster et al., A análise espectroscópica Raman fundida de sangue e saliva proporciona alta precisão no diagnóstico de câncer de cabeça e pescoço, *Scientific Reports*, 2022, **12**.
- 10 P. Vohra and H. Ngo, Detecção de DNA de carcinoma de células escamosas usando nanochocalhos SERS ultrabrilhantes e esferas magnéticas para diagnóstico molecular de câncer de cabeça e pescoço, *Analytical Methods*, 2017, **9**.
- 11 A.M. Massadeh et al., Determinação simultânea de tramadol em amostras de cera de ouvido e urina: efeitos da idade, tempo de duração e sexo, *Bioanalysis*, 2024, **16**, 363–374.
- 12 S.I. Meier and S.C. Koelzer, Análise de drogas de abuso em cerúmen — correlação dos resultados da análise post-mortem com os de sangue, urina e cabelo, *Drug Testing and Analysis*, 2017, **9**.

- 13 H. Abramczyk and B. Brozek-Pluska, Novo olhar sobre os ductos mamários humanos com imagens Raman. Candidatos Raman como marcadores diagnósticos para o prognóstico do câncer de mama: mamaglobina, ácido palmítico e esfingomielina, *Analytica Chimica Acta*, 2016, **909**, 91–100.
- 14 C. Krafft and L. Neudert, Espectros Raman no infravermelho próximo de lipídios cerebrais humanos, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2005, **61**.
- 15 A. Rygula et al., Espectroscopia Raman de proteínas: uma revisão, *Journal of Raman Spectroscopy*, 2013, **44**.

Eficácia dos processos biológicos na remoção de micropoluentes emergentes

DOI: 10.5281/zenodo.17014878

Julia Ribeiro Dias^{a*}

Studies on the removal of emerging micropollutants in effluents are relatively recent in Brazil. The main sources of contamination are Wastewater Treatment Plants, as they are not designed to remove these compounds. Therefore, this article aims to analyze the effectiveness of biological processes in removing these toxic substances, which can directly impact the environment if not properly treated. Through the analysis of experimental data and literature references, it was found that the effective removal of micropollutants requires the adoption of hybrid solutions or polishing steps in order to ensure effluents with quality compatible with environmental and reuse requirements.

Os estudos sobre a remoção de micropoluentes emergentes em efluentes são recentes no Brasil. As principais fontes de contaminação são as Estações de Tratamento de Efluentes, dado que elas não são projetadas para remover esses compostos. Com isso, este artigo tem o objetivo de analisar a eficácia dos processos biológicos na remoção desses tóxicos, que podem impactar diretamente o meio ambiente se não tratados. Por meio da análise de dados experimentais e referências da literatura, verificou-se que a remoção eficaz de micropoluentes exige a adoção de soluções híbridas ou etapas de polimento, a fim de garantir efluentes com qualidade compatível com os requisitos ambientais e de reuso.

^aUniversidade de Brasília (UnB). Campus Darcy Ribeiro. Instituto de Química (IQ/UnB).

*E-mail: juliaiberdias@gmail.com

Palavras-chave: Estações de tratamento de esgoto; contaminantes; tratamento biológico de efluentes.

Recebido em 10 de julho de 2025,

Aprovado em 15 de agosto de 2025,

Publicado em 31 de agosto de 2025.

Introdução

Os micropoluentes emergentes são substâncias tóxicas em baixas concentrações geralmente de µg/L a ng/L, como fármacos e hormônios (naturais e sintéticos), que podem causar sérios efeitos, como toxicidade aquática, genotoxicidade, perturbação endócrina em animais selvagens, seleção de bactérias patogênicas resistentes, além de afetar também a saúde humana se lançados inadequadamente nos corpos receptores.³ As Estações de Tratamento de Esgotos (ETEs) são projetadas justamente para a redução desses impactos relacionados ao lançamento de substâncias tóxicas nos corpos hídricos.¹

A grande quantidade de efluentes contaminados por metais pesados, matéria orgânica, poluentes químicos e microrganismos patogênicos, se dá por conta do crescimento exponencial das atividades industriais e da população mundial.² Felizmente, os avanços na tecnologia têm possibilitado um desenvolvimento significativo nas buscas por estratégias diversas do tratamento de esgotos, todos com o objetivo de melhorar a qualidade dos corpos hídricos no mundo todo. Ademais, pesquisas indicam que poucos micropoluentes são eliminados precisamente nos métodos de tratamento convencionais, ficando assim resíduos não tratados mesmo após o fim do tratamento.⁴ Com isso, vem a necessidade de

avaliar alternativas mais eficazes, voltadas principalmente para a remoção de compostos que oferecem riscos à saúde pública e à vida aquática.

Nesse contexto, os processos biológicos têm se destacado no Brasil, sendo as instituições públicas as principais na produção científica. Processo este dividido em aeróbios e anaeróbios, onde cada um possui suas vantagens e aplicações. O sistema aeróbio, que ocorre na presença de oxigênio com a ação de microrganismos aeróbios, é disposto como sendo de alta eficiência de remoção de nutrientes e mais rápido em algumas situações devido à eficiência das bactérias aeróbias na degradação da matéria orgânica. Apresenta uma menor produção de lodo, além de requerer uma menor energia e possibilitar a produção de biogás. A degradação dos resíduos ocorre por meio da digestão aeróbia, onde as bactérias utilizam o oxigênio para degradar a matéria orgânica presente no lodo, como representado na Equação 1.²



A matéria orgânica é transformada em CO₂, H₂O e nitrato, e há a geração de um subproduto, o lodo. Dependendo da estrutura química do contaminante e da comunidade microbiana presente, essa via metabólica favorece a remoção também de micropoluentes. Dentre os principais sistemas de

tratamento aeróbio, estão os de lodos ativados, de lagoas aeróbias e de filtros biológicos aeróbios.¹

No processo anaeróbio são utilizadas bactérias que não precisam de oxigênio para a respiração e consiste na degradação da matéria orgânica em gás carbônico, metano e lodo. Ele ocorre por meio de 4 etapas: hidrólise, acidogênese, acetogênese e metanogênese, cada uma exerce sua função exclusiva com seus devidos microrganismos.⁵ Entre os seus principais sistemas anaeróbios estão as lagoas anaeróbias, tanques sépticos, filtros anaeróbios e reatores de alta taxa. Além disso, os sistemas aeróbios são frequentemente utilizados em conjunto com processos anaeróbios, obtendo assim uma maior eficiência na remoção dos micropoluentes emergentes.⁶

O artigo referência “Estudos sobre remoção de micropoluentes emergentes em efluentes no Brasil: uma revisão sistemática”, apresenta uma avaliação sobre os estudos, dos últimos anos, dos processos de remoção de micropoluentes emergentes no Brasil e conclui que o processo de tratamento biológico foi o mais estudado no país e traz bons resultados.¹ O presente artigo tem como objetivo dar enfoque a eficácia e aprofundamento à análise do processo do tratamento biológico aplicado à remoção de micropoluentes emergentes, com base em revisão bibliográfica recente.

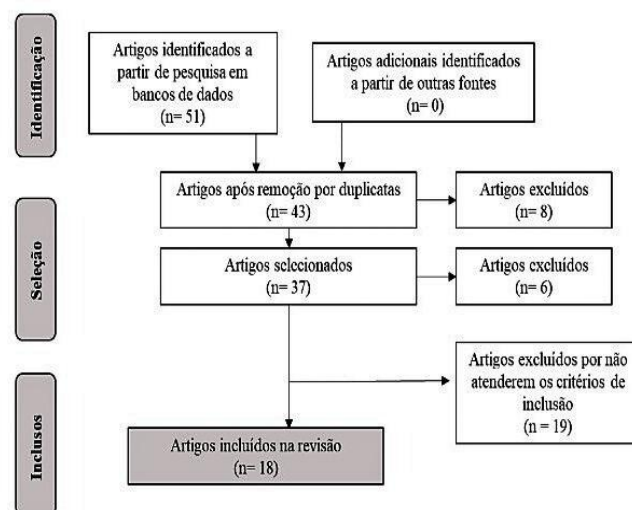
Metodologia

O presente QuiArtigo, como forma de fomentar as explicações, resultados e conclusões, teve como base uma revisão bibliográfica abrangendo artigos científicos, teses e livros. Utilizando as bases de dados Google Acadêmico, *Scielo* e Periódico CAPES. Com recorte temporal de 2020 a 2025 e utilizando palavras chave como “micropoluentes emergentes”, “processos biológicos” e “tratamento de efluentes”.

Com relação ao artigo referência, como forma de trazer uma revisão sistemática da literatura, utilizando as bases de dados (Portal Capes, *Scielo* e *Google Scholar*), selecionou-se estudos de técnicas de remoção de micropoluentes no Brasil. Aplicando alguns critérios de seleção que foram: análise de dados produzidos no Brasil; pesquisas que envolvam remoção de micropoluentes em efluentes; publicadas na forma de artigos completos. E os compostos mais analisados no artigo referência foram fármacos, hormônios, analgésicos, anti-inflamatórios, xenoestrogênios (compostos fenólicos e parabenos).¹

Com as seguintes palavras chave: “tratamento de esgoto” e “tratamento de efluentes”, “micropoluentes emergentes” e “micropoluentes”, em língua portuguesa e inglesa. Todos os artigos obtiveram ajuste em duplicatas e foram analisados em uma planilha com autor, ano de publicação, periódico, estado em que foi realizado o estudo, tecnologia de remoção utilizada, micropoluentes analisados e outras considerações. Ao final obteve um diagrama PRISMA detalhando o processo de seleção que é dado na Figura 1.

Figura 1. Diagrama PRISMA detalhando o processo de seleção. Extraído da referência 1.

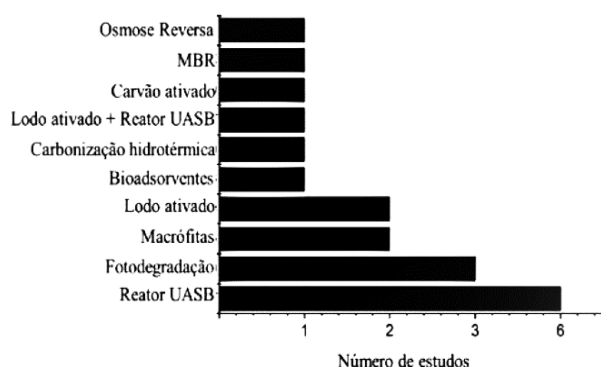


Resultados e discussão

Considerando a importância dos processos biológicos aeróbios e anaeróbios na remoção de micropoluentes discutida na introdução, nesta seção são apresentados e analisados dados encontrados na literatura sobre três abordagens específicas: o sistema combinado Upflow Anaerobic Sludge Blanket (UASB) e Lodo Ativado (LA), o reator UASB e o LA isolados, bioadsorventes e macrófitas.

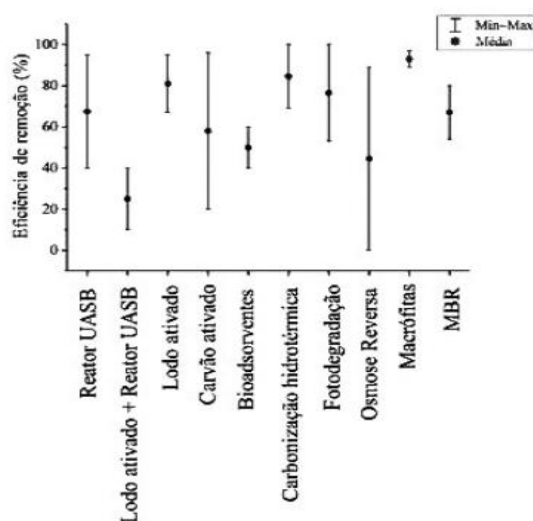
Os resultados do artigo de referência são usados como base, sendo complementados por outros estudos recentes que permitem uma análise comparativa da eficiência desses sistemas. A partir da análise da Figura 2, nota-se que entre as diversas tecnologias estudadas para a remoção de micropoluentes no Brasil, os tratamentos biológicos ocupam papel de destaque.

Figura 2. Técnicas de remoção de micropoluentes emergentes estudadas no Brasil. Extraído da referência 1.



A Figura 3 evidencia a eficiência de remoção de micropoluentes por diversas tecnologias aplicadas no Brasil. A técnica mais frequente nos estudos foi o reator UASB, com seis publicações e remoção média de 70%, tratamento em que os compostos orgânicos são biodegradados e digeridos por meio de uma transformação anaeróbia, resultando na geração de biogás e na sustentação de uma comunidade microbiana ativa.¹¹ Contudo, quando o foco se desloca para a remoção de micropoluentes emergentes, sua eficiência tende a ser variável, pois depende da estrutura química dos compostos. Podemos ver isso em um experimento onde o reator anaeróbio foi ineficiente na remoção do diclofenaco (DCF) e levaram a uma remoção parcial do bezafibrato (BZF).¹² Isso se deve, em grande parte, à ausência de oxigênio molecular, que limita vias metabólicas oxidativas necessárias para a biodegradação de muitos desses compostos.¹³

Figura 3. Eficiência de remoção das diferentes técnicas estudadas no Brasil. Extraído da referência 1



O processo de lodo ativado, presente em três estudos, apresentou uma remoção em torno de 70-90%. Representa um tratamento aeróbio, onde a matéria orgânica é oxidada pelos microrganismos aeróbios e convertida em biomassa.⁷ Este sistema é composto por um tanque onde ocorre a aeração e um decantador secundário onde ocorre a sedimentação. O lodo contido no tanque é formado por fungos, protozoários e bactérias, sendo elas responsáveis pela conversão dos resíduos orgânicos.⁸ Os microrganismos presentes no efluente tendem a crescer e se juntar, dando origem aos flocos biológicos, ou então, lodos ativados. Este lodo é transferido para ser separado do efluente via sedimentação. A biomassa que foi sedimentada é enviada novamente ao tanque de aeração para recircular, e o efluente, agora tratado, é retirado do decantador.⁹ Assim, é uma técnica muito indicada para efluentes com alta taxa de contaminação por matéria orgânica.

As macrófitas são uma tecnologia complementar para as estações de tratamento de esgoto, em que utilizam plantas aquáticas. Experimentos envolvendo macrófitas apresentaram bons resultados na remoção de micropoluentes, como fármacos e parabens, com eficiência média acima de 90%, obtendo bons resultados mesmo na remoção de hormônios. É importante destacar que a eficiência de remoção depende de diversos fatores operacionais, como qualidade do efluente, temperatura, pH, luz solar e condições redox.¹

Com o intuito de obter um sistema mais compacto e com menor consumo de energia, estudaram o desempenho de um sistema híbrido, um reator anaeróbio (UASB) integrado ao sistema de lodos ativados, aproveitando as vantagens de cada processo: o UASB atua na remoção de carga orgânica bruta com baixa demanda energética e produção de biogás, enquanto o lodo ativado realiza a oxidação aeróbia complementar, responsável pela degradação de compostos recalcitrantes, como fármacos e hormônios.^{2,14} Embora eficaz para remover carga orgânica convencional, apresenta desempenho limitado (20–40%) para a remoção de micropoluentes emergentes.

Concluindo, técnicas não biológicas como fotodegradação, osmose reversa, carvão ativado e MBR também aparecem no gráfico, mas com menor ênfase em abordagens sustentáveis ou acessíveis à realidade da maioria das estações brasileiras.

Conclusões

Diante da revisão de literatura realizada e com base nos dados discutidos, observa-se que, ambos os métodos de

tratamento biológico dominam a prática operacional e os estudos no Brasil e apresentaram resultados satisfatórios, porém sua eficiência na remoção de micropoluentes ainda depende de otimização.

As macrófitas obtiveram um maior resultado e uma menor variabilidade, mostrando assim sua eficácia, porém como os outros métodos, depende do tipo e da configuração do sistema. Uma forma de atender os padrões de qualidade exigidos para remoção de micropoluentes seria a integração com tecnologias complementares, como bioadsorventes, as próprias macrófitas, carvão ativado ou processos oxidativos avançados, obtendo-se, assim, uma melhor qualidade do efluente final, garantindo a segurança ambiental no descarte ou reuso.

Portanto, destaca-se a importância de fomentar mais pesquisas que busquem melhorar o desempenho dos tratamentos biológicos tradicionais.

Contribuições por Autor

A resenha sobre o artigo em referência e a inclusão de detalhes obtidos por artigos auxiliares são de Julia Ribeiro Dias.

Conflito de interesse

Não há conflito de interesses.

Agradecimentos

Ao grupo PET-Química/IQ/UnB, à Secretaria de Educação Superior do Ministério da Educação (SeSU/MEC) e ao Decanato de Ensino de Graduação (DEG/UnB) pelo apoio ao Programa de Educação Tutorial pela bolsa concedida. Ao Instituto de Química (IQ/UnB) e à Universidade de Brasília pelo suporte e espaço fornecidos.

Notas e referências

1. P. P. Ribas, E. O. Santos, C. C. Costa and P. L. S. González, *Revista Brasileira do Meio Ambiente*, 2021, **9**, 165–175.
2. D. C. S. Oliveira, P. G. F. Azevedo and L. A. P. Cavalcanti, *Revista Brasileira de Gestão Ambiental e Sustentabilidade*, 2021, **8(18)**, 397–415.
3. B. Halling-Sørensen, S. N. Nielsen, P. Lanzky, F. Ingerslev, H. C. Holten Lützhøft and S. E. Jørgensen, *Chemosphere*, 1998, **36**, 357.
4. S. F. de Aquino, E. M. F. Brandt and C. A. L. Chernicharo, *Eng. Sanit. Ambient.*, 2013, **18(3)**, 187–204.
5. S.-D. Kim and D. S. Aga, *Water Res.*, 2007, **41**, 1013.
6. K. Kümmerer, *Chemosphere*, 2010, **75**, 417.
7. X. Bui, Y. Choi, H. Jo, S. Kim, H. Kim and G. Yoon, *J. Hazard. Mater.*, 2016, **318**, 347.
8. TERRA Ambiental, *Tratamento biológico aeróbio e anaeróbio de efluentes*, 2019.
9. S. Aziz, M. A. Rahman, M. M. Hossain and K. M. Rahman, *Sci. Total Environ.*, 2019, **665**, 248.
10. A. P. Silva, *Eficiência de reatores UASB na remoção de micropoluentes em efluentes domésticos*, Monografia de Graduação, Universidade Federal do Ceará, 2018.
11. M. Salles, *Tratamento de Efluentes – Perspectivas e Tecnologias Sustentáveis*, 1ª ed., EdUFMA, 2019.
12. M. von Sperling, *Princípios do tratamento biológico de águas residuárias*, 4ª ed., Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, UFMG, 2016.
13. M. von Sperling, *Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos*, 4ª ed., Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, UFMG, 2014.
14. M. C. V. Amaral, M. S. Souza and G. L. Tavares, *Eng. Agric.*, 2010, **30**, 109.

Hidrodinâmica em reatores biológicos de leito empacotado para tratamento de efluentes

DOI: 10.5281/zenodo.17012871

Iago Cezario de Souza ^{a*}

This article provides a focused analysis on the hydrodynamic evaluation of packed bed biological reactors, which is crucial for the optimization of wastewater treatment processes. It addresses the importance of hydrodynamics, detailing methodologies such as Residence Time Distribution (RTD) curves to understand fluid flow behavior. The discussion highlights the impact of factors such as hydraulic detention time, recirculation, and aeration on reactor performance, emphasizing the identification and minimization of dead zones and short circuits. The article also suggests future research directions, including the exploration of new packing media and advanced modeling tools to improve reactor efficiency and sustainability.

Este artigo oferece uma análise focada na avaliação hidrodinâmica de reatores biológicos de leito empacotado, crucial para a otimização de processos de tratamento de efluentes. Aborda a importância da hidrodinâmica, detalhando metodologias como as Curvas de Distribuição de Tempo de Residência (DTR) para compreender o comportamento do fluxo de fluidos. A discussão destaca o impacto de fatores como tempo de detenção hidráulica, recirculação e aeração no desempenho do reator, enfatizando a identificação e minimização de zonas mortas e curtos-circuitos. O artigo também sugere futuras direções de pesquisa, incluindo a exploração de novas mídias de empacotamento e ferramentas avançadas de modelagem para aprimorar a eficiência e sustentabilidade dos reatores.

^aUniversidade de Brasília (UnB). Campus Darcy Ribeiro. Instituto de Química (IQ/UnB).

*E-mail: iagocezario@gmail.com

Palavras-chave: Hidrodinâmica; reatores biológicos; leito empacotado; tratamento de efluentes; DTR.

Recebido em 16 de julho de 2025,

Aprovado em 15 de agosto de 2025,

Publicado em 31 de agosto de 2025.

Introdução

O crescente volume de efluentes gerados por atividades urbanas e industriais impõe desafios significativos aos sistemas de tratamento, demandando soluções compactas e eficientes que atendam aos rigorosos padrões de lançamento. Nesse contexto, os reatores biológicos de leito empacotado (*packed-bed biological reactors*) emergem como uma tecnologia promissora, oferecendo um ambiente propício para o crescimento e a imobilização de biomassa ativa, o que otimiza a degradação de poluentes.^{1,2} A eficácia desses reatores, contudo, não se limita apenas à cinética microbiana, estando também profundamente relacionada aos fenômenos físicos que regem o escoamento do fluido em seu interior, ou seja, à sua hidrodinâmica.^{1,3}

A hidrodinâmica de um reator refere-se ao estudo do movimento dos fluidos e da distribuição de seus componentes dentro do sistema. Em reatores de leito empacotado, a presença de um material de suporte para a biomassa pode induzir um escoamento não uniforme, levando à formação de caminhos

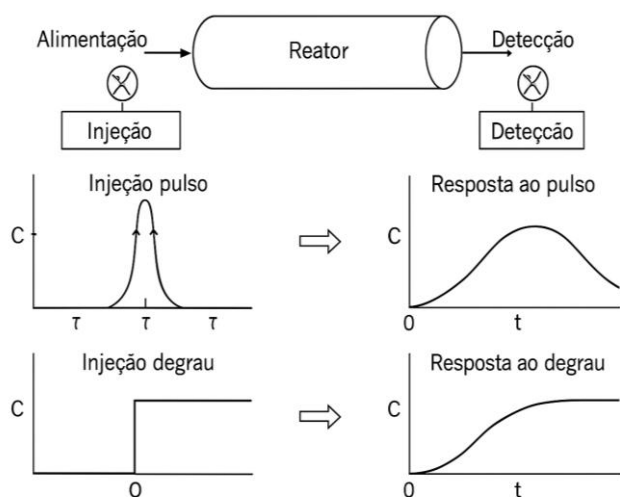
preferenciais, zonas mortas (*dead zones*) e curtos-circuitos (*short-circuits*).¹ Tais anomalias comprometem o contato entre o efluente e a biomassa, reduzindo a eficiência do tratamento e, consequentemente, a qualidade do efluente final. A compreensão e a otimização da hidrodinâmica são, portanto, cruciais para maximizar o desempenho desses sistemas.⁴

Este trabalho busca expandir a discussão sobre a hidrodinâmica em reatores de leito empacotado por meio de uma pesquisa científica. O objetivo é analisar a relevância da hidrodinâmica na operação desses reatores, detalhando as metodologias empregadas para sua avaliação, com ênfase nas Curvas de Distribuição de Tempo de Residência (DTR), e discutindo as implicações dos resultados para a otimização de processos de tratamento de efluentes. O artigo visa não apenas sintetizar o conhecimento existente, mas também oferecer uma perspectiva inovadora sobre a aplicação prática desses conceitos, contribuindo para o avanço da pesquisa e desenvolvimento de tecnologias mais eficientes no saneamento ambiental.

Metodologia

A avaliação hidrodinâmica de reatores é um passo fundamental para compreender o comportamento do fluxo de fluidos e, consequentemente, otimizar o desempenho de sistemas de tratamento. Entre as ferramentas mais eficazes para essa análise, destacam-se as Curvas de Distribuição de Tempo de Residência (DTR), que fornecem informações cruciais sobre a distribuição dos tempos que as partículas de fluido permanecem dentro do reator.⁵ Essas curvas permitem identificar desvios do comportamento ideal, como a presença de zonas mortas, curtos-circuitos ou mistura incompleta, que podem comprometer a eficiência do processo.^{1,5}

Figura 1. Representação da determinação da DTR em um reator tubular, com injeção de pulso e degrau e suas respectivas respostas na saída do sistema. Autoral.



O conceito de Distribuição do Tempo de Residência (DTR) tem como base a caracterização do comportamento hidrodinâmico de reatores por meio da introdução de um traçador, substância inerte de fácil detecção e que não interage quimicamente com o meio reacional na corrente de alimentação. A variação da concentração deste traçador é monitorada na saída do sistema ao longo do tempo, possibilitando a construção de curvas que refletem a distribuição dos tempos de permanência das partículas fluidas no interior do reator. Esse procedimento permite avaliar a existência de fenômenos como zonas mortas, recirculações internas e desvios de idealidade em relação aos modelos teóricos.^{1,5}

Os métodos experimentais convencionais são: a injeção em pulso (*pulse input*) e a injeção em degrau (*step input*). No primeiro, uma pequena quantidade de traçador é

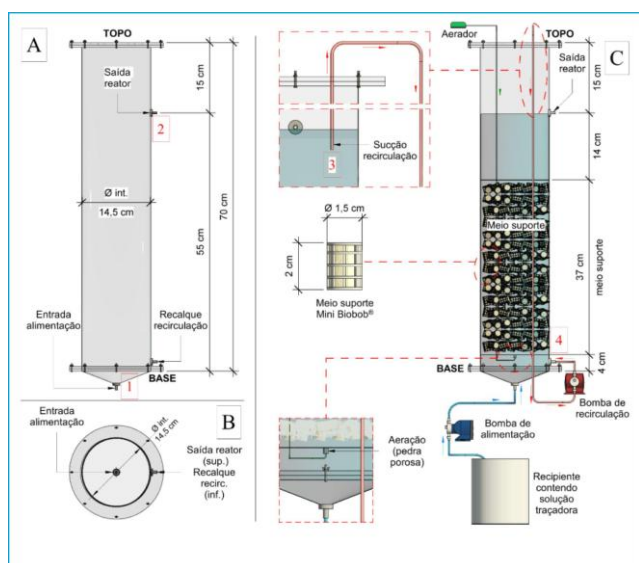
introduzida de forma quase instantânea na entrada do reator, funcionando como um estímulo breve e concentrado. A curva de concentração obtida na saída, denominada “resposta ao impulso”, é normalizada para gerar a função $E(t)$, que representa a fração de fluido que permanece no reator por um tempo t . Já no método de injeção em degrau, a concentração do traçador é alterada abruptamente de zero para um valor constante, sendo a resposta monitorada ao longo do tempo. A curva resultante, chamada resposta ao degrau, permite calcular a função $F(t)$, que representa a fração cumulativa do fluido que deixou o sistema até o tempo t . Ambas as metodologias são fundamentais para a análise do regime de escoamento e para a identificação de desvios em relação ao comportamento ideal de reatores.⁶

No estudo desenvolvido por V. G. Ribicki, A. C. Barana e G. Vuitik, realizado na Universidade Federal do Paraná (UFPR), avaliou-se o comportamento hidrodinâmico de um reator biológico de leito empacotado operado em regime de fluxo ascendente (*upflow*), com volume útil de 10,08 L e preenchido com material suporte do tipo Mini Biobob®.¹ O sistema foi submetido a ensaios de estímulo-resposta por injeção em pulso com adição de traçador conservativo (inerte), a fim de determinar a distribuição do tempo de residência (DTR) sob diferentes condições operacionais. Os experimentos foram conduzidos com tempos de detenção hidráulica (TDHs) de 8, 14 e 20 horas, razões de recirculação de 0, 1 e 2, e sob regimes com e sem aeração. A escolha dessas variáveis permitiu avaliar a influência do TDH, que regula o tempo de contato entre o efluente e a biomassa aderida ao meio suporte, bem como os efeitos da recirculação na promoção da mistura hidráulica e na mitigação de zonas mortas no interior do reator.^{1,7}

A análise das DTRs permite estimar parâmetros hidrodinâmicos de grande importância, como o tempo médio de residência, a variância e o número de tanques em série, os quais fornecem indicativos relevantes sobre o grau de mistura e possíveis desvios do escoamento ideal em reatores. No trabalho conduzido por V. G. Ribicki, A. C. Barana e G. Vuitik, foram realizados ensaios experimentais com o objetivo de avaliar essas características.¹ Os resultados obtidos revelaram tempos médios de residência consistentemente inferiores ao tempo de detenção hidráulica (TDH), o que pode sugerir a ocorrência de trajetórias preferenciais ou passagens rápidas do fluido através do sistema.⁸

Verificaram-se, ainda, valores elevados de variância e baixos valores do número de tanques em série, o que aponta para uma dispersão significativa dos tempos de permanência.

Figura 2. Representação de um reator biológico de leito empacotado: (A) frontal, (B) superior, (C) esquema de operação. Extraído da referência 1



A aplicação rigorosa dessa metodologia é crucial para o diagnóstico preciso do comportamento hidrodinâmico de reatores de leito empacotado. Ao identificar as condições operacionais que promovem um fluxo mais próximo do ideal, é possível otimizar o projeto e a operação desses sistemas, maximizando a eficiência na remoção de poluentes e garantindo a conformidade com os padrões de descarte de efluentes.⁹ A compreensão detalhada da metodologia empregada nos estudos permite não apenas replicar os experimentos, mas também adaptar e inovar em futuras pesquisas, explorando novas configurações e materiais de leito para aprimorar ainda mais o desempenho hidrodinâmico.

Resultados e discussão

Os resultados obtidos na avaliação hidrodinâmica de reatores biológicos de leito empacotado são fundamentais para a compreensão e otimização de seu desempenho no tratamento de efluentes. A análise das Curvas de Distribuição de Tempo de Residência (DTR) permite inferir o comportamento do fluxo dentro do reator, revelando a extensão da mistura, a presença de zonas mortas e a ocorrência de curtos-circuitos hidráulicos.¹⁰ Esses fatores, por sua vez, impactam diretamente a eficiência de remoção de poluentes e a estabilidade do processo.

Impacto do Tempo de Detenção Hidráulica (TDH) e Recirculação

Pesquisas experimentais têm demonstrado que variações nos Tempos de Detenção Hidráulica (TDHs) e nas razões de recirculação influenciam diretamente a hidrodinâmica de reatores de leito empacotado aplicados ao tratamento de esgoto sanitário.^{1,11} Observou-se que, na etapa não aerada, a redução do TDH pode favorecer a mistura do fluido, intensificando o contato entre o efluente e a biomassa imobilizada. Essa condição tende a otimizar os processos de transferência de massa, promovendo maior eficiência na degradação dos poluentes.

No entanto, as respostas também evidenciaram que, durante a operação aerada, a influência do TDH na mistura nem sempre é observada. Além disso, a variação das razões de recirculação pode não ter um impacto significativo na mistura em todas as operações, nem na espessura da camada limite ou na transferência de massa. Este achado é particularmente relevante, pois a recirculação é frequentemente empregada com o objetivo de melhorar a mistura e a transferência de massa em reatores de leito fixo.¹¹ Assim, os resultados da pesquisa sugerem que, para certos tipos de reatores e condições testadas, o aumento da recirculação além de um certo ponto pode não trazer benefícios hidrodinâmicos adicionais. Isso tem implicações importantes para a otimização energética e operacional, indicando que investimentos em recirculação excessiva podem não se traduzir em ganhos proporcionais de desempenho hidrodinâmico.

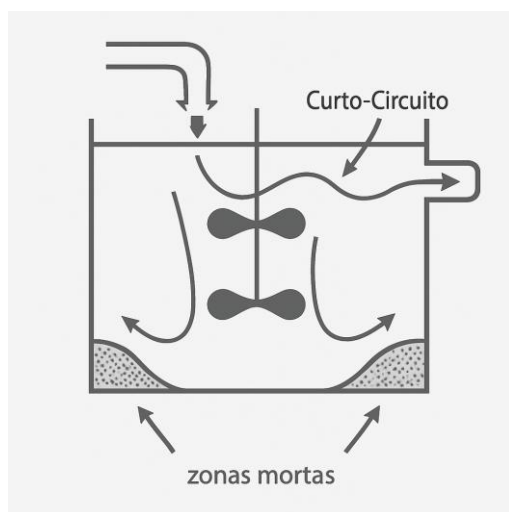
Identificação e Minimização de Volumes Mortos e Curtos-Circuitos

Estudos utilizando as Curvas de Distribuição de Tempo de Residência (DTR) têm sido eficazes na quantificação desses volumes mortos e na identificação de curtos-circuitos. Por exemplo, a discrepância entre o Tempo de Detenção Hidráulica (TDH) médio experimental e o TDH teórico estipulado é um indicativo claro de inconsistências no escoamento, sugerindo que parte do fluido pode estar passando pelo reator mais rapidamente do que o esperado, ou que há regiões do reator que não estão sendo efetivamente utilizadas para o tratamento.¹² A análise detalhada das DTRs permite não apenas diagnosticar esses problemas, mas também orientar modificações no “*design*” do reator ou nas estratégias operacionais para mitigar seus efeitos negativos.

Um dos achados mais relevantes em diversas investigações é a presença de volumes mortos significativos,

com médias que variam conforme as condições operacionais. Essas zonas mortas são regiões com circulação inadequada, resultando em tempos de residência excessivos ou até estagnação do efluente.¹³ Outro fenômeno indesejado é o curto-circuito, no qual parte do fluido escoar rapidamente do ponto de entrada ao de saída sem tempo suficiente de reação, comprometendo o desempenho do reator. Ambos os efeitos reduzem o volume útil e a eficiência do sistema, favorecendo a formação de subprodutos ou microrganismos indesejados. A otimização do *design* e das condições operacionais é essencial para mitigar essas ineficiências.¹²

Figura 3. Representação de um reator com fluxo não ideal, destacando zonas mortas e curto-circuito. Extraído da referência 13.



Hidrodinâmica e Otimização do Tratamento de Efluentes

A principal implicação hidrodinâmica para a otimização reside na mitigação de volumes mortos e curtos-circuitos. A presença dessas anomalias de fluxo, diagnosticadas por meio das Curvas de Distribuição de Tempo de Residência (DTR), compromete significativamente o volume útil do reator e, conseqüentemente, a capacidade de tratamento. A discrepância entre o Tempo de Detenção Hidráulica (TDH) experimental e o teórico, por exemplo, é um indicador inequívoco de escoamento não ideal, resultando em contato insuficiente entre o efluente e a biomassa ativa. A otimização do *design* do reator e das estratégias operacionais, visando a eliminação ou redução dessas regiões de fluxo deficiente, é crucial para assegurar que a totalidade do volume do reator contribua efetivamente para a degradação dos poluentes, elevando a qualidade do efluente final.¹⁴

Adicionalmente, a hidrodinâmica influencia diretamente o aprimoramento da mistura e do contato efluente-biomassa. Um fluxo hidrodinamicamente otimizado garante uma distribuição uniforme do efluente, minimizando a formação de caminhos preferenciais e maximizando a interação entre os poluentes e os microrganismos imobilizados. Estudos indicam que a manipulação de parâmetros operacionais, como a redução do TDH em condições específicas, pode intensificar a mistura do fluido, promovendo uma degradação mais eficiente dos contaminantes. Tal constatação reforça que a compreensão aprofundada da hidrodinâmica permite ajustes operacionais que resultam em ganhos concretos na performance do tratamento.¹⁵

Por fim, a análise hidrodinâmica contribui para a eficiência energética e a sustentabilidade operacional. A identificação de que a recirculação excessiva pode não conferir benefícios hidrodinâmicos adicionais, oferece uma diretriz valiosa para evitar o consumo desnecessário de energia. A otimização do processo, portanto, não se restringe apenas à maximização da remoção de poluentes, mas também à minimização dos custos operacionais e do impacto ambiental.

Conclusões

A avaliação hidrodinâmica de reatores biológicos de leito empacotado é um componente indispensável para a otimização de seu desempenho no tratamento de efluentes. Conforme evidenciado pela revisão da literatura, a compreensão do comportamento do fluxo de fluidos dentro desses sistemas é tão crítica quanto a cinética microbiana para a eficiência global do processo.

Os estudos baseados nas Curvas de Distribuição de Tempo de Residência (DTR) são ferramentas poderosas para diagnosticar anomalias hidrodinâmicas, como volumes mortos e curtos-circuitos, que podem comprometer severamente a capacidade de tratamento do reator. A presença de volumes mortos significativos ressalta a necessidade de aprimoramentos no *design* e na operação para garantir que todo o volume útil do reator seja efetivamente utilizado para a degradação de poluentes.

Em última análise, a otimização hidrodinâmica de reatores biológicos de leito empacotado é fundamental para o desenvolvimento de tecnologias de tratamento de efluentes mais eficientes, compactas e sustentáveis. A inovação nesse campo reside não apenas na criação de novos materiais de suporte ou microrganismos, mas também na compreensão aprofundada e no controle dos fenômenos físicos que governam o transporte de massa e a interação entre o efluente

e a biomassa. Futuras pesquisas devem focar na exploração de novas configurações de reatores e na aplicação de ferramentas avançadas de modelagem para prever e otimizar o comportamento hidrodinâmico, pavimentando o caminho para soluções mais robustas e economicamente viáveis no saneamento ambiental.

Contribuições por Autor

A resenha sobre o artigo em referência e a inclusão de algumas observações são de Iago Cezario de Souza.

Conflito de interesse

Não há conflito de interesses.

Agradecimentos

Ao grupo PET-Química/IQ/UnB, à Secretaria de Educação Superior do Ministério da Educação (SeSU/MEC) e ao Decanato de Ensino de Graduação (DEG/UnB) pelo apoio ao Programa de Educação Tutorial pela oportunidade concedida. Ao Instituto de Química (IQ/UnB) e à Universidade de Brasília pelo suporte e espaço fornecidos.

Notas e Referências

1. V. G. Ribicki, A. C. Barana and G. Vuitik, Avaliação hidrodinâmica de um reator biológico de leito empacotado, *Engenharia Sanitária Ambiental*, 2024, **29**, 1-7.
2. M. Dezotti, G. L. S. Jr and J. P. Bassin, *Processos Biológicos Avançados: Para Tratamento de Efluentes e Técnicas de Biologia Molecular Para o Estudo da Diversidade Microbiana*, Editora Interciência, 1st edn., 2011.
3. H. S. Fogler, *Elements of Chemical Reaction Engineering*, Pearson, Boston Columbus Indianapolis, 5th edn., 2016.
4. Metcalf & Eddy, *Wastewater Engineering: Treatment and Resource Recovery*, McGraw-Hill, New York, 5th edn., 2014.
5. G. Tchobanoglous, F. L. Burton and H. D. Stensel, *Wastewater Engineering: Treatment and Reuse*, McGraw-Hill, Boston, Mass., 4th edn., 2003.
6. N. K. Shamas, *Biological Treatment Processes: Volume 8*, Springer, New York, 1st edn., 2009.
7. E. M. A. Santos, G. M. M. S. Sampaio, R. C. Leitão, A. M. Facó, E. A. Menezes and S. T. Santaella, Influência do tempo de detenção hidráulica em um sistema UASB seguido de um reator biológico com fungos para tratar efluentes de indústria de castanha de caju, *Engenharia Sanitária Ambiental*, 2006, **11**, 39-45.
8. O. LEVENSPIEL, *CHEMICAL REACTION ENGINEERING*, WILEY EASTERN PRIVATE LIMITED, NEW DELHI, 1st edn., 1962.
9. R. A. F. Gatti, *Influência da variação do TDH e da taxa de recirculação no comportamento de reatores anaeróbio e aeróbio de leito fixo seguidos de filtro percolador na remoção de nitrogênio e fósforo*, Dissertação de Mestrado, Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), Campo Mourão, 2017.
10. P. A. Arpini, G. V. Tavares e A. M. Segadães, *Determinação da distribuição do tempo de residência em processos químicos através do processamento digital de imagens*, COBEQ-IC Proceedings, 2011, **13**, 123-130.
11. I. N. Henrique, J. T. Sousa, A. L. F. Souto, V. D. Leite e W. S. Lopes, *Ciência & Engenharia*, 2014, **23**, 103-113.
12. G. L. Foutch and A. H. Johannes, in *Encyclopedia of Physical Science and Technology*, ed. R. A. Meyers, Academic Press, New York, 3rd edn., 2003.
13. M. M. Costa, T. de Assis, M. O. Marques e R. A. de Vasconcelos, *Determinação da conversão não ideal de um reator CSTR em diferentes agitações usando o modelo de desvio e volume morto*, Anais do XXI Encontro Nacional de Modelagem Computacional e IX Encontro de Ciência e Tecnologia de Materiais, seção Aplicações em Engenharia Química, Búzios, RJ, Brasil, 8-11 de outubro de 2018, 2-8.
14. M. Von Sperling, M. E. Verbyla e S. C. Oliveira, *Princípios do Tratamento Biológico de Esgotos*, UFMG, Belo Horizonte, 1st edn., 2020.

15. O. de Textos, Princípios básicos do tratamento de esgotos, Vol. 2, 2st edn. 2016. <https://www.ofitexto.com.br/principios-basicos-do-tratamento--de-esgotos/p>, (accessed 31 July 2025).

Inalantes no Brasil: Toxicidade, popularidade e a urgência por políticas eficazes

DOI: 10.5281/zenodo.17014811

Lucas Matheus de Araújo^{a*}

The abuse of inhalant substances represents a serious public health problem in Brazil, especially among young people in situations of social vulnerability. Although it is not a recent phenomenon, its intensification in recent decades has not been accompanied by effective public policies. This study, based on a systematic bibliographic review in databases such as PubMed, SciELO and PubChem, analyzed the main inhalant compounds such as nitrates, methylene chloride, trichloroethylene, carbon tetrachloride and toluene and their physiological effects. The results demonstrate the high toxic potential of these substances, with acute and chronic impacts on the central nervous system, cardiovascular system and kidney. The absence of specific and integrated public policies, combined with the scarce supply of preventive and educational actions, contributes to the trivialization of the use of these compounds. The issue remains neglected, which reinforces its popularization among young people, where it already ranks as the third most consumed drug, making a response urgent.

O uso abusivo de substâncias inalantes representa um grave problema de saúde pública no Brasil, especialmente entre jovens em situação de vulnerabilidade social. Apesar de não ser um fenômeno recente, sua intensificação nas últimas décadas não foi acompanhada por políticas públicas eficazes. Este estudo, baseado em revisão bibliográfica sistemática em bases como PubMed, SciELO e PubChem, analisou os principais compostos inalantes como nitratos, cloro de metileno, tricloroetileno, tetracloreto de carbono e tolueno e seus efeitos fisiológicos. Os resultados evidenciam o alto potencial tóxico dessas substâncias, com impactos agudos e crônicos no sistema nervoso central, cardiovascular e renal. A ausência de políticas públicas específicas e integradas, somada à escassa oferta de ações preventivas e educativas, contribui para a banalização do uso desses compostos. O tema permanece negligenciado, o que reforça sua popularização entre os jovens, onde já figura como a terceira droga mais consumida, tornando urgente uma resposta.

^aUniversidade de Brasília (UnB). Campus Darcy Ribeiro. Instituto de Química (IQ/UnB).

*E-mail: lucasmaviturino@gmail.com

Palavras-chave: Abuso de inalantes; toxicologia; políticas públicas; neurotoxicidade; saúde de jovens.

Recebido em 09 de julho de 2025,
Aprovado em 15 de agosto de 2025,
Publicado em 31 de agosto de 2025.

Introdução

O uso de substâncias inalantes acompanha a humanidade desde tempos antigos. Registros históricos indicam que civilizações como os egípcios e os povos indígenas da América já utilizavam compostos voláteis de origem natural, como resinas e plantas, em rituais religiosos e medicinais. No entanto, o uso recreativo e abusivo de inalantes, como o conhecemos hoje, começou a ganhar força a partir do século XIX, com a descoberta e a popularização de compostos químicos industrializados.¹

No final do século XIX e início do século XX, substâncias como o éter, o clorofórmio e o óxido nitroso ("gás do riso") passaram a ser utilizados não apenas em procedimentos médicos, mas também de forma recreativa, especialmente entre jovens em festas e reuniões sociais. Durante o século XX, com o avanço da industrialização, uma grande variedade de produtos contendo solventes voláteis como colas, tintas, removedores e aerossóis passaram a ser

facilmente acessíveis, favorecendo o uso inadequado dessas substâncias.¹

No Brasil, o uso de inalantes começou a se tornar um problema de saúde pública especialmente a partir da década de 1980, quando cresceu entre crianças e adolescentes em situação de vulnerabilidade social. A cola de sapateiro, composta principalmente por solventes como o tolueno, tornou-se símbolo desse fenômeno. Por seu baixo custo, fácil acesso e efeito psicoativo imediato, os inalantes passaram a ser amplamente utilizados por jovens em situação de rua e em comunidades com pouca estrutura social.²

O acesso facilitado, o preço baixo e os efeitos psicoativos rápidos fazem desses produtos uma escolha frequente também em festas e encontros sociais. Compostos como tolueno, éter e clorofórmio são inalados para induzir euforia, relaxamento e, em alguns casos, alucinações. Contudo, a aparente "segurança" dessas substâncias oculta uma verdade preocupante: os danos que causam ao sistema nervoso central

e a outros órgãos podem ser profundos e permanentes. A exposição prolongada a esses inalantes pode levar a uma neurotoxicidade severa, comprometendo significativamente as funções cognitivas e motoras dos usuários.³

Diante desse panorama, este artigo tem como objetivo realizar uma análise crítica sobre a falta de políticas públicas que informem a população dos perigos dos inalantes. Além disso, é apresentado um panorama geral dos principais compostos e suas propriedades físico-químicas, assim como seus efeitos nos sistemas neurológico, respiratório e cardiovascular. Serão apresentados exemplos da utilização dessas substâncias por jovens, como retratado em redes sociais recentemente, para discutir os riscos desse comportamento e porque políticas públicas são necessárias.

Metodologia

A presente pesquisa é qualitativa e faz um levantamento bibliográfico do tema em questão: o abuso de substâncias inalantes no Brasil. A literatura utilizada como base para o desenvolvimento desta revisão foi coletada em bases de dados tais como PubMed, SciELO, PubChem. Os termos utilizados nesse levantamento incluíram: Abuso de substâncias, compostos orgânicos voláteis e inalantes. Foram encontrados sete artigos publicados. Dentre estes, foram selecionados apenas os artigos que analisavam os seguintes compostos: nitrato, cloreto de metileno, tricloroetileno, tetracloreto de carbono e tolueno.

Além disso, foram consultados livros sobre toxicologia e química, como o Dependência Química: prevenção, tratamento e políticas públicas dos autores Alessandra Diehl, Daniel Cruz e Ronaldo Laranjeira. A partir disso, os resultados desses estudos foram analisados e as principais informações organizadas, as quais serão apresentadas a seguir. Após essa seção, serão discutidas as políticas públicas relacionadas ao uso desses inalantes e a necessidade de que maior atenção seja dada a isso pelos legisladores.

Resultados e discussão

Principais inalantes e seus efeitos

Os inalantes são quaisquer substâncias, gasosas, líquidas, aerossóis ou até sólidas, administradas como gases ou vapores, gerando um efeito intoxicante. São rapidamente absorvidos pelo pulmão por serem voláteis e lipofílicos.

Possuem toxicidade aguda e crônica em diversos órgãos e sistemas e geram dependência.¹⁰

Além disso, o risco associado ao uso de inalantes é falsamente percebido como baixo, de tal modo que eles são uma das primeiras drogas de abuso usadas e podem gerar consequências desastrosas como a morte.¹⁰

O início do efeito das substâncias utilizadas como inalantes é rápido devido à captação acelerada pelos pulmões e às suas características lipofílicas, que permitem fácil deposição nos neurônios.⁹

Diversas classes químicas de substâncias são incluídas na denominação de inalantes, dentre as quais podem-se citar os nitritos, óxido nitroso e compostos orgânicos voláteis. A grande maioria dos inalantes possui hidrocarbonetos, que são classificados em alifáticos (butano, propano, componentes do querosene, da gasolina e do óleo mineral) e aromáticos (benzeno, tolueno, xileno e naftaleno). Os compostos orgânicos voláteis também podem ser halogenados, como é o caso dos fréons e de hidrocarbonetos clorados. Muitos produtos utilizados como inalantes possuem mais de um componente tóxico, como é o caso da gasolina que, além de ser composta por hidrocarbonetos, também contém chumbo.⁹

Nitratos: Popularmente conhecidos como “popper” ou incenso líquido, constituem uma substância que emergiu em ambientes de sex-shops. Seus vapores produzem uma agitação que causa risos imotivados, aumento da frequência cardíaca, euforia, relaxamento muscular e sedação, efeitos que aparecem poucos segundos depois da inalação e duram apenas 30 a 40 segundos. Não possuem TLV (*Threshold Limit Value*) e TWA (*Time-Weighted Average*) ocupacional estabelecido. Além disso, somam-se tonturas, desorientação e ansiedade. Ocorre também um aumento da suscetibilidade a convulsões. Devido a mudanças na ligação e na função de receptores de dopamina, a função cognitiva diminui.¹⁴

Cloreto de metileno é da família dos hidrocarbonetos halogenados. É um líquido límpido, com odor característico, que produz vapor irritante, muito utilizado como agente de processo e solvente para produção de vernizes especiais e lacas. Rapidamente absorvido, é metabolizado em parte a monóxido de carbono, o que aumenta os níveis de carboxiemoglobina (COHb) no sangue, o TLV e TWA é de 50 ppm (174 mg/m³), tem uma meia vida biológica de 2-3 horas, o seu biomarcador é o Carboxiemoglobina (COHb) no sangue. É solvente e propulsor em aerossol e usado na indústria

plástica. O produto pode levar a morte, se inalado em grande quantidade.¹⁴

Tricloroetileno é um solvente industrial halogenado, volátil à temperatura ambiente, amplamente utilizado em processos industriais e laboratoriais. Rapidamente absorvido pelas membranas alveolocapilares, interage com as membranas neuronais devido à sua natureza lipofílica, causando depressão imediata do sistema nervoso central. Sua lipofilicidade favorece acúmulo em tecidos gordurosos, com eliminação lenta (meia vida biológica de 2-6 horas). É metabolizado em ácido tricloroacético, excretado pela urina, seu TLV-TWA é 10 ppm (54 mg/m³), seu biomarcador é o ácido tricloroacético urinário. O uso repetido pode levar ao acúmulo da substância no cérebro e nos tecidos gordurosos e musculares, com eliminação lenta do organismo, variando de uma a seis horas. De odor adocicado e miscível em diversos solventes, tem aplicação como anestésico, desengordurante e descafeinante.¹⁰

O tolueno presente em colas e solventes, é rapidamente absorvido, distribuindo-se para os tecidos lipídicos. Possui uma meia vida biológica de 3-5 horas e é metabolizado, principalmente, em ácido hipúrico, excretado pela urina e utilizado como biomarcador de exposição. Seu TLV-TWA é de 20 ppm (75 mg/m³). Principais efeitos desse composto é a neurotoxicidade (déficits cognitivos e motores), hepatotoxicidade e nefrotoxicidade.

Tetracloroeto de carbono é um antigo solvente industrial, atualmente de uso restrito. Extremamente hepatotóxico e nefrotóxico devido à formação de metabólitos reativos que causam necrose tubular e lesão hepática. Seu TLV-TWA é de 5 ppm (31 mg/m³). Não há um biomarcador biológico específico amplamente utilizado. Os efeitos principais é a insuficiência hepática, nefropatia toxica e risco de câncer.

Os inalantes continuam sendo muito utilizados pelos jovens atualmente, o que coloca o Brasil na quarta posição com relação ao uso de inalantes na vida (ficando atrás somente da Irlanda, França e Alemanha). Estudantes do ensino fundamental e médio do sistema privado e público brasileiro relataram o uso de inalantes pelo menos uma vez durante a vida, sendo esta a droga mais consumida no país após o álcool e o tabaco.⁴

Os efeitos cardiovasculares dos inalantes são igualmente preocupantes, sendo a indução de arritmias cardíacas uma das complicações mais graves, que pode evoluir para fibrilação ventricular e até mesmo morte súbita. A

toxicidade cardíaca dos inalantes é atribuída à sensibilização do miocárdio às catecolaminas, provocando uma hiperatividade simpática exacerbada. Além das arritmias, os inalantes podem causar hipertensão arterial e miocardiopatia dilatada, na qual o músculo cardíaco perde sua capacidade de bombear o sangue de forma eficiente. O uso prolongado pode resultar em aterosclerose precoce, aumentando o risco de infarto do miocárdio, especialmente quando associado ao consumo de álcool ou outras substâncias estimulantes. O manejo dessas complicações cardíacas requer uma abordagem integrada, incluindo o controle das arritmias, suporte hemodinâmico e, em casos graves, a possibilidade de transplante cardíaco.²

O sistema nervoso central (SNC) é particularmente sensível aos efeitos dos inalantes. A depressão do SNC, que se manifesta por sedação, euforia, ataxia e, em doses mais altas, coma é o efeito agudo mais comum. A exposição prolongada pode levar a danos permanentes no cérebro, como leucoencefalopatia tóxica e demência, causados pela ação direta dos solventes na mielina, prejudicando a condução dos impulsos nervosos. Além disso, os inalantes podem desencadear alterações comportamentais e psiquiátricas, incluindo depressão, ansiedade e psicose, bem como déficits cognitivos significativos, como dificuldades de memória, concentração e função executiva. Em adolescentes, cujos cérebros ainda estão em desenvolvimento, esses efeitos podem comprometer o desempenho acadêmico e social, com consequências devastadoras a longo prazo.²

Os efeitos dos inalantes nos rins, embora inicialmente menos perceptíveis, podem se tornar graves com o uso prolongado. Substâncias como tetracloroeto de carbono e tolueno têm a capacidade de causar necrose tubular aguda, comprometendo a função renal de filtrar os resíduos do sangue. A nefropatia tóxica resultante pode progredir para insuficiência renal crônica, uma condição potencialmente letal que podem necessitar de diálise ou até transplante renal. O principal mecanismo envolvido na toxicidade renal é a biotransformação dos solventes em metabólitos nocivos, que são excretados pelos rins, causando danos oxidativos. Sinais iniciais como edema, hipertensão e oligúria muitas vezes passam despercebidos até que o dano seja irreversível, ressaltando a importância de um monitoramento constante da função renal em usuários crônicos de inalantes.²

De maneira geral, os inalantes são substâncias lipossolúveis e, por esta razão, sofrem rápida absorção nos pulmões e têm a capacidade de atravessar a barreira

hematoencefálica com facilidade, atuando, portanto, com amplitude, no sistema nervoso central que é depositado nos neurônios.

Tabela 1. Retirado da referência 8 e adaptado pelo autor.

Produto Comum	Principais Compostos Voláteis	Afeta
Lança-Perfume	Cloreto de etila	SNC (depressão), sistema respiratório, coração (arritmias)
Colas (PVC, sapateiro etc.)	Acetona, tolueno, xileno	SNC, fígado, rins
Desengraxantes / Limpeza a seco	Tricloroetileno, tetracloroetileno, diclorometano	SNC, fígado, coração
Tintas e Diluentes	Acetona, tolueno, diclorometano, acetato de etila, xileno	SNC, sistema respiratório, fígado
Removedores de Esmalte	Acetona, acetato de etila, tolueno, xileno	SNC, fígado
Sprays (desodorantes, cabelo)	Éter dimetílico, butano, propano, isobutano	SNC, pulmões (asfixia química), risco cardíaco
Benzina	Hidrocarbonetos alifáticos (C ₅ –C ₁₂)	SNC, fígado, sistema respiratório
Agentes Anestésicos	Óxido nitroso, halotano, isoflurano, cloreto de etila, éter etílico	SNC, sistema respiratório, coração
Thinner	Mistura de álcoois, cetonas, acetatos, tolueno, xileno	SNC, fígado, rins, sistema respiratório

O SNC significa sistema nervoso central tem efeitos como euforia, confusão, perda de consciência, o risco cardíaco pode causar arritmias fatais, o fígado e rins é afetado pela metabolização tóxica crônica e o sistema respiratório causa irritação e risco de hipóxia química

Uso de inalantes: os riscos à população e a escassez de políticas públicas

O uso abusivo de inalantes por jovens no Brasil constitui um grave problema de saúde pública, frequentemente negligenciado pelas políticas públicas atuais. A resposta governamental ainda é incipiente e fragmentada, o que revela a ausência de uma estratégia coordenada e sustentável para o enfrentamento da questão. O Sistema Único de Saúde (SUS), embora seja o principal responsável pelo cuidado aos usuários de substâncias psicoativas, não contempla ações específicas voltadas aos inalantes, o que contribui para a invisibilidade desse grupo nas diretrizes nacionais sobre drogas. Iniciativas pontuais em níveis municipal e estadual demonstram esforço, mas carecem de continuidade, financiamento e engajamento comunitário.^{11,12,13}

Adicionalmente, a Política Nacional sobre Drogas (PNAD), embora proponha diretrizes gerais, não aborda de forma específica os inalantes, o que dificulta a formulação de intervenções assertivas. A falta de dados epidemiológicos atualizados, a carência de profissionais capacitados e a ausência de campanhas de conscientização permanentes reforçam o ciclo de exclusão e estigma enfrentado pelos usuários. Nesse contexto, torna-se urgente o desenvolvimento de políticas públicas integradas, multidisciplinares e territorializadas, que envolvam os setores da saúde, educação e assistência social. É fundamental que tais políticas sejam acompanhadas por estratégias de sensibilização social, visando à redução do estigma e à promoção da empatia, a fim de garantir o acesso ao tratamento, à reabilitação e à proteção integral da juventude exposta ao uso de inalantes.^{11,12,13}

Conclusões

O uso de inalantes representa um grave problema de saúde pública, frequentemente subestimado pela população, especialmente entre os jovens. A ampla disponibilidade, o baixo custo e a falsa percepção de segurança favorecem o uso precoce dessas substâncias, muitas vezes sem a devida consciência dos riscos envolvidos. Esses compostos, pertencentes a diversas classes químicas, apresentam elevado potencial tóxico, tanto agudo quanto crônico, afetando múltiplos órgãos e sistemas, com destaque para o sistema

nervoso central e o sistema cardiovascular. Além dos efeitos imediatos, como euforia, desorientação e convulsões, os inalantes podem causar consequências irreversíveis, incluindo dependência química, comprometimento cognitivo, arritmias cardíacas e até mesmo a morte.

Diante desse cenário, torna-se essencial o investimento em estratégias de prevenção, educação e políticas públicas voltadas ao controle do uso dessas substâncias, bem como na oferta de atendimento adequado às vítimas da exposição, promovendo maior conscientização sobre os perigos silenciosos dos inalantes. A negligência em relação ao uso dessas substâncias no Brasil evidencia uma lacuna crítica nas políticas públicas de saúde e de drogas. Considerando o aumento do consumo entre jovens, é urgente o desenvolvimento de ações integradas, sustentáveis e específicas, que articulem prevenção, tratamento e reinserção social. Somente por meio de esforços coordenados entre governo, sociedade civil e profissionais capacitados será possível enfrentar, de forma eficaz, esse problema ainda invisibilizado, garantindo proteção e cuidado aos usuários.

Contribuições por Autor

A resenha sobre o artigo em referência e a inclusão de algumas observações são de Lucas Matheus de Araújo Alves Viturino.

Conflito de interesse

Não há conflito de interesses.

Agradecimentos

Ao grupo PET-Química/IQ/UnB/MEC, à Secretaria de Educação Superior do Ministério da Educação (SeSU/MEC) e ao Decanato de Ensino de Graduação. Ao Instituto de Química (IQ/UnB) e à Universidade de Brasília pelo suporte e espaço fornecidos.

Notas e referências

1. T. L. Kurtzman, K. N. Otsuka and R. A. Wahl, *J. Adolesc. Health*, 2001, **28**, 170–180.
2. Observatório de la Economía Latino-Americana, *Intoxicação por inalantes: revisão dos efeitos tóxicos e estratégias de manejo clínico baseadas em evidências*, 2022, **22**(10).

3. A. Diehl, D. C. Cordeiro, L. R. C. Ratto, A. A. M. Ramos, A. C. P. R. Marques, M. Ribeiro and M. R. O. Laranja, *Projeto Diretrizes: Abuso e Dependência de Inalantes*, Associação Brasileira de Psiquiatria, São Paulo.
4. G. Lemes, J. M. dos Santos and M. de M. Pereira, *Rev. Saúde Soc.*, 2020, **24**, 3–9.
5. A. V. Zanuncio, L. T. Lelis and O. G. de Oliveira Júnior, *Rev. Crim. Med. Legal*, **2022**.
6. A. Diehl, D. C. Cordeiro, L. R. C. Ratto, A. A. M. Ramos, A. C. P. R. Marques, M. Ribeiro and M. R. O. Laranja, *Projeto Diretrizes: Abuso e Dependência de Inalantes*, Associação Brasileira de Psiquiatria, São Paulo.
7. H. Malloul, M. Bennis, S. Bonzano, G. Gambarotta, I. Perroteau, S. De Marchis and S. Ba-M'hamed, *Front. Neurosci.*, 2018, **12**, 35.
8. E. M. M. Hernandez, R. M. R. Rodrigues and T. M. Torres (eds.), *Manual de Toxicologia Clínica: orientações para assistência e vigilância das intoxicações agudas*, Secretaria Municipal da Saúde, São Paulo, **2017**.
9. A. R. de Souza, H. Panizza and J. G. Magalhães, *Cad. Pós-Grad. Distúrb. Desenvolv.*, 2021, **21**, 3–11.
10. G. L. Zumiani, J. M. dos Santos and M. M. Pereira, *Saúde Ética Just.*, 2019, **24**, 3–9.
11. M. Teixeira dos Santos Neto, *Evaluation of characteristics of the programs to prevent alcohol and other drugs implemented in Brazilian schools*, M.Sc. thesis, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2016.
12. P. Monteiro Martins, *O assistente social no campo da saúde: uma análise das publicações de serviço social sobre a drogadição*, M.Sc. thesis, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2015.
13. K. Lazzarotto de Souza, *Avaliação do conhecimento de profissionais da atenção básica sobre crack, álcool e outras drogas*, M.Sc. thesis, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2013.

14. A. Diehl, D. C. Cordeiro, R. Laranjeira *et al.*, *Dependência química: prevenção, tratamento e políticas públicas*, Artmed, São Paulo, 2018.

Química de Coordenação no Tratamento ao Câncer: Evolução e Perspectivas Terapêuticas

DOI: 10.5281/zenodo.17013986

Atos de Jesus Silva ^{a*}

The search for compounds that act as anticancer agents has been of great interest in the scientific community since the discovery of cisplatin in the 1960s. However, side effects resulting from the toxicity of platinum compounds in healthy cells, combined with the development of resistance mechanisms, have driven studies of new drugs based on other metals. In view of this, coordination chemistry stands out by promoting studies of metallodrugs based on metals essential to the body, to reduce toxicity, and also organic compounds with known pharmacological properties, acting as ligands, in order to evaluate their potential effects in cancer treatment.

A busca por compostos que atuam como agentes anticâncer tem sido de grande interesse para a comunidade científica desde o descobrimento da cisplatina na década de 1960. Contudo, efeitos colaterais decorrentes da toxicidade dos compostos de platina em células saudáveis somados ao desenvolvimento de mecanismos de resistência, impulsionaram estudos de novos fármacos com base em outros metais. Diante disso, a química de coordenação se destaca ao promover estudos de metalofármacos com base em metais essenciais ao organismo, para reduzir toxicidade, e também compostos orgânicos com propriedades farmacológicas conhecidas, atuando como ligantes, a fim de avaliar seus potenciais efeitos no tratamento do câncer.

^aUniversidade de Brasília (UnB). Campus Darcy Ribeiro. Instituto de Química (IQ/UnB).

*E-mail: attosjsilva@gmail.com

Palavras-chave: Cisplatina; quimioterápicos; agentes anticâncer; complexos de coordenação.

Recebido em 08 de julho de 2025,
Aprovado em 15 de agosto de 2025,
Publicado em 31 de agosto de 2025.

Introdução

De acordo com a Global Cancer Observatory, o câncer é um dos grandes problemas de saúde pública, social e econômico em todo o mundo.¹ Por definição, é o crescimento descontrolado de células anormais no corpo, e se desenvolve quando o mecanismo de defesa normal do corpo para de funcionar. Como as células antigas não morrem, são formadas massas de tecido, conhecidas como tumores.² Uma das abordagens mais eficazes no tratamento do câncer é a quimioterapia, onde um ou mais agentes quimioterápicos atuam no organismo, causando uma alteração no DNA das células neoplásicas e, posteriormente, apoptose.

O câncer não possui uma causa única, podendo ser causado por fontes externas, que estão presentes no ambiente, nas condições de trabalho e em substâncias que possam ser ingeridas, como alimentos ou medicamentos, ou internas, como alterações hormonais, condições imunológicas ou mutações genéticas. A interação desses fatores altera a estrutura genética das células, originando a doença.³ De acordo com o *Global Cancer Observatory*, o Brasil registrou um total de 627.193 novos casos de câncer e 278.835 mortes decorrentes da doença em 2022.⁴

A cisplatina, um composto à base de platina, foi uma das primeiras e mais potentes drogas quimioterápicas à base de metal, e é muito utilizada, desde sua descoberta, no tratamento de diversos tipos de câncer, mas que apresenta limitações em determinados casos, como resistência e toxicidade.² Devido a essas resistências clínicas, os pesquisadores são motivados a criar análogos ou até mesmo substitutos para minimizar os efeitos colaterais dos compostos à base de platina.^{5,6}

A escrita deste artigo tem como objetivo promover um diálogo aprofundado sobre como a química bioinorgânica evoluiu desde o descobrimento da cisplatina, analisando seus efeitos terapêuticos e também suas limitações. Além disso, busca apresentar os resultados de estudos sobre compostos baseados em outros metais que exibem atividades semelhantes à cisplatina contra células cancerígenas, propiciando uma reflexão crítica sobre as potenciais atividades anticâncer dos novos compostos sintetizados e apresentados nos trabalhos utilizados como referência.

Metodologia

O artigo compila uma seleção de materiais de referência encontrados por meio de buscas nas bases de dados

científicas, como *PubMed*, *Journal of Inorganic Biochemistry*, no *ScienceDirect*, *ACS Publications*, *Google Acadêmico* e outros artigos que ofereceram a mesma base conceitual – os quais foram referenciados nos artigos utilizados como base inicial para a escrita desse artigo – em relação aos compostos utilizados no tratamento anticâncer, a fim de coletar informações importantes sobre os agentes quimioterápicos, mecanismos de ação e efeitos colaterais, da cisplatina e compostos alternativos. A busca consistiu em uma combinação de palavras estratégicas e termos específicos, como “cisplatina”, “tratamento do câncer”, “mecanismos de ação” e “toxicidade da cisplatina”, “complexos de zinco com potencial anticâncer”, “tiossemicarbazonas ligadas a centros metálicos”, além de combinações adicionais como “ligantes com atividades biológicas”.

Foram considerados estudos que abordam a aplicação terapêutica de compostos de coordenação, bem como aqueles que discutem aspectos químicos, bioquímicos ou clínicos relevantes ao tema. Além disso, trabalhos de caráter teórico também foram utilizados, especialmente por contribuírem para o embasamento conceitual e para a compreensão das propriedades estruturais e físico-químicas desses compostos.

Resultados e discussão

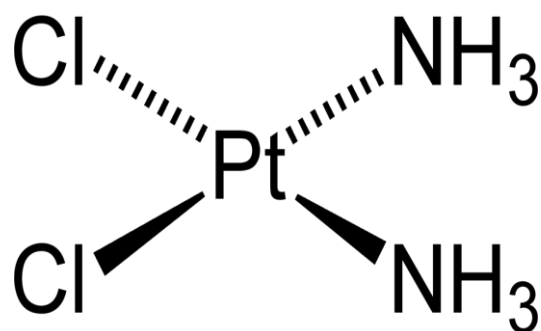
A cisplatina

A química dos complexos de coordenação apresenta uma variedade inesgotável de reações para formação de compostos que podem ser aplicados em diversas áreas do conhecimento, visto que a reatividade desses compostos depende dos tipos e a quantidade de ligantes juntos do íon metálico central.⁷ Quando comparados a moléculas orgânicas, mostram algumas vantagens, como tamanho menor, e melhor interação com biomoléculas. A geometria e números de coordenação também são aspectos a se pontuar, pois cada centro metálico consegue se coordenar com diversos ligantes, demonstrando atividades biológicas específicas, dependendo da forma como se organiza no espaço tridimensional, ou como os ligantes interagem com o alvo desejado.

A cisplatina foi sintetizada pela primeira vez em 1844, e sua estrutura química, apresentada na Figura 1, foi elucidada em 1893 por Alfred Werner. Portanto, seus potenciais biológicos permaneceram inexplorados até meados do século passado, quando Rosenberg et al. (1965), na Universidade Estadual de Michigan, Estados Unidos, apontou observações sobre possíveis usos do composto no tratamento antitumoral, onde alguns produtos de eletrólise de malha de platina eram capazes de inibir a divisão celular em *Escherichia coli*, um

grupo de bactérias gram-negativas,⁸ que despertou muito interesse quimioterápico posteriormente. Anos depois, em 1970, foi licenciada e aprovada para uso médico, sendo conhecida hoje como o primeiro complexo de coordenação à base de platina usado como medicamento antitumoral, pioneiro na pesquisa e desenvolvimento de vários outros tratamentos quimioterápicos.⁹

Figura 1. Estrutura da cisplatina. Extraído da referência 8



O mecanismo de ação da cisplatina está ligado diretamente a sua interação com o DNA da célula. Primeiro é ativada pela aquação, onde ocorre a substituição dos íons cloreto por uma molécula de água, e após isso, se liga ao DNA, fazendo com que sua estrutura seja modificada, interferindo nos mecanismos de reparo das células tumorais, por fim levando a morte celular.^{9, 10} Devido a esse mecanismo simples de ação e de sua eficácia na atividade anticâncer, ela se tornou um quimioterápico indispensável.

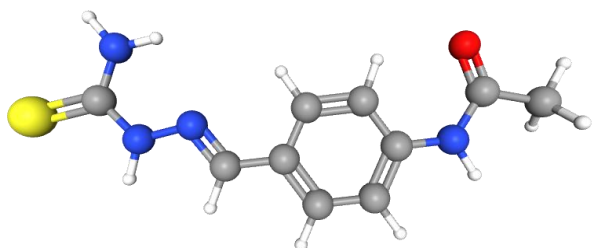
Apesar da potente ação quimioterápica, existem algumas limitações que estão associadas à resistência das células que buscam formas de escapar de seus mecanismos de ação, causando alguns efeitos adversos. Pacientes que recebem esse tratamento, apresentam efeitos colaterais graves que limitam a dose de tratamento, efeitos esses que incluem nefrotoxicidade (danos aos rins), e neurotoxicidade (danos aos neurônios).¹¹ Diante disso, surgiu a necessidade de descobrir agentes que apresentassem atividades menos agressivas como método de superação dos efeitos colaterais. Análogos da cisplatina, como carboplatina e oxaliplatina foram desenvolvidos e aprovados para uso clínico por apresentarem resultados menos tóxicos aos pacientes, mas ainda carecem estudos mais detalhados sobre suas atividades, e combinações com outros medicamentos.¹

Compostos de coordenação com potencial quimioterápico à base de zinco(II)

De forma análoga, os complexos formados a partir de metais divalentes, como por exemplo o zinco, têm sido considerados como potenciais agentes anticâncer, sendo alternativa promissora à cisplatina e seus derivados. Essa abordagem é interessante, pois retoma o fato de que o zinco é um dos metais essenciais no organismo, e ao tratar pacientes com medicamentos à base desse metal, será melhor administrado por não apresentar alta toxicidade em relação a metais não-essenciais, apresentando vantagem clara em relação à biocompatibilidade. Segundo pesquisadores da Universidade de Camerino, na Itália, os compostos à base de Zn(II) são potenciais agentes quimioterápicos, apresentam baixa toxicidade *in vivo* e poucos efeitos colaterais,¹³ sendo, portanto, compostos com potencial para substituir os quimioterápicos à base de platina. Mas, como mencionado anteriormente, as atividades biológicas dos compostos de coordenação dependem de alguns fatores, entre eles o tipo de ligante, que se destaca como um dos principais exemplos.

A tiossemicarbazona é um dos grupos de ligantes que despertam grande interesse da comunidade científica em virtude de suas atividades biológicas potencializadas por metais, cuja estrutura está representada na Figura 2. Elas possuem uma vasta capacidade de átomos doadores, que favorece a formação de complexos mais estáveis devido a alta probabilidade do surgimento de estruturas quelantes, portanto diferentes complexos com centros metálicos do grupo *d*, frequentemente exibindo alta atividade biológica contra agentes causadores de doenças, são favorecidos.¹⁴

Figura 2. Estrutura da tiossemicarbazona. Extraída da referência 15.



Alguns complexos de zinco(II), sintetizados a partir dos ligantes tiossemicarbazonas, representados na Figura 3, apresentaram resultados *in vitro* bastante promissores contra células cancerosas extraídas de pacientes com melanoma maligno (A375), e os efeitos de citotoxicidade (IC₅₀) obtidos

foram comparados com efeitos tóxicos às células não cancerosas (HUVEC), apresentados na Tabela 1.¹⁶

Figura 3. Esquema de síntese para os complexos de zinco; R: H (Zn1a), 3-OCH₃ (Zn1b), 4-OCH₃ (Zn1c). Extraído da referência 16.

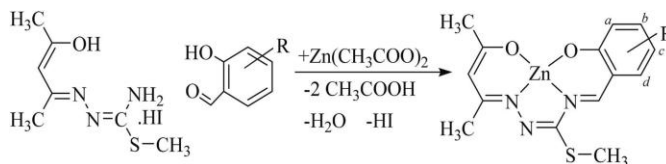


Tabela 1. Citotoxicidade de complexos de zinco e cisplatina (μM) nas linhagens celulares A375 e HUVEC. Extraído da referência 16.

Compostos	IC ₅₀ (μM) - A375	IC ₅₀ (μM) - HUVEC
Zn1a	36 ± 2	>55 (121 ± 4)
Zn1b	13 ± 1	20 ± 2
Zn1c	56 ± 2	>55 (146 ± 6)
Cisplatina	37 ± 2	47 ± 3

Outros compostos a base de metal com potencial quimioterápico.

Ligantes carbazatos, compostos derivados do ácido carbazônico, são frequentemente utilizados como intermediários em reações de síntese orgânica e aplicações medicinais.¹⁷ Esses ligantes integram um grupo com propriedades pertinentes ao estudo proposto por esse artigo, as bases de Schiff. Alguns estudos têm mostrado que quando as bases são coordenadas a um centro metálico, apresentam propriedades biológicas e químicas promissoras aos estudos de novos agentes quimioterápicos.¹⁸

Pesquisadores do Instituto de Química, da Universidade de Brasília, sintetizaram e avaliaram complexos de Cu(II), Ni(II) e Pd(II) com ligantes carbazatos, com suas estruturas representadas na Figura 4, e como mencionado a respeito dos ligantes tiossemicarbazonas, as atividades biológicas são aprimoradas quando comparadas ao ligante livre. Os compostos metálicos sintetizados de cobre (1 e 2), níquel (3) e paládio (4), como mostram as Tabelas 2 e 3, apresentaram resultados interessantes sobre as análises *in vitro* em relação à atividade citotóxica (IC₅₀) contra células cancerígenas humanas de câncer de pulmão (A549), câncer de mama (MCF-7), câncer de ovário resistente à cisplatina (A2780cis) e células pulmonares não cancerosas (MRC-5),

comparadas às atividades do ligante livre (**Hapmc**), e à cisplatina.¹⁹

Figura 4. Síntese dos complexos de Cu(II), Ni(II) e Pd(II) (1–4). Extraído da referência 19.

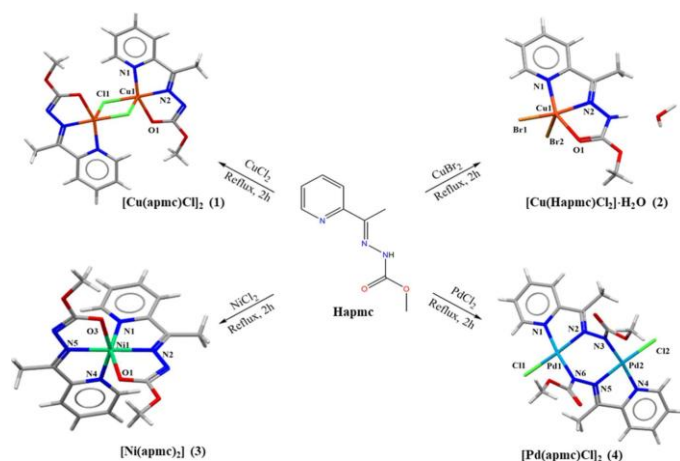


Tabela 2. Atividade Citotóxica de Hapmc, Complexos Metálicos (1–4) e Cisplatina. Extraído da referência 19. (adaptada)

Compostos	IC ₅₀ (μM) - MCF-7	IC ₅₀ (μM) - A549
Hapmc	>100	>100
(1)	>100	(70.8 ± 0.2)
(2)	(48.03 ± 4.12)	(49.05 ± 0.35)
(3)	(50.66 ± 1.35)	(3.09 ± 0.07)
(4)	>25	>25
Cisplatina	(13.98 ± 2.02)	(11.54 ± 1.19)

Tabela 3. Atividade Citotóxica de Hapmc, Complexos Metálicos (1–4) e Cisplatina. Extraído da referência 19. (adaptada)

Compostos	IC ₅₀ (μM) - A2780cis	IC ₅₀ (μM) - MRC-5
Hapmc	>100	>100
(1)	(14.74 ± 2.13)	(21.49 ± 0.24)
(2)	(20.35 ± 4.06)	>100
(3)	>100	>100
(4)	>25	>25
Cisplatina	(37.03 ± 5.11)	(29.09 ± 0.78)

Conclusões

A química de coordenação se tornou muito útil para o melhor entendimento de como diversas classes de fármacos ou agentes biológicos podem ser potencializados ao se coordenarem com metais e mostrar com mais detalhes as razões de como eles atuam no organismo. A cisplatina, como primeiro complexo de coordenação no tratamento do câncer, apesar de seus efeitos colaterais, fez com que o interesse pelo tema crescesse e novos compostos fossem criados como maneira de contornar os efeitos tóxicos às células normais dos pacientes.

A química de coordenação desempenha um papel fundamental no desenvolvimento de novos agentes anticâncer. Ela se relaciona à previsão da eficácia do tratamento, pois, como dito, os principais fatores da ação dos compostos de coordenação nas células são as características dos ligantes e a geometria de coordenação. Considerando esses fatores, os estudos e pesquisas podem ser centralizados em classes específicas, fundamentadas nas bases teóricas previamente discutidas.²⁰

Embora a discussão tenha se iniciado há décadas, ainda existe um caminho longo a ser percorrido. Os compostos apresentados mostram bom desempenho em células cancerosas e cancerígenas, porém limitados aos estudos in vitro e, muitas vezes, os resultados não se mantêm os mesmos in vivo, por razões de complexidades biológicas dos indivíduos. É evidente que o tema já avançou mesmo com limitações, porém é necessário novos investimentos na pesquisa e na busca de novos tratamentos para uma das doenças mais complexas existentes no mundo.^{16,19}

Contribuições por Autor

A resenha sobre os artigos em referência e a inclusão de observações são de Atos de Jesus Silva.

Conflito de interesse

Não há conflitos de interesse.

Agradecimentos

Ao grupo PET-Química/IQ/UnB, à Secretaria de Educação Superior do Ministério da Educação (SeSU/MEC) e ao Decanato de Ensino de Graduação (DEG/UnB) pelo apoio ao Programa de Educação Tutorial pela bolsa concedida. Ao Instituto de Química (IQ/UnB) e à Universidade de Brasília pelo suporte e espaço fornecidos.

Notas e referências

- 1 F. Bray, et al., Global Cancer Statistics 2022: GLOBOCAN Estimates of Incidence and Mortality Worldwide for 36 Cancers in 185 Countries, CA: A Cancer Journal for Clinicians, 2024, **74**, 229-263.
- 2 S. Ghosh, Cisplatin: The First Metal Based Anticancer Drug, Bioorganic Chemistry, 2019, **88**, p. 102925.
- 3 Instituto Nacional de Câncer - INCA, O que causa o câncer?, <https://www.gov.br/inca/pt-br/assuntos/causas-e-prevencao-do-cancer/o-que-causa-o-cancer/o-que-causa-o-cancer>, accessed July 6, 2025.
- 4 Cancer Today, <https://gco.iarc.who.int/today/>, accessed July 6, 2025.
- 5 J. J. Wilson and S. J. Lippard, Synthetic Methods for the Preparation of Platinum Anticancer Complexes, Chemical Reviews, 2014, **114**, p. 4470–95.
- 6 M. J. Hannon, Metal-Based Anticancer Drugs: From a Past Anchored in Platinum Chemistry to a Post-Genomic Future of Diverse Chemistry and Biology, Pure and Applied Chemistry, 2007, **79**, p. 2243–61.
- 7 N. P. E. Barry and P. J. Sadler, 100 years of metal coordination chemistry: from Alfred Werner to anticancer metallodrugs, Pure and Applied Chemistry, 2014, **86**, p. 1897–910.
- 8 S. Dasari and P. B. Tchounwou, Cisplatin in Cancer Therapy: Molecular Mechanisms of Action, European Journal of Pharmacology, 2014, **740**, p. 364–78.
- 9 I. K. Domingo, et al., Pro-Inflammatory Signalling PRRopels Cisplatin-Induced Toxicity, International Journal of Molecular Sciences, 2022, **23**, p. 7227.
- 10 L. Kelland, The Resurgence of Platinum-Based Cancer Chemotherapy, Nature Reviews Cancer, 2007, **7**, p. 573–84.
- 11 A. Florea and D. Büsselberg, Cisplatin as an Anti-Tumor Drug: Cellular Mechanisms of Activity, Drug Resistance and Induced Side Effects, Cancers, 2011, **3**, p. 1351–71.
- 12 S. Dasari, et al., Pharmacological Effects of Cisplatin Combination with Natural Products in Cancer Chemotherapy, International Journal of Molecular Sciences, 2022, **23**, p. 1532.
- 13 M. Porchia et al., Zinc Complexes with Nitrogen Donor Ligands as Anticancer Agents, Molecules, 2020, **25**, p. 5814.
- 14 O. Garbuz, et al., Thiosemicarbazone-Based Compounds: Cancer Cell Inhibitors with Antioxidant Properties, Molecules, 2025, **30**, p. 2077.
- 15 PubChem, Thiosemicarbazone. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/2733749>, accessed July 6, 2025.
- 16 B. Kaya, et al., New Thiosemicarbazone-Based Zinc(II) Complexes. In Vitro Cytotoxicity Competing with Cisplatin on Malignant Melanoma A375 Cells and Its Relation to Neuraminidase Inhibition, Chemico-Biological Interactions, 2022, **351**, p. 109757.
- 17 P. Nithya, et al., Template Synthesis, Structural Variation, Thermal Behavior and Antimicrobial Screening of Mn(II), Co(II) and Ni(II) Complexes of Schiff Base Ligands Derived from Benzyl Carbazate and Three Isomers of Acetylpyridine, Inorganica Chimica Acta, 2017, **467**, p. 180–93.
- 18 M. Das, et al., Developing Novel Zinc(II) and Copper(II) Schiff Base Complexes: Combined Experimental and Theoretical Investigation on Their DNA/Protein Binding Efficacy and Anticancer Activity, New Journal of Chemistry, 2020, **44**, p. 18347–61.
- 19 D. J. De Siqueira, et al., Synthesis, Crystal Design and Anticancer Potential of Novel Cu(II), Ni(II), and Pd(II) Complexes with Carbazate Ligand, ACS Omega, 2025, **10**, p. 22125–36.
- 20 D. A. Guk, et al., Coordination compounds of biogenic metals as cytotoxic agents in cancer therapy, Russian Chemical Reviews, 2021, **90**, p. 1566–623.

 protocolosemquimica@gmail.com

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

 <https://protocolosemquimica.com/>

O grupo PET-Química/IQ/UnB agradece à Secretaria de Educação Superior do Ministério da Educação (SeSU/MEC) e ao Decanato de Ensino de Graduação (DEG/UnB) por todo o apoio concedido através do Programa de Educação Tutorial.

