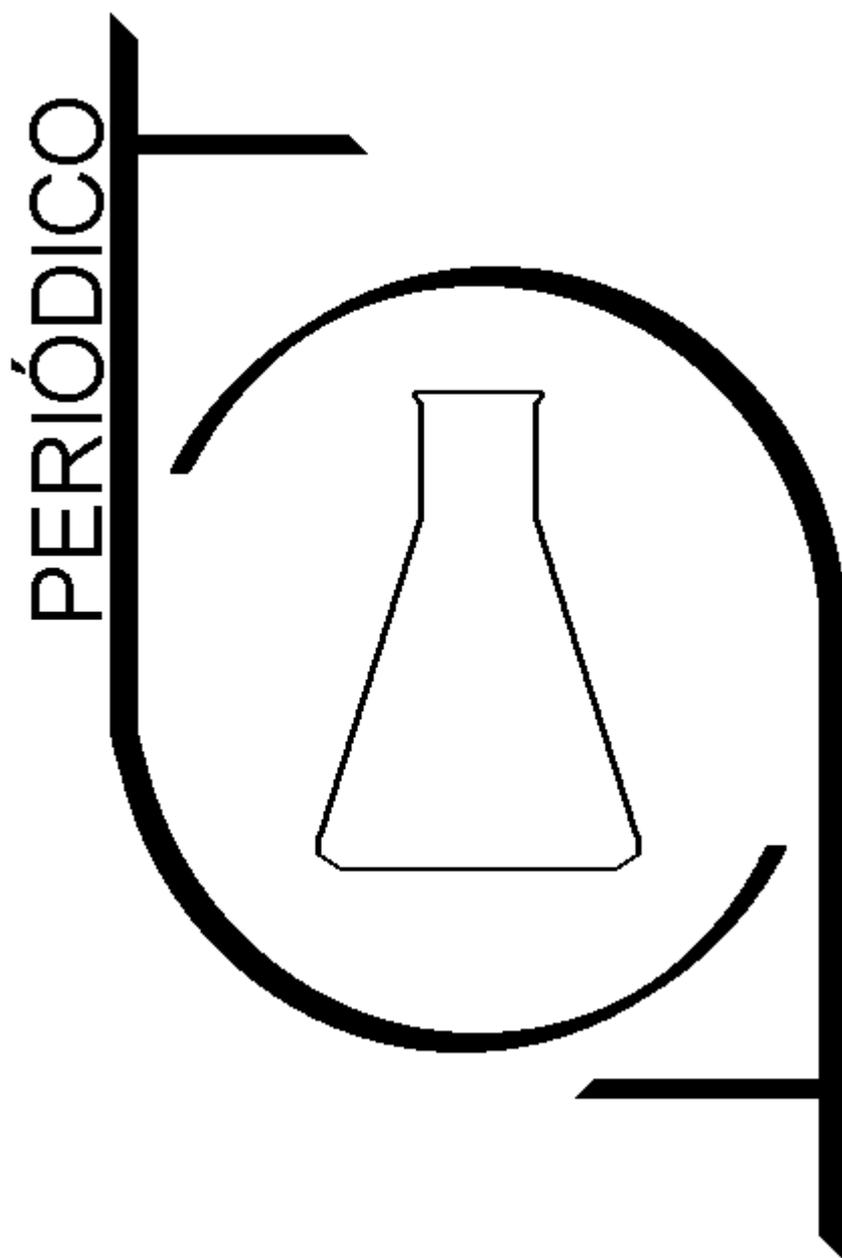


Tchê Química

Volumes 10/11 - Números 20/21 - 2013/14 ISSN 2179-0302



Órgão de divulgação científica e informativa

www.periodico.tchequimica.com

PERIÓDICO

Tchê Química

Volumes 10/11 – Números 20/21 – 2013/14

ISSN 2179 - 0302

Órgão de divulgação científica e informativa.

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

Periódico Tchê Química: órgão de divulgação científica e informativa [recurso eletrônico] / Grupo Tchê Química – Vol. 1, n. 1 (Jan. 2004)- . – Porto Alegre: Grupo Tchê Química, 2005 - Semestral.

Sistema requerido: Adobe Acrobat Reader.

Modo de acesso: World Wide Web:

<<http://www.tchequimica.com>>

<<http://www.tchequimica.tk>>

Descrição baseada em: Vol. 5, n. 10 (ago. 2008).

ISSN 1806-0374

ISSN 1806-9827 (CD-ROM)

1. Química. I. Grupo Tchê Química.

CDD 540

Bibliotecário Responsável

Ednei de Freitas Silveira

CRB 10/1262



PERIÓDICO Tchê Química

Volumes 10/11 – Números 20/21 – 2013/14

ISSN 2179 - 0302

Órgão de divulgação científica e informativa.

Comissão Editorial

Editores-chefe

- Dr. Luís Alcides Brandini De Boni, deboni@tchequimica.com
- Me. Eduardo Goldani, goldani@tchequimica.com

Editores técnicos

- Ednei de Freitas Silveira – *Bibliotecário Responsável*
- Dr. Francisco José Santos Lima, lima@tchequimica.com, Brasil, UFRN.
- Dr. Carlos Eduardo Cardoso, cardoso@tchequimica.com, Brasil, USS.
- Dr. Sérgio Machado Corrêa, correa@tchequimica.com, Brasil, UERJ.

Corpo Editorial

Membros

- Dr. Lavinel G. Ionescu, lavinel@tchequimica.com, Brasil, RS.
- Dra. Mônica Regina da Costa Marques, aguiar@tchequimica.com, Brasil, UERJ.
- Dr. José Carlos Oliveira Santos, zecarlosufcg@tchequimica.com, Brasil, UFCG.
- Dr. Alcides Wagner Serpa Guarino, guarino@tchequimica.com, Brasil, UNIRIO.
- Dr. Murilo Sérgio da Silva Julião, juliao@tchequimica.com, Brasil, UVA
- Dra. Denise Alves Fungaro, fungaro@tchequimica.com, Brasil, IPEN.
- Me. César Luiz da Silva Guimarães, guimaraes@tchequimica.com, Brasil, FIMCA.
- Dr. Lívio César Cunha Nunes, nunes@tchequimica.com, Brasil, UFPI.
- Dr. Daniel Ricardo Arsand, arsand@tchequimica.com, Brasil, IFFarroupilha.
- Dra. Roseli Fernandes Gennari, gennari@tchequimica.com, Brasil, USP.
- Dr. Márcio von Mühlen, vonmuhlen@tchequimica.com, EUA, MIT.
- Dr. Élcio Jerônimo de Oliveira, elcio@tchequimica.com, Brasil, CTA.
- Dr. Rodrigo Brambilla, brambilla@tchequimica.com, Brasil, UFRGS.

- Dr. Amit Chaudhry, chaudhry@tchequimica.com, Índia, Panjab University.
- Dr. Joan Josep Solaz-Portolés, solaz@tchequimica.com, Espanha, UV.
- Masurquede de Azevedo Coimbra, coimbra@tchequimica.com, Brasil, UFRGS.
- Me. Aline Maria dos Santos, santos@tchequimica.com, SP.
- Me. Gabriel Rubensam, grubensam@tchequimica.com, Brasil, UFRGS.
- Me. Moisés Rômolos Cesário, romolos@tchequimica.com, Brasil, UFRN.
- Me. Paulo Sérgio Souza, souza@tchequimica.com, Brasil, MD.

Periódico Tchê Química

ISSN - 1806-0374 (Print)

ISSN - 1806-9827 (CD-ROM)

ISSN - 2179-0302 (Online)

Divulgação *on-line* em

<http://www.periodico.tchequimica.com>

<http://www.journal.tchequimica.com>

<http://www.tchequimica.com>

Esta revista é indexada e resumida pelo CAS*, DOAJ*, Sumários.org, EBSCO e Latindex.

* CAS (*Chemical Abstracts Service, a division of the American Chemical Society.*)

* DOAJ (*Directory of Open Access Journals*)

Missão

O Periódico Tchê Química (PTQ) publica artigos de pesquisa originais, artigos de revisão, notas curtas (publicações científicas), revisões de livros, artigos de fórum, editoriais e entrevistas. Pesquisadores de todos os países são convidados a publicar nas páginas do PTQ.

A responsabilidade sobre os artigos é de exclusividade dos autores.

Correspondências

Rua Anita Garibaldi, 359/603.

Bairro Mon't Serrat. CEP: 90450-001

Porto Alegre – RS. Brasil.

Skype: tchequimica

www.periodico.tchequimica.com

journal.tq@gmail.com

Índice

Agenda - 65

Instruções para publicação / Instructions for publications - 66

Notas rápidas/Short reports – 66

Editorial

DE BONI, Luis Alcides Brandini.

Página – 6

Artigo / Article

Tchê Química

CERQUEIRA, Alexandre Andrade; MARQUES, Monica Regina da Costa; SOUZA, Paulo Sérgio Alves; SOARES, Mario Luiz Gomes, PEREZ, Daniel Vidal

UERJ

AVALIAÇÃO DOS TEORES DE Cd, Cr, Ni, Pb E Zn EM SEDIMENTOS DE MANGUEZAIS DO SACO DO MAMANGUÁ (BAÍA DA ILHA GRANDE, RJ)

PRELIMINARY ASSESSMENT OF Cd, Cr, Ni, Pb AND Zn LEVELS IN MANGROVE SEDIMENTS OF SACO DO MAMANGUÁ (ILHA GRANDE BAY, RJ)

Página - 8

Artigo / Article

CESÁRIO, Moisés Rômolo; BEZERRA, Franciel Aureliano; LIMA, Cícero Bosco Alves de;

UFRN

INCORPORAÇÃO DA ENZIMA POLIFENOLOXIDASE EM FOSFATO DE CÁLCIO LAMELAR

INCORPORATION OF THE POLYPHENOLOXIDASE ENZYME IN LAMELLAR CALCIUM PHOSPHATE

Página – 15

Artigo / Article

KAKARLA Ramana Kumar; ALURU Raghavendra Guru Prasad; VINNAKOTA Srilalitha; LAKSHMANA RAO KRISHNA RAO Ravindranath

MREC - ICFAI - SK

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF MALONIC ACID DIHYDRAZIDE AND ITS METAL COMPLEXES

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE DIHIRAZIDA MELÓNICA E SEUS COMPLEXOS DE METAIS

Página – 26

Artigo / Article

CASTANHETTI, Caroline; FIGUEIREDO, Ana Paula; DOMINGUINI, Lucas

IFSC

ANÁLISE DA INFLUÊNCIA DO pH E DA TEMPERATURA NA ADSORÇÃO DE AZUL DE METILENO POR FIBRA DO PSEUDOCALÇA DE BANANEIRA

ANALYSIS OF INFLUENCE OF pH AND TEMPERATURE IN ADSORPTION METHYLENE BLUE FOR PSEUDOSTEM FIBER BANANA

Página – 34

Artigo / Article

NUNES, Luiz Fernando Mendes

DETERMINAÇÃO DA INFLUÊNCIA DA CONDUTIVIDADE EM ANÁLISES DE CROMATOGRAFIA IÔNICA

DETERMINING THE INFLUENCE OF CONDUCTIVITY IN ION CHROMATOGRAPHY ANALYSIS

Página – 42

Artigo / Article

ELIZBARASHVILI, Elizbar; KUPATADZE, Ketevan

ISU - GTU

**NAPHTOINDOLE ECOLOGICAMENTE CORRETO
CONTENDO CORANTES AZO**

*ENVIRONMENTALLY FRIENDLY NAPHTOINDOLE
CONTAINING AZO DYES*

Página – 47

Artigo / Article

JABBOUR, Khayrazad Kari

LEBANESE UNIVERSITY

**UM ESTUDO EXPLORATÓRIO SOBRE A NECESSIDADE
CRÍTICA PARA PROGRAMAS DE SAÚDE ESCOLAR NO
LÍBANO**

*AN EXPLORATORY STUDY OF THE CRITICAL NEED FOR
SCHOOL HEALTH PROGRAMS IN LEBANON*

Página – 54

Editorial

Educação, instrução x Futuro

As opiniões expressas neste editorial não representam o ponto de vista coletivo do Periódico Tchê Química ou de seus associados, apenas do autor.

Prof. Dr. Luís A. B. De Boni.

Há dez anos, iniciou-se o projeto do Periódico Tchê Química. Naquela época – há não tanto tempo assim - o mundo, as pessoas, a conjectura dos fatos, o *status quo* eram diferentes. Naquele momento, parecia propício e relevante um projeto de jornalismo científico independente. Por esta razão, um grupo de jovens profissionais se uniu para a criação do PTQ. Neste editorial refletirei superficialmente sobre a educação e a instrução e os prováveis desdobramentos para o futuro da nação.

Educação x Instrução

O dicionário define educar como um verbo pronominal relacionado a adquirir os dotes físicos, morais e intelectuais que dá a educação. E instruir, uma palavra vinda do Latim *instruo*, relacionada a ensinar, o dicionário define como verbo transitivo e pronominal relacionado a: a) dar ou adquirir instrução.; b) fornecer ou obter informações ou esclarecimentos. E como um verbo transitivo c) ensinar a fazer algo.

Há muito tempo, quando as famílias ainda eram a base da sociedade Brasileira civilizada, minha avó (que não utilizava o dicionário) dizia “*Educação vem de casa e a escola lhe dará instrução*”. Aquela santa mulher, que Deus a tenha, diferenciava estes termos, tentando dizer que era seu papel, de sua família incutir nas crianças os conhecimentos e práticas de usos das pessoas civilizadas e elegantes, como a instrução básica ou mínima, a polidez e a cortesia. E cabia à escola fornecer a estes jovens a instrução, os esclarecimentos relativos ao modo de usar alguma coisa, como a alfabetização, a matemática, a ciência, etc.

Mas os tempos mudaram. Minha avó, que ensinou aproximadamente quinze filhos (e deus sabe quantos netos e bisnetos), hoje não passaria de uma velha ignorante que “espancava crianças”, pois naquele tempo as palmadas também eram um instrumento pedagógico

utilizado no ensino infantil, uma relação prática de ensino e aprendizagem. Todavia, os tempos modernos nos ensinam que não devemos dar palmadas nas crianças para corrigir seu comportamento inapropriado, mesmo quando elas estão pedindo ou precisando de umas boas palmadinhas. Devemos, sim, levá-las a um profissional especializado (que talvez não tenha filhos), para recebermos orientações sobre como ensinar as nossas crianças e uma prescrição de metilfenidato para manter sua recém-diagnosticada TDAH (Transtorno do Deficit de Atenção com Hiperatividade) sob controle.

Manter crianças sob controle, com o uso de agentes psicotrópicos é, sem dúvida, mais elegante do que lhes dar umas palmadas pedagógicas, porém não lhes ensina nada. Questiono-me se esta moderna metodologia não tem relação com o desenvolvimento futuro da utilização de drogas de abuso? Concluo que também já devo ser um velho ignorante, pois não pretendo drogar meus filhos e sim utilizar dos métodos antigos, ou tradicionais, de ensino. Considero-os mais eficazes e acredito que contribuirão melhor para a formação de meus próprios filhos.

Desdobramentos futuros

Prever o futuro não é fácil, pois o futuro é um instante indeterminado, cuja realidade é construída a partir da conjectura de fatos presentes. Então, prever o futuro com exatidão é praticamente impossível, porém tentarei analisar superficialmente o futuro educacional do Brasil.

No futuro, nos próximos 20 anos, a educação de nível superior no Brasil será o que é hoje, porém potencializada. Haverão de 5 a 8 instituições de ensino de excelência extrema, dentre as quais estarão o IME, o ITA, a USP e a UFRN. Não apontarei as outras instituições, pois certamente me equivocarei em uma ou duas. Um grande grupo de instituições possuirá centros de

excelência de ótima qualidade, mas não terão excelência em todos os centros. E, naturalmente, continuará a presença de instituições menores e menos expressivas pulverizadas por toda a nação.

Da formação básica será colhido o resultado da conjectura e da política atual, isto é, a falta da educação no seio familiar, a baixa qualidade das escolas (falta mão de obra qualificada, estrutura, meios e disciplina), a “maquiagem” dos dados da educação, a prática

de nivelar por baixo a formação dos alunos, a falta de escolas de turno integral, a “progressão continuada”, etc. Todos esses fatores trarão resultados que, obviamente, não serão bons.

O lado bom de tudo isso é que o futuro é indeterminado e nossas próprias ações determinarão onde, como e quando chegaremos a um patamar de desenvolvimento sócio-educacional mais elevado. Brasil, trabalhe hoje para não se arrepender amanhã.



AVALIAÇÃO DOS TEORES DE Cd, Cr, Ni, Pb E Zn EM SEDIMENTOS DE MANGUEZAIS DO SACO DO MAMANGUÁ (BAÍA DA ILHA GRANDE, RJ)



PRELIMINARY ASSESSMENT OF Cd, Cr, Ni, Pb AND Zn LEVELS IN MANGROVE SEDIMENTS OF SACO DO MAMANGUÁ (ILHA GRANDE BAY, RJ)

CERQUEIRA, Alexandre Andrade¹; MARQUES, Monica Regina da Costa^{1,2}; SOUZA, Paulo Sérgio Alves¹; SOARES, Mario Luiz Gomes¹, PEREZ, Daniel Vidal³.

¹Programa de Pós-Graduação em Meio Ambiente (PPG-MA) – Universidade do Estado do Rio de Janeiro (UERJ) – Rua São Francisco Xavier, 524, sala 12005, CEP 20550-013 – Maracanã – RJ – Brasil. (fone: +55 21 2334-0159; fax: +55 21 2334 0159)

² Programa de Pós-graduação em Química (PPGQ) - Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rua São Francisco Xavier, 524 PHLC, sala 304, CEP 20550-013 – Maracanã – RJ – Brasil. (fone: +55 21 2334-0159; fax: +55 21 2334 0159)

³ Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária, Centro Nacional de Pesquisa de Solos, Embrapa Solos, Rua Jardim Botânico 1024, Jardim Botânico, 22460-000 Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

* Autor correspondente
e-mail: paulosasouza@gmail.com

Received 6 May 2013; received in revised form 28 May 2013; accepted 14 June 2013

RESUMO

O Saco do Mamanguá, se localiza na Baía da Ilha Grande, costa oeste do Estado do Rio de Janeiro e sofre intensa pressão de degradação, principalmente pela especulação imobiliária para a construção de condomínios e “resorts”. É uma região extremamente vulnerável, tendo em vista que existem na região da baía de Ilha Grande grandes empreendimentos potencialmente poluidores de ecossistemas aquáticos, como os manguezais. Amostras de sedimentos superficiais foram coletadas no manguezal do Saco do Mamanguá. Nesta região, foram coletadas amostras em cinco pontos de amostragem paralelos à linha da costa com distância de aproximadamente 10 m entre eles. Posteriormente foram secas, peneiradas e submetidas a análises de caracterização físico-química e de determinação dos metais pesados: Cd, Cr, Ni, Pb e Zn após digestão com água régia assistida por radiação micro-ondas. As concentrações dos metais foram determinadas por espectrometria de absorção atômica com chama. Os resultados mostraram que o manguezal do Saco do Mamanguá apresenta teores médios de Cd, Ni e Pb acima dos níveis estabelecidos como critérios de qualidade de sedimentos dos órgãos ambientais canadense e norte americano, demonstrando a sua vulnerabilidade frente aos agentes de contaminação de metais pesados existentes na Baía da Ilha Grande.

Palavras-chave: *Sedimento, Metais Pesados, Manguezais, Baía da Ilha Grande.*

ABSTRACT

“Saco do Mamanguá” is located in Ilha Grande Bay, west coast Rio de Janeiro State and suffers intense pressure degradation, mainly by speculation to build “resorts”. The region is extremely vulnerable, given that there are in the region of Ilha Grande bay potentially polluting enterprises, such as mangroves. Samples of surface sediments were collected in “Saco do Mamanguá”. In this region, samples were collected at five sampling points parallel to the shoreline at a distance of approximately 10 m between them. Subsequently dried, sieved and analyzed for physico-chemical characterization and determination of heavy metals: Cd, Cr, Ni, Pb and Zn after digestion with aqua regia assisted by microwave radiation. The metal concentrations were determined by atomic absorption spectrometry with flame. The results showed that the sediments in “Saco do Mamanguá” mangrove presents average levels of Cd, Ni and Pb above the established as criteria for sediment quality by environmental agencies from Canada and United States of America, demonstrating its vulnerability to contaminants of heavy metals existing in the Bay of Ilha Grande.

Keywords: *Sediments, Heavy metals, Mangrove, Ilha Grande bay.*

INTRODUÇÃO

Manguezais são ecossistemas costeiros de transição entre os ambientes terrestre e marinho, característicos de regiões tropicais e subtropicais e sujeitos ao regime das marés. Ocorrem geralmente em regiões costeiras abrigadas como estuários, baías e lagunas, e apresentam condições propícias para alimentação, proteção e reprodução de muitas espécies animais, sendo considerado importante transformador de nutrientes em matéria orgânica e gerador de bens e serviços (SOARES *et al.*, 2003). No Brasil, a área ocupada pelas florestas de mangue é estimada 13.000 km² Spalding *et al.* (2010) que se estendem desde o extremo norte (Rio Oiapoque - 04° 20' N) até Laguna, em Santa Catarina (28° 30' S) (SCHAEFFER-NOVELLI, 1989).

Sedimentos de manguezais são formados por sólidos suspensos ou depositados e são fonte de recursos energéticos para o compartimento biótico e componentes-chave para a avaliação da integridade ecológica desses ambientes (MOREIRA, 2003; SEDNET, 2004).

As condições anóxicas, a presença de material particulado fino e o elevado conteúdo de matéria orgânica, característicos dos sedimentos de manguezais, podem contribuir para reduzir os efeitos potencialmente deletérios da contaminação por elementos-traços (como Cd, Cr, Pb, Zn, entre outros) (SILVA *et al.*, 1990; TAM, 1995). Isso se deve à baixa disponibilidade dos mesmos acumulados no interior dos sedimentos para a remobilização e incorporação pela biota (LACERDA *et al.*, 1991; SADIQ *et al.*, 1994). No entanto, a degradação das florestas de mangue e alterações nas condições ambientais e físico-químicas (pH, potencial redox e ação microbiana, entre outras) podem remobilizar os elementos-traços dos sedimentos, contaminando a água e levando à bioacumulação e transferência na cadeia trófica (HOROWITZ, 1991; LACERDA, 1998; LIMA *et al.*, 2001; PETERS *et al.*, 1997).

Valores de referência para a química do solo/sedimento são atualmente solicitados na composição do Estudo de Impacto Ambiental (EIA) e Relatório de Impacto Ambiental (RIMA) previstos no artigo 225, § 1º, IV da Constituição Federal (BRASIL, 1988). Eles são instrumentos importantes para aplicação dos princípios do desenvolvimento sustentável e da prevenção.

Órgãos governamentais de proteção

ambiental existentes em vários países desenvolvidos já estabeleceram valores orientadores para a avaliação da qualidade dos sedimentos para água doce e ecossistemas costeiros e marinhos. Esses valores fornecem informações a respeito da relação entre a concentração de poluentes (como os metais pesados) no sedimento e qualquer efeito adverso resultante da exposição a esses contaminantes (MEDEIROS, 2009).

Localizada entre duas grandes metrópoles (as cidades do Rio de Janeiro e de São Paulo), a baía de Ilha Grande abriga uma grande beleza paisagística e uma rica fauna e flora, sendo um santuário de biodiversidade singular (CREED *et al.*, 2007). Entre os paralelos 23 17' e 23 18' S e o meridiano 044 38' W, localizam-se, ao fundo, os manguezais do Saco do Mamanguá em Parati Mirim (Parati, RJ) no litoral sul do Estado do Rio de Janeiro (Figura 1).

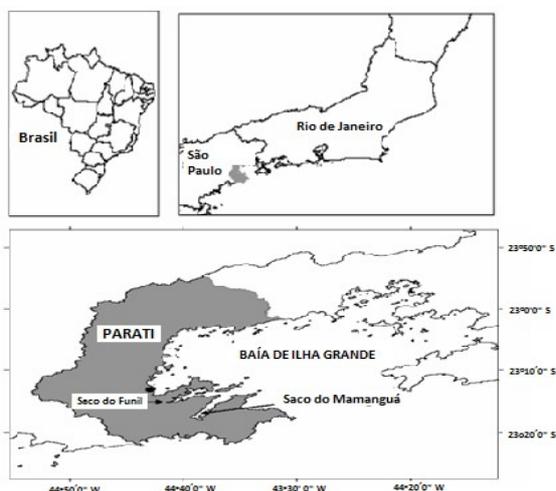


Figura 1 – Localização da região do Saco do Mamanguá.

Esta região é gerida oficialmente pela Reserva Ecológica da Juatinga – REJ, criada pelo Decreto Estadual nº 17.981 de 30 de outubro de 1992. Com cerca de 8.000 hectares, a Reserva Ecológica é constituída por inúmeras praias que permeiam os costões rochosos e ocupa doze núcleos de ocupação de populações tradicionais como os índios caiçaras (SILVEIRA E BRANDÃO, 2009).

A exemplo de outras regiões, os remanescentes florestais da região sul do Estado do Rio de Janeiro, estão sobre intensa pressão de degradação, principalmente pela especulação imobiliária para a construção de condomínios e

“resorts” (VELHO, 2011).

Além disso, apesar de ser considerada área livre de contaminação por ação de tensores antropogênicos, o Saco do Mamanguá é uma região extremamente vulnerável (TEIXEIRA, 2009). Existem na região da baía de Ilha Grande empreendimentos de grande porte que são fontes potenciais de contaminação de seus manguezais como um porto comercial, um terminal de petróleo, um terminal de minérios, duas usinas nucleares e um estaleiro (CREED *et al.*, 2007). Entretanto, apesar do exposto anteriormente, existem poucos estudos de avaliação da contaminação por metais pesados nos sedimentos dos manguezais do Saco do Mamanguá.

O presente trabalho teve como objetivos efetuar a caracterização físico-química e avaliar os teores de metais pesados elementos-traços (Cd, Cr, Ni, Pb e Zn) em sedimentos de manguezais do Saco do Mamanguá (Baía de Ilha Grande, RJ) e fazer a comparação com critérios indicativos da qualidade dos sedimentos descritos na literatura.

MATERIAIS E MÉTODOS

Coleta e preparação das amostras

Amostras de sedimentos superficiais (0–10 cm de profundidade) foram coletadas no manguezal do Saco do Mamanguá na região de coordenadas 23°17'43.1"S e 44°38'28.3"W, durante a maré baixa, na área de franja (localizada na zona intermarés) no mês de março de 2010. Nesta região, foram coletadas amostras em cinco pontos paralelos à linha da costa (M1, M2, M3, M4 e M5) com distância de aproximadamente 10 m entre eles. As amostras foram coletadas com colheres plásticas previamente descontaminadas com solução de ácido nítrico 1:1, acondicionadas em sacos plásticos herméticos de polietileno e mantidas sob refrigeração com gelo a 4 °C até a chegada ao laboratório onde foram congeladas. Após serem descongeladas, as amostras foram colocadas em cápsulas de porcelana previamente descontaminadas em solução de HNO₃ 1:1 e secas em estufa a 103-105°C até peso constante. Posteriormente foram maceradas e homogeneizadas em gral de porcelana, passadas em peneira de *nylon* de abertura de 2 mm e acondicionadas e identificadas em sacos de polietileno.

Caracterização físico-química dos sedimentos

No momento da coleta das amostras foram feitas medições de pH, Eh e temperatura com um analisador multiparâmetros (fabricante: Quimis). A análise granulométrica (frações areia grossa, areia fina, silte e argila), foi feita pelo método do densímetro, o teor de matéria orgânica foi determinado por meio da oxidação da matéria orgânica com dicromato de potássio em meio sulfúrico e o nitrogênio total foi determinado pelo método Kjeldahl por destilação à vapor (EMBRAPA, 1997). O fósforo total foi determinado por ICP-OES (Perkin Elmer Optima 3000). Todas as análises foram realizadas nos laboratórios do Centro Nacional de Pesquisa do Solo (Embrapa-Solos).

Determinação dos teores dos metais pesados

Para a quantificação dos metais pesados utilizou-se a metodologia de abertura de amostras sólidas descrita por Melaku *et al.* (2005), que consiste na digestão ácida na presença de água régia (3HCl + 1HNO₃) assistida por radiação microondas, conforme o descrito a seguir: uma massa de 0,25 g de amostra de sedimento seco e peneirado foi pesada em balança analítica e transferida para tubos de digestão de teflon ao qual foram adicionados 6 mL de ácido clorídrico (HCl) concentrado e 2 mL de ácido nítrico (HNO₃) concentrado P.A.. A digestão foi feita em equipamento de microondas (Anton Paar, multiwave 3000), com a seguinte programação: pressão de 20 bar, potência de 1.200 W, aquecimento até 140°C por 15:00 min e manutenção a 145°C durante 30:00 min. De forma a se assegurar a qualidade dos resultados obtidos, juntamente com as amostras de sedimentos foram utilizados brancos analíticos e digeridas amostras do material de referência certificado BCR-141R (“Calcareous Loam Soil”). As determinações das concentrações dos elementos-traço Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn foi feita em triplicata, empregando-se um espectrômetro de absorção atômica com chama (Varian AAS 240).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Caracterização físico-química dos sedimentos

O pH médio obtido nos cinco pontos de

amostragem foi de 6,61 (Tabela 1). Segundo VallHay & Lacerda (1980), os sedimentos de manguezais tem por característica apresentar ampla variação nos valores de pH. Isso se deve a fatores sazonais como o efeito dos produtos de decomposição da matéria orgânica e da hidrólise do tanino que produzem vários tipos de ácidos (QUINÁGLIA, 2006; TAM, 1995).

Tabela 1. Parâmetros físico-químicos das amostras de sedimentos

Parâmetro	Valor Obtido*
pH	6,61
Eh (mV)	-357
Temperatura (°C)	29,9
Matéria orgânica (g Kg ⁻¹)	132,7
N total (g Kg ⁻¹)	6,9
P total (mg Kg ⁻¹)	600

* médias dos cinco pontos de amostragem

Os valores de Eh obtidos (Tabela 1) indicam que os sedimentos da região (Eh = - 357 mV) são de características redutoras, que são favoráveis à incorporação de elementos traços por processos de precipitação, principalmente na forma de sulfetos (SALOMONS *et al.*, 1995). O elevado conteúdo de matéria orgânica (132,7 g Kg⁻¹), também favorece a retenção de elementos traços por processos complexação com os ácidos húmicos (BAIRD, 2002).

Os manguezais são ambientes naturalmente enriquecidos por nutrientes como N e P, que podem estar presentes nas formas orgânicas e inorgânicas e que são ciclados no meio ambiente por meio dos ciclos biogeoquímicos (RIBEIRO, 2006). Os resultados obtidos indicaram que os sedimentos da região possuem elevados teores de nitrogênio total e fósforo total (Tabela 1). Isto se deve, possivelmente, ao fato desta região se localizar em um manguezal localizado em uma área de elevada produtividade biológica, onde se encontra a Reserva Ecológica da Juatinga.

Com relação à composição granulométrica (Tabela 2), observa-se que na região predominam as frações mais finas (silte e argila). Segundo Clark *et al.* (1998), a distribuição preferencial das florestas de mangue em áreas abrigadas favorece a deposição de partículas finas por processos de adsorção e de elementos traços associados a essas partículas. A análise granulométrica também corrobora com o elevado teor de matéria orgânica obtido, visto que, a

grande área superficial das partículas finas também apresenta alta capacidade de adsorção de matéria orgânica (CARDOSO, 2001; TAM, 1995).

Tabela 2. Composição granulométrica do sedimento

Composição	Valor Obtido (g Kg ⁻¹)
Areia grossa (2 – 0,20 mm)	100
Areia fina (0,20 – 0,05 mm)	12
Silte (0,05 – 0,02 mm)	388
Argila total (< 0,002 mm)	500

Determinação das concentrações dos metais pesados

As taxas de recuperação obtidas para os metais Cd, Cr, Ni, Pb e Zn no material de referência certificado BCR-141R foram respectivamente de: 148%, 66%, 89%, 104% e 101%. Com exceção do Cr e do Cd, todos os metais apresentaram percentuais de recuperação dentro da faixa de 75-125% recomendada internacionalmente (USEPA, 1996).

A baixa recuperação do Cr pode ser explicada pelo fato de que esse material certificado não apresentou uma solubilização total na digestão por micro-ondas, além de que o Cr, sendo um elemento refratário, estar fortemente ligado aos silicatos de difícil solubilização (HORTELLANI E SARKIS, 2008). Em relação ao Cd, provavelmente ocorreu algum erro aleatório durante o procedimento analítico já que o percentual de recuperação obtido foi de aproximadamente 146%.

Tabela 3. Concentrações dos metais pesados (mg kg⁻¹) médias e obtidas em cada ponto de amostragem.

Ponto	Cd	Cr	Ni	Pb	Zn
M1	3,9	24,6	33,8	43,2	64,5
M2	4,1	28,3	31,8	34,8	63,5
M3	4,0	30,6	35,4	43,6	79,5
M4	4,2	34,7	34,2	44,0	81,9
M5	4,7	32,9	34,6	43,6	80,7
x±dp	4,2±0,3	30,2±4	34,0±1	42,1±3	74,1±9

x- média; dp- desvio padrão.

Para a verificação do impacto causado pela presença desses metais poluentes, foram considerados dois critérios: um foi estabelecido pela legislação canadense, e define dois limites e três faixas para sedimentos de águas salobras e salinas: o TEL (que indica o nível abaixo do qual não ocorre efeito adverso à biota) e o PEL (que é o nível acima do qual é provável a ocorrência de efeito adverso à biota), e a faixa entre o TEL e o PEL, que representa uma possível ocorrência de efeito adverso à biota. O outro é o critério americano que define dois limites e três faixas para definir a qualidade dos sedimentos: o ERL (que indica o limite de concentração abaixo do qual os sedimentos raramente são tóxicos); o ERM (que indica que os sedimentos provavelmente são tóxicos quando algum elemento metálico ultrapassa esse valor) e a faixa entre o ERL e o ERM que indica que os sedimentos possivelmente são tóxicos.

Tabela 4 . Limites TEL (“Threshold Effect Level”) - PEL (“Probable Effect Level”) e ERL (“Effects Range – Low”) –ERM (“Effects Range-Medium”) para os metais pesados analisados em mg Kg⁻¹.

Metal pesado	TEL ^a	PEL ^a	ERL ^b	ERM ^b
Cd	0,7	4,21	1,2	9,6
Cr	52,3	160	81	370
Ni	15,9	42,8	20,9	51,6
Pb	30,2	112	46,7	218
Zn	124	271	150	410

^asedimentos de água salobra e salina.

^b sedimentos estuarinos e marinhos.

Os resultados obtidos mostram que dentre os metais analisados (Tabela 3) o Cd (4,2±0,3 mg Kg⁻¹) e Ni (34±1 mg Kg⁻¹) apresentaram teores entre os níveis de referência TEL/PEL e ERL/ERM, indicando possível ocorrência de efeito adverso à biota e que os sedimentos possivelmente são tóxicos com relação a esses elementos (Tabela 4). O Pb (42,1±3 mg Kg⁻¹) apresentou teores entre os níveis TEL/PEL (indicando possível ocorrência de efeito adverso à biota) e abaixo do ERL (indicando que os sedimentos raramente são tóxicos em relação a este elemento). O Cr e o Zn apresentaram teores abaixo dos níveis TEL e ERL, sendo os metais com menor grau de contaminação do presente estudo.

CONCLUSÃO

Os resultados mostraram que o manguezal do Saco do Mamanguá apresenta teores médios de Cd, Ni e Pb acima dos níveis estabelecidos como critérios de qualidade de sedimentos dos órgãos ambientais canadense e norte americano.

Os teores dos metais pesados encontrados nos sedimentos de manguezais do Saco do Mamanguá, que está localizado em uma Reserva Biológica, demonstram a vulnerabilidade de uma unidade de conservação frente a agentes remotos, como as fontes de contaminação antrópica da Baía da Ilha Grande.

Os resultados analíticos apresentados no presente estudo podem contribuir para o estabelecimento de critérios e valores orientadores de qualidade de sedimentos marinhos pelos órgãos ambientais nacionais. Legislações ambientais mais restritivas podem contribuir para minimizar e prevenir os impactos ambientais causados por atividades antrópicas nos manguezais do Saco do Mamanguá, preservando esta área e mantendo-a como referência para manguezais não contaminados.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BAIRD, Colin (2002) Química ambiental. 2ª Ed., Porto Alegre. Ed. Bookman, 622p.
- BRASIL. Constituição da República Federativa do Brasil, 1988.
- _____. Resolução nº 344 de 25 de Março de 2004. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res04/res34404.xml>>.
- Cardoso A. G. A., *J. Braz. Chem. Soc.* 2001, 12, 767.
- CLARK Malcolm W.; McCONCHIE D.; LEWIS D. W.; SAENGER P.. Redox stratification and heavy metal partitioning in *Avicennia*-dominated mangrove sediments: a geochemical model. *Chemical Geology*. v.149, n. 3-4, p. 147-171, 1998.
- CREED, J. C.; PIRES, D. O.; FIGUEIREDO M. A. O. (2007) Biodiversidade Marinha da Baía de Ilha Grande. Brasília. Ministério do Meio Ambiente, 417p.
- EMBRAPA – Projeto Manguezais. Disponível em: <http://www.cnpma.embrapa.br/site_proje>

- to_manguezais/importancia.htm>. Acesso em 13 out. 2009.
8. EMBRAPA (1997) Manual de métodos de análise de solo. 2. ed. Rio de Janeiro. Embrapa Solos.
 9. HOROWITZ, A. (1991) A primer on sediment- trace element chemistry. 2ª ed., Boca Raton. Lewis Publishers
 10. HORTELLANI, M. A.; SARKIS, J. E. S.. Avaliação da contaminação por elementos metálicos dos sedimentos do estuário Santos - São Vicente. *Química Nova*. v. 31, n. 1, p. 10-19, 2008.
 11. Lacerda, L.D. (1998) Biogeochemistry of Trace Metals and Diffuse Pollution in Mangrove Ecosystems. Okinawa, International Society for Mangrove Ecosystems.
 12. Lacerda, L.D., Rezende, C.E., Aragon, G.T., Ovalle, A.R., **Water, Air and Soil Pollution**. 1991 56/ 57, 513;
 13. Lima, M. C.; Giacomelli, M. B. O.; Süpp, V.; Roberge, F. D.; Barrera, P. B; **Quim. Nova** 2001, 24, 734.
 14. MAYER, L. M.; FINK, K. F. R.. Granulometric dependence of chromium accumulation in estuarine sediments in Maine.. *Estuarine, coastal and shelf science*. v.11, p. 491-503, 1980.
 15. MEDEIROS, R. L. S. *Avaliação das condições química e física dos sedimentos do estuário Jundiá - Potengi*. 107 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Centro de Ciências Exatas e da Terra da UFRN, Natal, 2009.
 16. MELAKU, S.; DAMNS, MOENS, L.. Determination of trace elements in agricultural soil samples by inductively coupled plasma-mass spectrometry: Microwave acid digestion versus aqua regia extraction. **Analytica chimica acta**. v. 543, p. 117-123, 2005.
 17. Moreira, R. C. A.; Boaventura, G. R.; **Quim. Nova** 2003, 26, 812.
 18. Peters, E.C., Gassman, N.J., Firman, J.C., Richmond, R.H., Power, E.A., **Environmental Toxicology and Chemistry** 1997, 16, 12.
 19. QUINÁGLIA, G. A. *Caracterização dos níveis basais de concentração de metais nos sedimentos do sistema estuarino da baixada santista*. 269 f. Tese (Doutorado em Química). Instituto de Química da USP, São Paulo, 2006.
 20. RIBEIRO, A.B. *Procedimento de fracionamento comparado a modelo de atenuação para a avaliação de mobilidade de metais pesados em sedimentos da Baía de Sepetiba, Rio de Janeiro* .159 f. Tese (Doutorado em Ciências) – Instituto de Pesquisas Energéticas, São Paulo, 2001.
 21. Sadiq, M., Zaidi, T.H., **Science of the Total Environment**. 1994, 155, 18.
 22. SALOMONS, W.; STIGLIANI, W. M. (1995) Biogeodynamics of pollutants in soils and sediments: Risk assesment of delayed and non linear responses. Berlin, Springer.
 23. SCHAEFFER-NOVELLI, Yara. Perfil dos ecossistemas litorâneos brasileiros, com especial ênfase sobre o ecossistema manguezal. *Publicação Especial, Instituto Oceanográfico, São Paulo, 7*: 1-16., 1989
 24. SEDNET <http://www.sednet.org>, acessada em Dezembro 2010.
 25. Silva, C.A.R., Lacerda, L.D., Rezende, C.E., **Biotropica** 1990, 22, 339;
 26. Silveira, G. N.; Brandão, H. B. Aspectos da gestão da reserva ecológica da Juatinga sob a luz da gestão ambiental sob a luz da legislação ambiental considerando a ocupação por comunidades caiçaras. Tese Reserva da Juatinga – IEF/RJ e COPPE/UFRJ, 2009.
 27. Soares, M. L. G.; Chaves, F. O.; Corrêa, F. M.; Silva-Jr., C. M. G.; *Anuário do Instituto de Geociências – UFRJ* 2003, 26, 101.
 28. SPALDING, M.; KAINUMA, M.; COLLINS, L. (2010) World atlas of mangroves. London. Earthscan, 319 p.
 29. Tam, N.F.Y., Wong, Y.S., **Marine Pollution Bulletin** 1995, 31, 254. 17.
 30. Teixeira, C. L. *Caracterização do sedimento superficial das enseadas da baía de Ilha Grande-RJ, com ênfase na distribuição espacial de metais*. 150p. Dissertação (Mestrado em Geociências-Geoquímica). Programa de Pós-Graduação em Geoquímica da Universidade Federal Fluminense, Niterói, 2009.
 31. U. S. EPA: United States Environmental Protection Agency . Inductively coupled plasma – Atomic absorption emission spectrometry. Method 6010B. Revision 2, December 1996. Disponível em: <

- <http://www.epa.gov/wastes/hazard/testmethods/sw846/pdfs/6010c.pdf>>. Acesso em: 09 jun. 2010.
32. Vallhay, J.; Lacerda, L.D., *Ciência e Cultura* 1980, 32, 863.
33. VELHO, A. M. A. *Mutagênese ambiental: estabelecimento de valores de referência*

para manguezais da baía da Ilha Grande. 120f. Dissertação (Mestrado em Biologia). Programa de Pós-Graduação em Biologia da Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009.



INCORPORAÇÃO DA ENZIMA POLIFENOLOXIDASE EM FOSFATO DE CÁLCIO LAMELAR



INCORPORATION OF THE POLYPHENOLOXIDASE ENZYME IN LAMELLAR CALCIUM PHOSPHATE

CESÁRIO, Moisés Rômolos^{1*}; BEZERRA, Franciel Aureliano²; LIMA, Cícero Bosco Alves de³;

¹ Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Instituto de Química, Campus Universitário Lagoa Nova, cep 59072-970, Natal – RN, Brasil
(fone: +55 84 3215 3825)

^{2,3} Universidade do Estado do Rio Grande do Norte, Departamento de Química, Rua Almino Afonso, 478, cep 59610-210, Mossoró – RN, Brasil
(fone: +55 84 3315 2235)

* *Autor correspondente*
e-mail: romolosquimica@hotmail.com

Received 16 May 2013; received in revised form 20 May 2013; accepted 9 September 2013

RESUMO

A presente investigação trata da produção, purificação e incorporação da enzima polifenoloxidase (PPO), extraída do inhame bruto (*Alocasia macrorhiza*), em fosfato de cálcio esfoliado com tetrabutylamônio, seguido por um tratamento subsequente com acetato de celulose. O difratograma de raios-X apresentou um composto de fosfato de cálcio amorfo esfoliado após a adição da solução de enzima. Na curva termogravimétrica este composto final apresentou perda de massa devido à saída da enzima polifenoloxidase e a partir do espectro de infravermelho foram identificadas as bandas atribuídas às ligações NH a 1550 cm^{-1} e a 1600 cm^{-1} . Também bandas em 1040 e 1200 cm^{-1} está relacionado com estiramento dos grupos fosfato. O processo de intercalação acontece devido à mudança na cristalinidade do fosfato com a adição de PPO.

Palavras-chave: *enzima, polifenoloxidase, fosfato de cálcio.*

ABSTRACT

The present investigation deals the production, purification and incorporation of the enzyme polyphenoloxidase (PPO), from yam crude extracted (*Alocasia macrorhiza*), on exfoliated calcium phosphate with tetrabutylammonium, it was followed by a subsequent treatment with cellulose acetate. The X-ray diffractogram shows an amorphous exfoliated calcium phosphate compound after adding the enzyme solution. In the thermogravimetric curve this final compound presented also mass losses due to the output of the enzyme polyphenoloxidase and through infrared spectrum were identified the bands assigned to NH bonds at 1550 cm^{-1} and at 1600 cm^{-1} . Also bands at 1040 and 1200 cm^{-1} related to phosphate stretching groups. The intercalation process occurs because of change in crystallinity of the phosphate with the addition of PPO.

Keywords: *enzyme, polyphenoloxidase, calcium phosphate.*

INTRODUÇÃO

A enzima polifenoloxidase (E.C 1.10.3.2) está associada ao escurecimento decorrente da ação da mesma, quando em presença de substratos fenólicos (Murata *et al.*, 1995, Mazzafera *et al.*, 2002, Vieira *et al.*, 1998). Considerando a presença dessa enzima nos vegetais, tais como erva mate, batata, inhame etc, vislumbra-se a possibilidade de extração destas enzimas oxidativas que apresentam potencial de aplicação tecnológica. Algumas publicações indicam uma tendência recente da utilização de tecidos e/ou extratos brutos, em substituição às enzimas purificadas, como na confecção de biossensores e/ou procedimentos de análise, pois são extremamente econômicos e geralmente possuem tempo de vida superior àqueles métodos que utilizam enzimas purificadas. A polifenoloxidase de cogumelos e batatas imobilizadas é usada sobre uma membrana externa de um eletrodo de oxigênio, para determinar substratos fenólicos em águas residuais de cozinhas industriais. Também foi desenvolvido um biossensor para substrato fenólico, utilizando como fonte enzimática o extrato bruto de polifenoloxidase, oriundo de diversos vegetais (Mazzafera *et al.*, 2002, Vieira *et al.*, 1998, King *et al.*, 1980).

Apesar deste cenário, ainda são poucos os métodos enzimáticos descritos que empregam extrato bruto de tecidos vegetais. Atualmente, a biocatálise que consiste na aplicação de enzimas em síntese, representa uma alternativa viável em síntese orgânica para a chamada “química ecologicamente correta” (Química Verde), principalmente pelo controle ambiental. Os métodos enzimáticos convencionais têm sido empregados em meio aquoso, principalmente devido à ideia preconcebida de que este é um bom ambiente, para a manutenção da conformação estrutural da enzima cataliticamente ativa (Mazzafera *et al.*, 2002, Vieira *et al.*, 1998, King *et al.*, 1980, Clément *et al.*, 2005).

Materiais hospedeiros tais como os fosfatos inorgânicos lamelares são excelentes para a imobilização de proteínas e enzimas, pelo fato de apresentarem-se como ótimos trocadores iônicos e são capazes de ligar-se a uma variedade de íons metálicos e a cátions orgânicos nas regiões lamelares. A utilização do estudo da intercalação serve para verificar o

comportamento ou a orientação do hóspede dentro do espaço interlamelar. Como os efeitos interativos entre as lamelas dos fosfatos são fracos, a distância entre as mesmas pode ser facilmente aumentada, para proporcionar uma melhor acomodação das moléculas intercaladas (Kim *et al.*, 1993, Keller *et al.*, 1994, Suárez *et al.*, 1997, Ogawa *et al.*, 1997, Ferreira *et al.*, 1994). As moléculas hóspedes incluídas, por exemplo, um complexo metálico tris(diimina), ciclodextrina ou enzimas, podem se ligar eletrostaticamente ou por interações de van der Waals, com as lamelas ativadas em ambos os lados. Nessa direção, o composto α -fosfato de zircônio, $Zr(HPO_4)_2 \cdot nH_2O$, abreviado como α -ZrP é um sólido ácido lamelar que pode ser ativado por reação com uma base, tal como, o íon volumoso n-tetrabutylamônio, TBA^+ , que é forçado a intercalar por neutralização nos espaços interlamelares ácidos, até formar um coloide permanente (Erlanger *et al.*, 2001, Chen *et al.*, 2001, Chun *et al.*, 2003, Gornael *et al.*, 1949).

A presente investigação trata da afinidade, a organização, a atividade e o potencial natural da fração extraída de inhame que contém a enzima polifenol a ser incorporada no fosfato inorgânico lamelar esfoliado, após a sua ação em acetato de celulose proveniente de filtros de cigarros (“filter tow”), usado como suporte para migração de polifenoloxidase a baixa temperatura (Vieira *et al.*, 1998, Samios *et al.*, 1997).

Dentro deste contexto é importante que se desenvolva novos e eficazes materiais e se conte com metodologias de determinação e quantificação dos diversos tipos de poluentes, com rapidez e seletividade, características encontradas, por exemplo, em sensores químicos ou biossensores (Vieira *et al.*, 1998, Cesário *et al.*, 2011, Bhatia *et al.*, 2010, Calvo *et al.*, 1997, Campanella *et al.*, 1993, Mohammadi *et al.*, 2009).

PARTE EXPERIMENTAL

Todos os reagentes são de grau analítico, como fosfato de amônio, $(NH_4)_2HPO_4$, cloreto de cálcio, $CaCl_2 \cdot 2H_2O$, hidróxido de tetrabutylamônio, $(C_4H_9)_4N^+OH^-$, sulfato de cobre, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, iodeto de potássio, KI, tartarato de sódio e potássio, $KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$, hidróxido de sódio, NaOH. O inhame (*alocassia macrorrhiza*) foi

obtido no mercado de Mossoró, RN. O antioxidante utilizado foi o ácido ascórbico. As pontas de cigarros consumidos sem tratamento prévio foram coletadas na cidade de Mossoró, RN. O pirogalol e as soluções foram preparadas em tampão fosfato 0,10 mol dm⁻³ em pH 7,0. Todas as soluções foram preparadas com água destilada.

O procedimento para obtenção dos resultados discutidos neste artigo segue o diagrama como mostrado na Figura. 1. Em uma primeira etapa é feita a extração, análise e purificação da polifenoloxidase (PFO) e logo após é feita a síntese de fosfato de cálcio (CaP), sua esfoliação com hidróxido tetrabutilamônio (TBA⁺OH⁻), adição da solução enzimática e mistura de fibras de acetato de celulose e finalmente obtenção do material para biossensor.

As medidas da atividade da enzima foram conduzidas usando um espectrofotômetro UV mini 1240 SHIMADZU e as medidas da tensão superficial usando um tensiômetro de Du Nouy.

Os difratogramas de raios X foram obtidos em um difratômetro, modelo XD3A, marca Shimadzu, com velocidade de varredura de 0,030 ° s⁻¹, utilizando como fonte de radiação o CuK α ($\lambda = 1,54$ nm com 2θ variando entre 1,5 a 70°), voltagem de 2 mV, à temperatura ambiente e a distância interlamelar foi calculada usando a Lei de Bragg, a qual estabelece a relação entre o ângulo de difração e a distância entre os planos que a originaram na fase cristalina, dada pela expressão:

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (\text{Eq. 1})$$

Onde d é o espaço basal e θ variando é o ângulo de difração para n , um valor inteiro (Lima *et al.*, 2004, Hyuk-Nyun *et al.*, 1997).

Os espectros de absorção na região do infravermelho foram obtidos através do espectrofotômetro de marca Bomem, modelo MB Series, com transformada de Fourier, utilizando pastilhas de Kbr com 1 % de amostra, na região de 4000 a 400 cm⁻¹, com resolução de 4 cm⁻¹ e 32 acumulações.

As curvas termogravimétricas foram obtidas em uma termobalança, marca DuPont, modelo 1090, em um intervalo de 300 a 1200 K, com razão de aquecimento de 0,16 K s⁻¹, em atmosfera de nitrogênio.

2.1. Obtenção do extrato bruto de polifenoloxidase

Para preparar o extrato bruto de PFO, 100 g do tubérculo de inhame foram homogeneizadas em liquidificador com 200 cm³ de tampão fosfato 0,10 mol dm⁻³, pH entre 6 e 8, contendo 10 g de ácido ascórbico. Utilizou-se ácido ascórbico para diminuir a oxidação da enzima polifenol oxidase durante o processo. A seguir, o material foi filtrado e centrifugado a 6000 rpm, durante 60 min. As soluções sobrenadantes foram armazenadas em refrigerador e utilizadas como fonte enzimática na construção de membranas para biossensor (Lima *et al.*, 2004, Hyuk-Nyun *et al.*, 1997, Skladal, 1991, Anderson *et al.*, 1968, Carneiro *et al.*, 2003).

2.2. Efeitos do pH

A atividade da enzima foi determinada no intervalo de pH entre 6 e 8 usando 0,10 mol dm⁻³ de tampão fosfato e pirogalol (trifenol) como substrato.

2.3. Atividade da enzima

A atividade da enzima foi determinada pela medida de absorbância em 450 nm, da melanina resultante da polimerização da quinona, formada após a reação entre 0,20 cm³ da solução sobrenadante e 2,8 cm³ de solução 0,050 mol dm⁻³ de pirogalol em tampão fosfato 0,10 mol dm⁻³ com pH entre 6 e 8 a 298 K. A atividade enzimática (A_t , U/cm³) foi calculada a partir da curva de absorbância versus o tempo de reação usando a expressão:

$$A_t = \frac{1000 \Delta_{abs}}{V \times \Delta t} \quad (\text{Eq. 2})$$

Sendo, V o volume da solução resultante (enzima mais pirogalol) 3,0 cm³, Δt a variação do tempo da reação enzimática e Δ_{abs} a variação da absorbância da solução da reação observada. Uma unidade de polifenoloxidase (U) é definida como a quantidade de enzima que causa um aumento de 0,0010 na absorbância por min dentro das condições descritas (Eunice *et al.*, 2002).

2.4. Diálise

A purificação de uma proteína inicia-se com a liberação do material biológico onde ocorre em órgãos, tecidos ou células isoladas,

como hemácias, bactérias e leveduras, através do rompimento destas estruturas, que pode ser obtido por metodologias diversas (Gornael *et al.*, 1949, Solomom *et al.*, 1993, Kavrayan *et al.*, 2001). O método de purificação a ser escolhido dependerá da proteína que se pretende isolar, e usualmente, empregam-se combinações sequenciais de diferentes métodos. Frequentemente, o primeiro passo empregado para separação de proteínas de extratos brutos é a precipitação por adição de sais como sulfato de amônio ou solventes orgânicos miscíveis com água. Neste caso a separação baseia-se em diferenças de solubilidade apresentadas pelas proteínas. Na presente investigação, o processo rotineiramente utilizado foi o da diálise, que representa um tipo de filtração molecular.

O método do biureto é mais apropriado para proteínas cujas soluções são incolores, ou seja, para proteínas simples não conjugadas. A cor desenvolvida numa reação de íons de cobre em meio alcalino com estas proteínas deve-se unicamente a sua complexação com os nitrogênios das ligações peptídicas e a sua intensidade é proporcional à quantidade de tais ligações (Erlanger *et al.*, 2001, Gornael *et al.*, 1949).

O reagente biureto é composto por 6,0 g dm^{-3} de sulfato de cobre, 5,0 g dm^{-3} de iodeto de potássio, 18,0 g dm^{-3} de tartarato de sódio e potássio, em 0,20 mol dm^{-3} de hidróxido de sódio. A solução era preparada semanalmente, armazenada em frasco de polietileno e protegida da luz. Cada medida foi realizada tomando-se seis tubos de ensaio numerados, que receberam solução padrão de polifenoloxidase 0,93 mg/cm^3 , água destilada para se ter sempre o mesmo volume final e reagente do biureto(14) segundo a Tabela 1.

Os tubos foram agitados para misturar as soluções e encubados ao mesmo tempo em banho-maria a 37 °C, durante 15 min, para que houvesse desenvolvimento de cor. Ao final deste tempo, os tubos foram retirados do banho e o conteúdo de cada um deles transferidos sequencialmente para a cubeta do espectrofotômetro.

Para calcular a concentração da amostra foi usada a expressão (Gornael *et al.*, 1949, Eunice *et al.*, 2002):

$$A_x = (A_p / C_p) \times 1 \times C_x \quad (\text{Eq. 3})$$

sendo A_p e A_x as absorbâncias do padrão e da amostra desconhecida, C_p e C_x as respectivas concentrações.

2.5. Síntese do fosfato de cálcio

O fosfato de cálcio (CaP) foi sintetizado adicionando-se lentamente uma solução diluída de cloreto de cálcio diidratado a uma solução de fosfato de amônio dibásico e aquecida a 363 K (Keller *et al.*, 1994, Lima *et al.*, 2004). O composto obtido foi esfoliado com soluções de hidróxido de tetrabutylamônio (TBA+OH-). Nessa operação CAP foi titulado com solução 0,50 mol dm^{-3} de TBA+OH- em pH 8,0 até obter uma suspensão (Calvo *et al.*, 1997). Fez-se logo em seguida, a incorporação da enzima polifenoloxidase às lamelas do CAPesf, misturando-se 10,0 cm^3 de extrato bruto enzimático à 0,50 cm^3 da suspensão do esfoliado e obtivemos uma mistura denominada como EnzCAPesf (Solomom *et al.*, 1993, Kavrayan *et al.*, 2001, Zaia *et al.*, 1998, Azevedo *et al.*, 2005).

2.6. Reaproveitamento de Fibras de Cigarro

A polpa de filtros de acetato de celulose sem prévio uso foi preparada em liquidificador por desagregação em água. Em seguida essa polpa foi banhada com a mistura do extrato bruto enzimático e fosfato esfoliado durante dois dias com filtração posterior. Um sólido branco foi obtido e o utilizaremos futuramente como material para biossensor.

RESULTADOS E DISCUSSÃO:

As dificuldades inerentes à purificação e à multiplicidade que elas exibem contribuem para a falta de progresso em definir a estrutura dessa proteína. Na ausência de cristais suficientemente puros para análise cristalográfica por raios X, a estrutura sólida das proteínas permanece indefinida. Do ponto de vista estrutural, a polifenoloxidase é uma enzima que contém dois íons cobre como sítios ativos e, portanto, podem ser determinados pelo clássico método do biureto (Mazzafera *et al.*, 2002, Chun *et al.*, 2003, Gornael *et al.*, 1949, Solomom *et al.*, 1993). Apesar da toxicidade dos fenóis e seus derivados, devidos às atividades industriais, alguns resíduos relacionados com a intensa produção vem de plásticos, corantes, tintas, detergentes,

desinfetantes, refinaria de petróleo e principalmente de papel e celulose. As pesquisas com tecidos vegetais de um modo geral utilizam fenóis como substratos, daí o emprego do pirogalol. Assim, a polifenoloxidase (PFO) catalisa a oxidação de fenóis pelo oxigênio molecular com produção de quinonas, cuja polimerização forma melaninas. O decréscimo da concentração de oxigênio nas reações enzimáticas é inversamente proporcional às concentrações dos substratos fenólicos. Assim, os fenóis (pirogalol, catecol, fenol e p-cresol) podem ser dosados diretamente em soluções com essa enzima. A massa molar das polifenoloxidases varia de 57 a 62 kDa, com exceção da PFO do cogumelo que apresenta 128 kDa, possuindo duas cadeias maiores com massas de 43-45 kDa, onde estão os sítios ativos e duas menores com 13 kDa cada. O cobre binuclear pertencente às unidades acopladas antiferromagneticamente, situadas próximo ao sítio ativo, capazes de se ligar ao dioxigênio para formar um complexo dioxigênio-dicobre (II).

Com base na atividade enzimática em função do pH cujo valor máximo descrito na literatura é aproximadamente em pH 7,0, (Vieira *et al.*, 1998, Cesário *et al.*, 2011, Anderson *et al.*, 1968, Carneiro *et al.*, 2003) analisou-se a concentração da enzima da amostra estudada, cujos resultados são apresentados na Figura 2. Com base na absorvância de 0,156 determinado para a amostra desconhecida, o valor de Cx foi calculado e foi igual a 0,43 mg cm⁻¹. Por outro lado, para a concentração padrão o valor encontrado foi 0,93 mg cm⁻¹ relacionada com a absorvância correspondente a 0,33.

O hidrogenofosfato de cálcio é um sólido cristalino que quando titulado com o agente esfoliante favorece a neutralização e possibilita a intercalação do cátion tributilamônio (TBA⁺), devido à reação do grupo hidroxila livre da superfície do fosfato à lamela que fica com carga negativa. Neste processo, o sólido deve ter uma composição Ca(H₂PO₄)[TBA⁺]₂PO₄·H₂O que disperso em água forma um coloide branco, com a esperada separação das lamelas. Devido à baixa densidade de carga, os íons TBA⁺ serão deslocados quantitativamente por cátions de maior densidade de carga, ou seja, é um bom grupo lábil para as reações de intercalação posterior (Keller *et al.*, 1994, Hyuk-Nyun *et al.*, 1997).

A distância basal do fosfato de cálcio de 697 pm aumenta para 1514 pm quando intercalado, como mostrado nas Figuras 3a e 3b, respectivamente. Porém, a existência do pico basal intenso e fino indica uma excelente cristalinidade do composto. Esse fato é esperado porque o TBA⁺ possui uma distância próxima a 1000 pm. Por outro lado, quando ao composto foi adicionado à suspensão enzimática de polifenoloxidase observou-se perda de cristalinidade (Burton, 1994, Machlan *et al.*, 1990, Clearfield *et al.*, 1995) como pode ser visto na Figura 3c. A mistura composta de fosfato-TBA-polifenol não produz qualquer precipitado, no entanto, quando o acetato de celulose é adicionado há formação, e é justamente o material para biossensor. Isto ocorre devido ao fato do éster acetato de celulose conter grupos químicos capazes de ligar-se a PO₄³⁻ TBA⁺. Assim a enzima está envolvida nesse sistema entre os grupos fosfato-acetato que foram estabilizados pelo *crosslinking* bifuncional devido à presença de vários grupos. Da mesma forma, a enzima foi estabilizada nesse sistema *crosslinking* com o mesmo conjunto de grupos ativos bifuncionais. A solução enzimática pode conter na sua estrutura, além de íons cobre, grupos fenila, oxigênio, nitrogênio e também resíduos de aminoácidos que consistem em grupos ionizáveis e/ou grupos hidrofóbicos com reatividade química variável. Associado a isso é possível a existência de pelo menos uma região da macromolécula chamado de "campo" com características hidrofóbicas. Esses resíduos de aminoácidos e/ou domínios podem participar da interação da enzima com o suporte por ligações fracas (adsorção) ou covalentes simples ou covalentes *crosslinking* (Erlanger *et al.*, 2001, Chen *et al.*, 2001). Considerando a afinidade dos grupos que constituem a cadeia polimérica do acetato de celulose com água, conclui-se que os grupos hidrofóbicos acetil e os grupos hidrofílicos hidroxila podem formar ligações de hidrogênio com a água, e interagir com o fosfato para formar acetil-fosfato, como mostrado na Figura 1. Tal como sugerido pelo difratograma final apresentado na Figura 3c, a formação de um composto amorfo ocorreu após a mistura com o substrato enzimático. Esse comportamento indica que a enzima deve ser inserida dentro da cavidade interlamelar, gerando um largo pico (Yamauchi *et al.*, 2004). Este processo provoca uma variação na tensão superficial da água, como mostrado pelos valores constantes na

Tabela 2 e também apresenta uma diminuição quando a enzima é intercalada.

Tabela 2. Tensão superficial (TS) e densidade (d) das amostras envolvendo a enzima no fosfato de cálcio (EnzCaPesf)

Amostras	TS (mN m ⁻¹)	d(g dm ⁻³)
EnzCaPesf	20,9 ± 0,05	779
H ₂ O	70,0 ± 0,05	990

O efeito da reação de fosfato de cálcio com hidróxido de tetrabutilamônio é mostrado na Figura 4. Uma banda muito intensa e larga em 3404 cm⁻¹ atribuída ao modo de estiramento vibracional de grupos OH⁻ e de moléculas de água coordenadas à estrutura do fosfato de cálcio. A presença de duas bandas em 2989 e 2866 cm⁻¹ deve corresponder ao estiramento C-H. As bandas características do grupo fosfato aparecem em 1057 e 1025 cm⁻¹ e ao estiramento simétrico da ligação P-O em 889 cm⁻¹.

Analisando o espectro da Figura 5, após a enzima ser introduzida na matriz inorgânica lamelar se identificam as bandas: a) em 1550 cm⁻¹ e em 1600 cm⁻¹ atribuídas às ligações N-H, b) em 1400-1500 cm⁻¹ características de estiramentos C=C (aromático), c) em 1730 cm⁻¹ relativa a C=O ou efeito de conjugação similar a C=N e d) em 1040 cm⁻¹ e outra em 1200 cm⁻¹ dos estiramentos relacionados ao fosfato. Nota-se que há, portanto, reações de grupos funcionais específicos da enzima com substrato e não existe qualquer banda que possa ser atribuída ao modo de estiramento vibracional de grupos OH e de molécula de água (Lima *et al.*, 2004, Yamauchi *et al.*, 2004, Zang *et al.*, 1996, Göni *et al.*, 1996).

A evidência da enzima no sobrenadante após o processo de adsorção foi monitorada por espectrofotometria de ultravioleta-visível (Hyuk-Nyun *et al.*, 1997). A diferença de absorção, em comparação com a solução original sugere absorção parcial ou incorporação da enzima na estrutura inorgânica. Outra prova do sucesso desta operação é demonstrada através de estudos térmicos do fosfato de cálcio com hidróxido de tetrabutilamônio, como mostrado na Figura 6.

Este composto apresentou uma perda de massa constante na curva termogravimétrica, no intervalo de 323 a 523 K, demonstrando que o

fosfato de cálcio decompõe-se quando se aumenta a temperatura. Comportamento semelhante também foram observado quando a enzima foi incorporada ao composto lamelar. Da mesma forma, a curva térmica diferencial mostra a mesma decomposição para chegar também ao resíduo de 10 % (Bideau *et al.*, 1993).

CONCLUSÕES:

A enzima polifenoloxidase extraída do inhame apresenta uma atividade de 860 U/mg em solução tampão 0,10 mol dm⁻³ em pH 7,0. Forma-se uma solução coloidal esbranquiçada quando intercalada com TBA⁺OH⁻. A enzima polifenoloxidase quando sorvida pelas lamelas do fosfato de cálcio provoca um aumento na absorvância, o que sugere uma parcial sorção ou incorporação. Os resultados aqui obtidos confirmam o que já se propunha anteriormente em relação à polifenoloxidase. Dessa forma, abre-se uma nova perspectiva de trabalho com membranas.

Considerando a concentração em função da absorvância, através do método do biureto da amostra desconhecida C_x pode-se calcular o teor de enzima 0,43 mg cm⁻³ para uma absorvância de 0,156, o que se compara com a concentração do padrão 0,93 mg cm⁻³ para uma absorvância de 0,33. No processo de intercalação acontece mudança na cristalinidade do fosfato com a adição da polifenoloxidase, como se comprova pela presença de bandas C-C e PO₄ nos espectros na região do infravermelho, como também demonstram as perdas de massa referente à fração orgânica. Na mistura de enzima com composto intercalado obtém-se um material branco, rígido e sólido, o qual lembra muito bem uma membrana enzima-fosfato ou material para biossensor, o qual será objeto de estudo futuro.

AGRADECIMENTOS:

Agradecemos ao PIBIC- UERN e ao CNPq pelo apoio financeiro à pesquisa.

REFERÊNCIAS:

1. Anderson, R.A., Sowers, J.A, *Phytochemistry*, **1968**, 7, 293.
2. Azevedo, H.S., Leonor, I.B., Alves, C.M., Reis, R.L. *Mater. Sci. Eng*, **2005**, 25, 169.
3. Bhatia, R.B., Brinker, C.J., Gupta, A.K.,

- Singh, A.K. *Chem. Mater*, **2010**, 12, 2434.
4. Bideau, J.L., Bujoli, B., Jouanneaux, A., Payen, C., Palvadeaum, P., Rouxel, J. *Inorg. Chem*, **1993**, 32, 4617.
 5. Burton, S.G. *Catal. Today*, 22 (1994) 459.
 6. Calvo, E.J., Danilowicz, C. *J. Braz. Chem. Soc*, **1997**, 8, 563.
 7. Campanella, L., Beone, T., Sammartino, M.P., Tomassetti, M. *Analyst*, **1993**, 118, 979.
 8. Carneiro, C.E.A., Rolim, H.M.V.K., Fernandes, F.K. *Acta Sci. Biol. Sci*, **2003**, 25, 189.
 9. Cesário, M.R., Moura, D.M.A., Macedo, D.A.; Lima, C.B.A. *Tchê Química*, **2011**, 8, 41.
 10. Chen, R.J., Zhanh, Y., Wang, D., Dai, H., *J. Am. Chem. Soc*, **2001**, 123, 3838.
 11. Chun, O.K., Kim, D., Moom, H.Y., Kang, G.H., Lee, C.Y. *J. Agric. Food Chem*, **2003**, 51, 7240.
 12. Clearfield, A., Wang, J.D., Tian, Y., Stein, E., Bhardwaj, C. *J. Solid State Chem*, **1995**, 117, 275.
 13. Clément, S., Beatriz, J., Philippe, B., Michael, P. *J. Mater. Chem*, **2005**, 15, 3559.
 14. Erlanger, B.F., Chen, B.-X., Zhu, M., Brus, L. *Nano Lett*, **2001**, 1, 465.
 15. Eunice, F.S.V., Cestari, A.R., Alisson, J.P.N., Marina, M.S.F., Airoidi, C. *J. Braz. Chem. Soc*, **2002**, 13, 260.
 16. Ferreira, M., Cheung, M.J.H., Rubner, M.F. *Thin Solid Films*, **1994**, 244, 985.
 17. Göni, A., Rius, J., Insausti, M., Lezama, L.M., Pizarro, J.L., Arriortua, M.I.; Rojo, T. *Chem. Mater*, **1996**, 8, 1052.
 18. Gornaël, A.G., Bardwill, C.J., David, M.M. *J. Biol. Chem*, **1949**, 177, 751.
 19. Hyuk-Nyun, K., Keller, S.W., Thomas, E.M. *Chem. Mater*, **1997**, 9, 1414.
 20. Kavrayan, D., Aydemir, T. *Food Chem*, **2001**, 74, 147.
 21. Keller, S.W., Kim, H.-N., Mallouk, T.E. *J. Am. Chem. Soc*, **1994**, 116, 8817.
 22. Kim, R.M., Pillion, J.E., Burwell, D.A., Groves, J.T., Thomson, M.E. *Inorg. Chem*, **1993**, 21, 4509.
 23. King, W.P., Joseph, K.T., Kissinger, P.T, *J. Assoc. of Anal. Chem*, **1980**, 63, 137.
 24. Lima, C.B.A., Airoidi, C. *Solid State Sci*, **2004**, 6, 1245.
 25. Machlan, D.J., Morgan, K.R. *J. Phys. Chem*, **1990**, 94, 7656.
 26. Mazzafera, P., Gonçalves, K.V., Shimizu, M.M. *Sci. Agric*, **2002**, 59, 695.
 27. Mohammadi, A., Moghadam, A.B., Dinarvand R., Rezaei-Zarchi, S. *Int. J. Electrochem. Sci*, **2009**, 4, 895
 28. Murata, M., Tsurutani, M., Tomita, M., Homma, S., Kaneko, K. *J. Agric. Food Chem*, **1995**, 43, 1115.
 29. Ogawa, M., Kuroda, K. *Bull. Chem. Soc. Jpn*, **1997**, 70, 2593.
 30. Samios, E., Dart, R.K. Dawkins, J.V. *Polymer*, **1997**, 38, 3045.
 31. Skladal, P., *Collect. Czech. Chem. Commun*, 1991, 56, 1427.
 32. Solomom, E.I., Lowery, M.D. *Science*, **1993**, 259, 1575.
 33. Suárez, M., Rodríguez, M.L., Llavona, R., Barcina, L.M., Veja, A., Rodríguez, J. *J. Chem. Soc, Dalton Trans*. 1997, 16, 2757.
 34. Vieira, I.C., Fatibello-Filho, O. *Anal. Chim. Acta*, 1998, 366, 111.
 35. Yamauchi, K., Goda, T., Takcucchi, N., Einaga, H., Tanabe, T. *Biomaterials*, **2004**, 25, 5481.
 36. Zaia, D.A.M., Zaia, C.T.B.V., Lichting, J. *Quim. Nova*, **1998**, 21, 787.
 37. Zang, B., Poojary, D.M., Clearfield, A. *Chem. Mater*, **1996**, 8, 1333.

Tabela 1. Método do biureto com amostras em tubos de ensaio (Tub) para quantificação da PPO em volume da amostra desconhecida (Vdes), tendo o volume da solução padrão (Vpad) 0,93 mg cm⁻³, com adição de volume de água (Vag), sempre com um volume de reagente do biureto de 2,5 cm³

Tubo	Vpad/mg cm ⁻³	Vdes/mg cm ⁻³	Vag/cm ⁻³
1	---	---	1,5
2	0,10	0,10	1,4
3	0,20	0,20	1,3
4	0,40	0,40	1,1
5	0,70	0,70	0,8
6	1,00	1,00	0,5

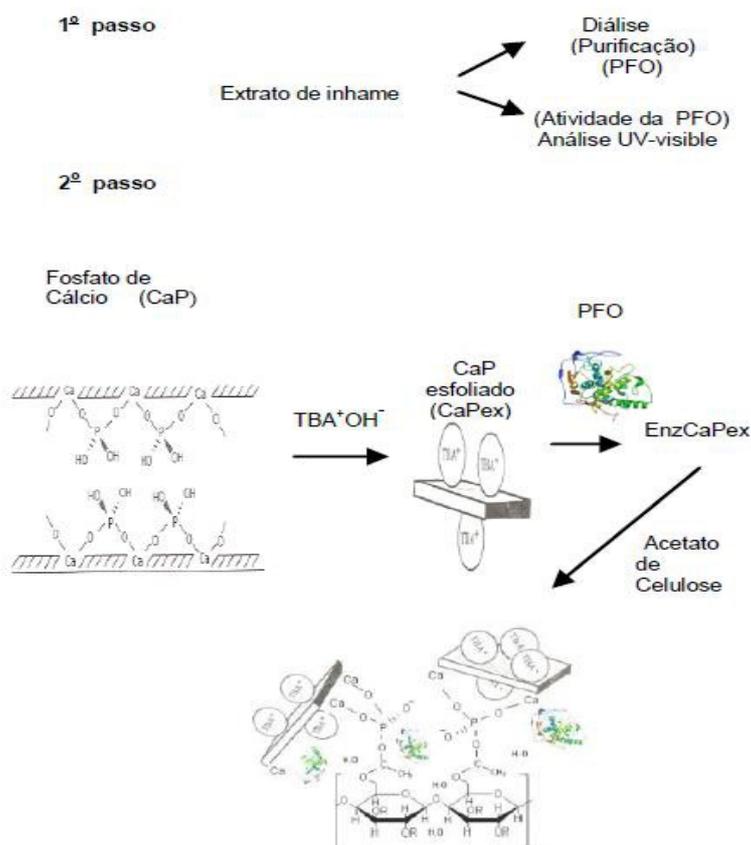


Figura 1. Passos na obtenção do material para biossensor.

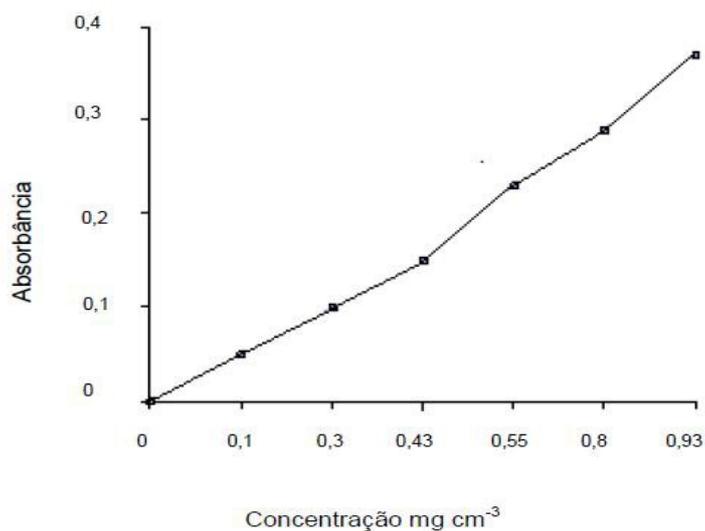


Figura 2. Concentração da PFO na amostra em estudo.

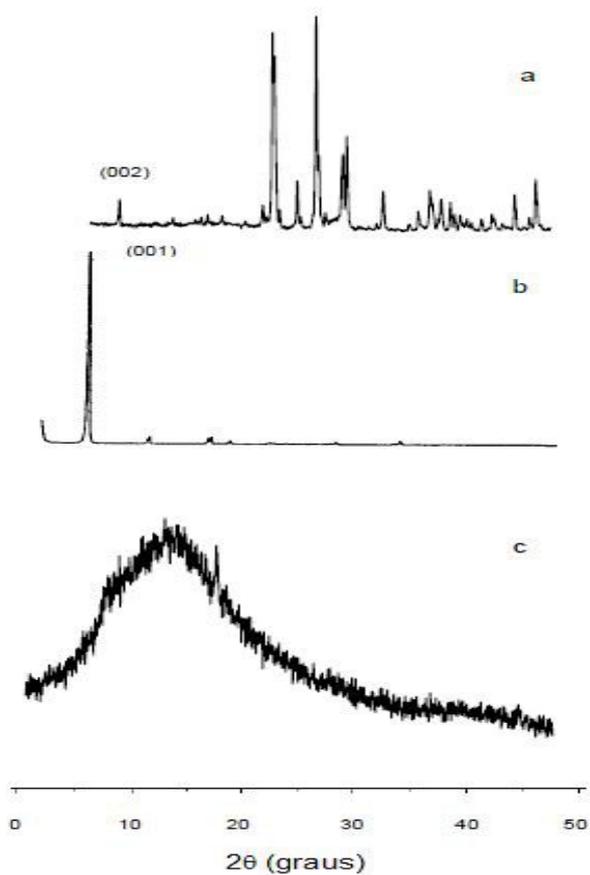


Figura 3. Difratograma de raios-X do fosfato de cálcio (a), na forma esfoliada (b) e fosfato de cálcio esfoliado após reação com a mistura de extrato bruto da polifenoloxidação e da polpa de filtros de acetato de celulose (c)

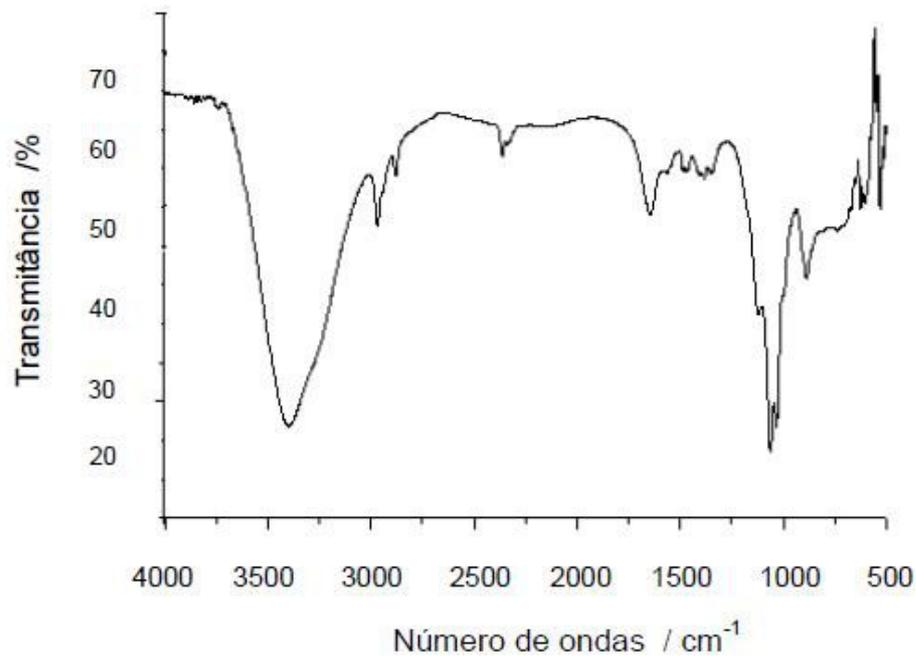


Figura 4. Espectro infravermelho do fosfato de cálcio após reação com o TBA⁺OH⁻

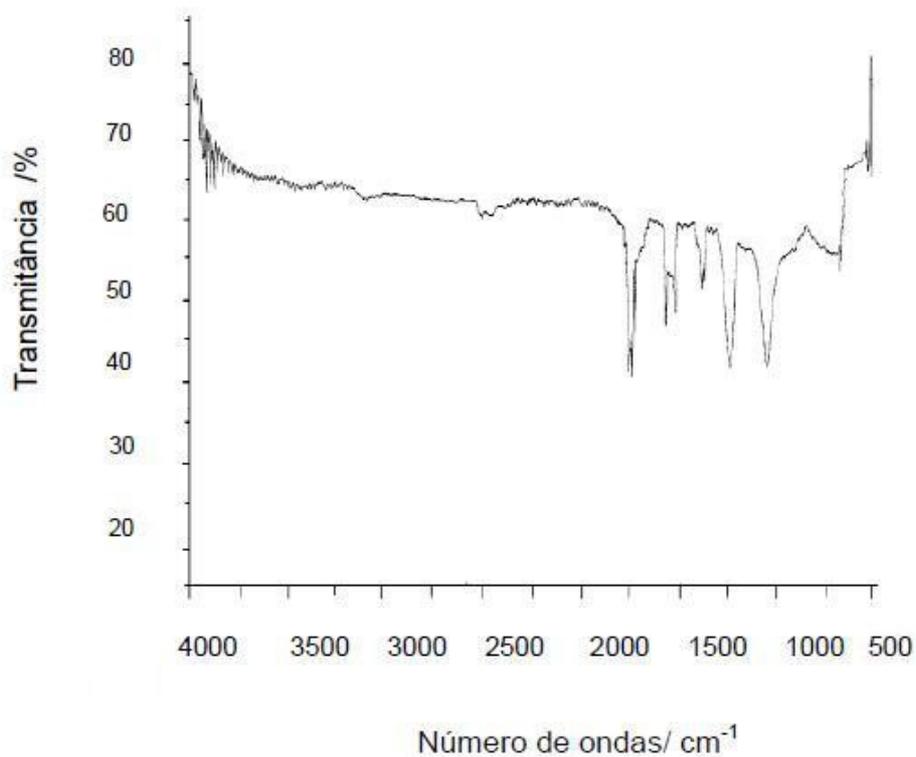


Figura 5. Espectro infravermelho do fosfato de cálcio após reação com o substrato enzimático.

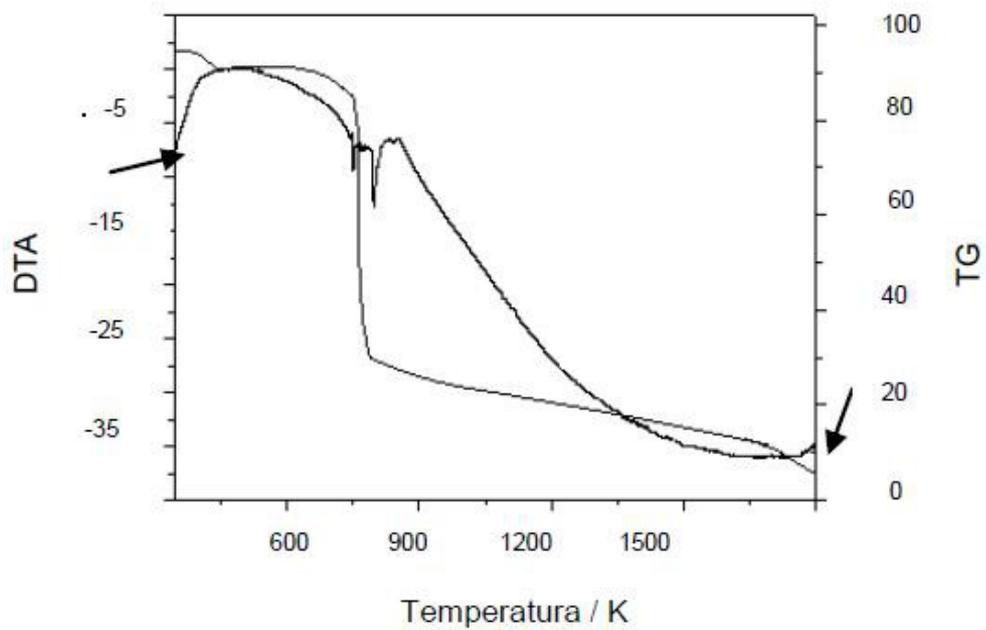


Figura 6. Curva termogravimétrica (TG) e análise térmica diferencial (DTA) do fosfato de cálcio tratado com a enzima.



SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF MALONIC ACID DIHYDRAZIDE AND ITS METAL COMPLEXES



SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE DIHIRAZIDA MELÔNICA E SEUS COMPLEXOS DE METAIS

KAKARLA Ramana Kumar ^a; ALURU Raghavendra Guru Prasad ^{b*}; VINNAKOTA Srilalitha ^b; LAKSHMANA RAO KRISHNA RAO Ravindranath ^c

^aMalla Reddy Engineering College, Hyderabad, A.P., India.
(Phone: + 91 9849243028; fax: +91 84182 00240)

^{b*}ICFAI Foundation for Higher Education, Hyderabad, A.P., India.
(e mail: guruprasadar@yahoo.co.in, Phone:+91 98496 94428)

(Phone: + 91 9849571757; fax: +91 40 23792153)

^cSri Krishnadevaraya University, Anantapur, A.P., India.
(Phone: +91 9866284980; fax: + 91 85542 55804)

Received 25 August 2013; received in revised form 28 August 2000; accepted 28 September 2013

RESUMO

Uma nova série de complexos foi sintetizado através da reação entre malonil dihidrazida (MAH) e manganês, cobre, níquel, zinco, cádmio, cobalto e sais férricos em meio metanólico. Os complexos obtidos foram caracterizados por análise elementar, medidas de condutância molares, eletrônica, de IR e estudos espectrais de RMN de ¹H. Com base nos resultados obtidos, a estequiometria do Fe(III)-MAH e do Co(III)-MAH foi proposta para ser de 1:3 e que para o Cu(II)-MAH, Cd(II)-MAH, Zn(II)-MAH, Mn(II)-MAH, Ni(II)-MAH foi proposta para ser 1:2 (M:L). Foi sugerido que o nitrogênio presente na azometina (>C=N-), grupo com a forma enólica do ligante estava envolvido na formação de complexos. Uma representação clara indicando os sítios ligantes de cada complexo foi descrita. Os complexos metálicos apresentam diferentes arranjos geométricos, tais como tetraédricos, quadrados planos e octaédricos.

Palavras chaves: Ácido malônico dihidrazida, complexos metálicos, análise elementar, caracterização espectral, geometria molecular.

ABSTRACT

A new series of complexes was synthesized by the reaction between malonyl dihydrazide (MAH) and manganese, copper, nickel, zinc, cadmium, cobalt and ferric salts in methanolic medium. The complexes were characterized by elemental analysis, molar conductance measurements, electronic, IR and ¹H NMR spectral studies. Based on the results obtained, the stoichiometry of Fe(III)-MAH and Co(III)-MAH was proposed to be 1:3 and that for Cu(II)-MAH, Cd(II)-MAH, Zn(II)-MAH, Mn(II)-MAH, Ni(II)-MAH was proposed to be 1:2 (M:L). It was suggested that the nitrogen present in the azomethine (>C=N-) group of the enolic form present in the ligand was involved in the formation of complexes. A clear picturisation indicating the bonding sites were depicted for each complex. The metal complexes exhibit different geometries such as tetrahedral, square planar and octahedral arrangements.

Keywords: Malonic acid dihydrazide, metal complexes, elemental analysis, spectral characterization, molecular geometry.

1) INTRODUCTION

Malonic acid dihydrazide has been extensively utilized for the synthesis of macrocyclic metal complexes. Macrocyclic metal complexes are of great interest due to their resemblance to naturally occurring macrocycles, analytical, industrial and medical applications (Singh *et al.*, 2007; Lindoy, 1989; Ma *et al.*, 2006; Gloe, 2005; Constable, 1999; Singh *et al.*, 2007). Macrocyclic metal chelating agents are useful for detecting tumor lesions (Kosmas *et al.*, 1992). Malonic acid dihydrazide has been utilized for the synthesis of mixed ligand complexes having excellent industrial and medicinal applications (Halli *et al.*, 2012; Chandra and Kapoor, 1982; Dharam *et al.*, 2010; Miroslava *et al.*, 2011; Mishra *et al.*, 2007; Dobosz *et al.*, 2007; Sonawane *et al.*, 2008). However, structural, spectral, and chemical characteristics of complexes are often strongly dependent on the nature of the ligand and its structure (Nejo *et al.*, 2010; Vafazadeh and Kashfi, 2007; Raman *et al.*, 2007; Nathan *et al.*, 2003). Literature survey reveals that not much work has been carried out using acid hydrazides as ligands in recent times. Keeping in view the paucity of information and the significance of malonic acid dihydrazide in different fields, the authors have synthesized and characterized Mn(II), Zn(II), Ni(II), Cu(II), Cd(II), Fe(III), Co(III) complexes of MAH.

2) MATERIALS AND METHODS

The chemicals employed in the studies were analytical grade procured from Merck India Limited. The ligand (MAH) and its metal complexes were analyzed for C, H and N by micro analytical techniques. Analysis report for C, H and N was obtained from Central Drug Research Institute (CDRI), Lucknow, India. pH measurements were made using pH meter Model L1-10, ELICO Private Limited, Hyderabad, India. Conductivity measurements were made using conductivity meter 303 manufactured by Systronics India Limited. The electronic spectra were recorded on Shimadzu UV-160 spectrophotometer. The IR spectra were recorded on Perkin-Elmer-283 spectrometer. Vibrating sample magnetometer at RSIC, IIT, Chennai was employed for the determination of the magnetic susceptibilities of metal complexes in solid state at room temperature. ^1H NMR

spectra were obtained from Regional Science Instrumentation Center, Indian Institute of Science, Mumbai, India.

2.1. Synthesis of malonic acid dihydrazide

A mixture of dimethylmalonate (23.0 mL), 99-100% hydrazine hydrate (19.4 mL) was taken on a watch glass and scratched with a glass rod for few minutes to get white crystals. The crystals were dried and recrystallized from 1:1 methanol.

2.2. Synthesis of M-MAH complexes

M-MAH complex was prepared by refluxing a mixture of 50 mL of methanolic solution containing metal salt (2.5 mmol) and malonic acid dihydrazide (5.0 mmol in case of Mn(II) and Zn(II), 2.5 mmol in case of Ni(II), Cu(II) and Cd(II) and 7.5 mmol in case of Fe(III) and Co(III)) for about 1 hour. The reaction mixture was cooled, crystalline mass obtained was filtered, washed with distilled water and dried in vacuo.

2.3. Estimation of metal content in complexes

Known amount (0.200 g) of the metal complex was decomposed with concentrated nitric acid. The excess nitric acid was expelled by evaporating with concentrated sulphuric acid. The process was repeated till the organic part of the complex was completely lost. The residue was cooled, dissolved in water and the metal ions were determined by standard procedures. Iron after reduction with SnCl_2 was determined by dichrometry (Vogel, 1961), copper by iodometry (Vogel, 1961), nickel by gravimetry (Vogel, 1961), manganese, cobalt, zinc and cadmium by complexometry (Vogel, 1961).

3) RESULTS AND DISCUSSION:

The elemental analysis data was in good agreement with the theoretically calculated values shown in the parenthesis (Table 1). This was supported by the structures assigned for the complexes by different physico-chemical techniques. The stoichiometric ratio of metal to ligand for the complexes have been deduced to be 1:2 for the complexes 2, 5, 6, 7, 8 and 1:3 for the complexes 3 and 4. The molar conductivity values of the metal complexes determined in DMF solutions of concentration 1×10^{-3} M are

shown in Table 1. The values were in the range 11.2 – 26.2 mho cm² mole⁻¹. Hence it was concluded that the complexes were nonelectrolytic in nature (Geary, 1971).

I. Mn(II)-MAH complex

Large number of manganese(II) complexes with octahedral coordination are known. The ground state of manganese(II) (d⁵) in high spin octahedral coordination is ⁶A_{1g}. The alteration of the electron distribution in the octahedral coordination results in the pairing of electrons. However because of weak spin orbit interactions, very weak absorption bands that might correspond to ⁶A_{1g} → ⁴T_{1g(G)}, ⁶A_{1g} → ⁴T_{2g(G)} and ⁶A_{1g} → ⁴E_{g(G)} transitions (Sengupta *et al.*, 1981; Preti and Tosi, 1976; Sharada and Ganorkar, 1978; Pappalardo, 1959; Hemendra *et al.*, 1988) may occur. The complex under investigation gave three bands at around 15602, 17805 and 22800 cm⁻¹. These bands arise due to above mentioned transitions for Mn(II)-MAH complex having octahedral geometry. The magnetic moment value of 5.30 BM also lends support to the octahedral geometry.

II. Fe(III)-MAH complex

Fe⁺³ ion is isoelectronic with Mn⁺² ion. The electronic spectrum of the Fe(III)-MAH complex is almost similar to that of manganese(II)-MAH complex except that the numerical values of spectral frequencies observed i.e. 9756, 11442 and 18308 cm⁻¹ were less than that of Mn(II)-MAH complex. Fe(III) is high spin in most of its octahedral complexes. The ground state of Fe(III) is ⁶A_{1g} and four weak transitions are expected (Bertrand and Eller, 1974) in this state. However low spin complexes with t_{2g}⁵ configuration possess ²T_{2g} ground state and even in this case also four transitions are expected (Lever, 1984). The magnetic moment value is 2.09 BM. The greatest loss of exchange energy occurs when the d⁵ configuration is forced to pair up resulting in the apparent stability of half-filled d-subshell and such a pairing leads to the formation of low spin complexes. It is well known that, because of the presence of empty e_g orbitals, ligands are allowed to come closer to the central metal ion in low spin complexes. This fact was further confirmed by the magnetic moment value of 2.09 BM. Based on the electronic

spectral data and magnetic moment values, an octahedral geometry is suggested for Fe(III)-MAH complex.

III. Co(III)-MAH complex

In general all cobalt(III) complexes are octahedral. The free cobalt ion (d⁶), has qualitatively the same energy level diagram as that of iron(II). In case of cobalt(III), the ¹A_{1g} state originating in one of the high energy singlet states of the free ion drops rapidly and crosses ⁵T_{2g} state at a very low value of Δ. Thus in general all Co(III) complexes are expected to consist of transition from the ¹A_{1g} ground state to other singlet states. The two absorption bands found in the visible region at 19898 and 27786 cm⁻¹ represent transitions to the upper states ¹T_{1g} and ¹T_{2g} respectively. The electronic spectral data and diamagnetic nature suggest an octahedral structure for the complex.

IV. Ni(II)-MAH complex

The ground state of Ni(II) ion in octahedral coordination is ³A_{2g} (t_{2g}⁶e_g²). Three absorption bands are possible corresponding to transitions ³A_{2g} → ³T_{2g}, ³A_{2g} → ³T_{1g(F)} and ³A_{2g} → ³T_{1g(P)}. These three spin allowed transitions normally occur in the range 7000-13000, 11000-20000 and 19000-27000 cm⁻¹ respectively. In the present investigations, Ni(II)-MAH complex in DMF solution gave three peaks at 11218, 18982 and 28435 cm⁻¹. The ν₂/ν₁ value observed was 1.692 which is lower than the ν₂/ν₁ value of 1.800 observed for the regular octahedral nickel-aqua complex. The lower value of ν₂/ν₁ was attributed to the asymmetric environment around Ni(II). The Racah parameter value (B) and nephelauxetic factor (β) suggest the delocalization of d-orbitals and covalence of the metal-ligand bond in metal complexes. The ground state of regular octahedral complex is ³A_{2g} which arbitrarily is not degenerate and hence orbital angular momentum contribution to the magnetic phenomenon is absent. The μ_{eff} value should be equivalent to a spin only value of 2.8 BM. The slightly greater value of 3.3 BM observed for Ni(II) complex may be due to the spin orbit coupling between the ground state ³A_{2g} and the first excited state ³T_{2g}. Based on the above arguments, an octahedral structure was proposed for the Ni(II)-MAH complex.

V. Cu(II)-MAH complex

Cu(II) forms complexes which are either distorted octahedral with a limiting structure of square planar or tetrahedral. The ground term in square planar geometry is $^3B_{1g}$ and the excited terms are $^2A_{1g}$, $^2B_{2g}$ and 2E_g and hence three transitions are to be expected. Square planar Cu(II) complexes are expected to give three peaks which usually overlap to give one or two broad peaks (Lever, 1984; Sutton, 1968). The d-d bands of square planar complexes (Fackler *et al.*, 1963; Werden *et al.*, 1966) are usually observed at around 14000 and 22000 cm^{-1} . In the present investigation, two bands one at 17905 cm^{-1} and the other at 27520 cm^{-1} were observed. The latter band may be attributed to the ligand to metal charge transfer transition. The band at 17905 cm^{-1} may be attributed either to $^2B_{1g} \rightarrow ^2B_{2g}$ or $^2B_{1g} \rightarrow ^2E_g$ transition. Irrespective of stereochemistry, Cu(II) complexes possess one unpaired electron. The higher magnetic moment value i.e. 2.09 BM (Figgis and Lewis, 1965) for the complex under investigation (greater than 1.90 BM) could be due to spin orbit coupling. Based on the elemental analysis data, spectral data and the magnetic moment value, a square planar structure is proposed for the complex.

VI. Zn(II) and Cd(II) complexes of MAH

Zn(II) and Cd(II) complexes possess d^{10} configuration and hence do not show spectral absorptions due to d-d transitions. The complexes were diamagnetic in nature. Based on the elemental analysis, conductance and infrared spectral data, a tetrahedral geometry is suggested for Zn(II) and Cd(II)-MAH complexes.

b. IR spectral details

The IR spectral data of the ligand MAH and its Mn(II), Fe(III), Co(III), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II) complexes are presented Table 3.

3.2.1 Infrared spectrum of the ligand

A doublet noticed at around 3545 cm^{-1} and 3460 cm^{-1} was due to the presence of $-\text{NH}_2$ group. A band at 3217 cm^{-1} was ascribed to the $-\text{NH}$ group attached to the carbonyl group. A doublet at 2950 cm^{-1} and 2840 cm^{-1} is attributed

to the $-\text{CH}_2$ group. Another band at 1630 cm^{-1} may be ascribed to the $>\text{C}=\text{O}$ group.

3.2.2 IR spectra of Mn(II) and Ni(II)-MAH complexes

The important IR frequencies exhibited by Mn(II)-MAH and Ni(II)-MAH complexes together with their assignments are given in Table 3. Some of the bands in the IR spectrum of the ligand undergo appreciable shift towards lower frequencies. The band at 2855 cm^{-1} in the spectrum of Mn(II)-MAH and at 2845 cm^{-1} in that of Ni(II)-MAH complexes was not present in the spectrum of ligand and was due to the enolic $-\text{OH}$ group. This suggests that the reagent in these complexes was in the enolic form and not in the keto form as was present in the free ligand. The bands at 3545 and 3460 cm^{-1} corresponding to $-\text{NH}_2$ group were shifted to lower values by about 50 cm^{-1} in the spectra of Mn(II) and Ni(II)-MAH complexes. This shift was ascribed to the strong intramolecular hydrogen bonding between nitrogen of $-\text{NH}_2$ and hydrogen of enolic $-\text{OH}$. The appearance of a new band at 1595 cm^{-1} in both the complexes may be attributed to amide II- NH_2 group. A band at 1630 cm^{-1} due to the amide carbonyl group was absent in the spectra of complexes. This further suggests that the reagent in the complexes was in the enolic form. Similarly a band at 3217 cm^{-1} due to $-\text{NH}$ stretching has also disappeared in the spectra of complexes suggesting that not only the reagent was present in the enolic form, but the nitrogen of the $-\text{NH}$ group was involved in coordination with the metal ion. New band which was not observed in the spectrum of free ligand was found at 1610 cm^{-1} and 1615 cm^{-1} in the spectra of Mn(II) and Ni(II)-MAH complexes. This may be due to the presence of azomethine ($>\text{C}=\text{N}-$) group in the complexes. Further, the spectra of complexes contain new bands at 365, 463 and 614, 638 cm^{-1} due to $\nu\text{M}-\text{Cl}$ (Ferraro, 1971) and $\nu\text{M}-\text{N}$ (Beecroft *et al.*, 1974; Ferraro and Walkers, 1965) vibrations respectively. A shift in $\nu\text{N}-\text{N}$ to higher wave numbers was observed in the spectra of complexes and this was due to the coordination of ligand via azomethine nitrogen in a bidentate manner.

Elemental analysis data predicts the ratio of metal to ligand to be 1:2. Taking into consideration the elemental analysis and IR spectral data, an octahedral structure was proposed for the complexes. The four coordinate

positions were occupied by four nitrogen atoms and the remaining two by chloride ions. The fact that no precipitate was obtained when a solution of the complex in DMF was treated with silver nitrate solution indicated the presence of the chloride ions inside the coordinate sphere. The structural formulae and bonding sites are depicted in Fig. 1.

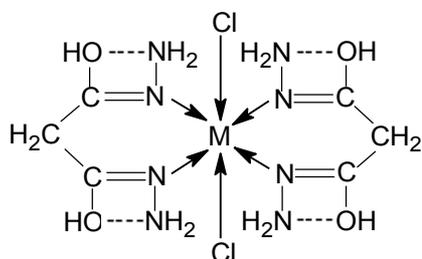


Figure 1. Structural formula of M-MAH complex. M = Mn(II), Ni(II).

3.2.3 IR spectra of Fe(III) and Co(III)-MAH complexes

The spectral data of Fe(III) and Co(III)-MAH complexes are presented in Table 3. The IR spectra was almost similar to that of Mn(II) and Ni(II) complexes except that the band due to $\nu_{\text{M-Cl}}$ was not observed.

The elemental analysis data predicts the composition of the metal complex to be 1:3 (metal:ligand). Based on the IR spectral data and the analytical data, an octahedral geometry was proposed for Fe(III) and Co(III)-MAH complexes. The absence of $\nu_{\text{M-Cl}}$ indicates that all the six coordination sites were satisfied by azomethine nitrogen atoms. The structural formulae and bonding sites are shown in Fig. 2.

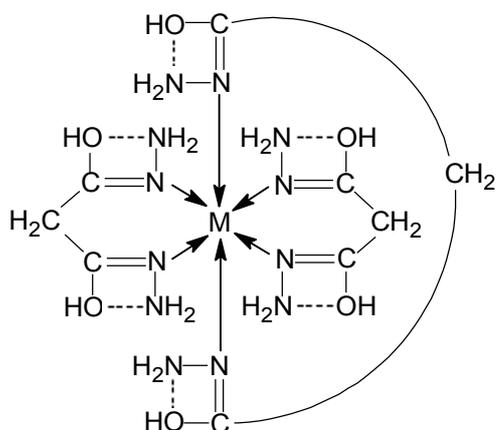


Figure 2. Structural formula of M-MAH complex. M = Fe(III), Co(III)

3.2.4. IR spectra of Cu(II), Zn(II) and Cd(II)-MAH complexes

The spectral data of these complexes is presented in Table 3. The composition of the complexes determined from the elemental analysis data was 1:2 (metal:ligand). The most preferred geometry for d^{10} systems is tetrahedral geometry. Hence tetrahedral configuration was suggested for Zn(II) and Cd(II) complexes. However Cu(II) being a d^9 ion, electronic spectral data was also important in deciding the geometry of the complex. The suggested structure for Cu(II) complex is square planar. The structural formulae and bonding sites are depicted in Fig. 3.

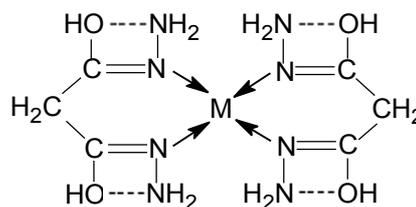


Figure 3. Structural formula of M-MAH complex. M = Cu(II), Zn(II), Cd(II).

3.3. NMR spectral details

The ^1H NMR spectral data of the ligand MAH and its Mn(II), Fe(III), Co(III), Ni(II), Cu(II), Zn(II) and Cd(II) complexes recorded in DMSO d^6 using TMS as an internal standard are shown in the Table 4.

The signals of ^1H NMR spectra for the reagent (1) and the complexes (2-8) appeared at 4.75 (1), 4.70 (2), 4.80 (3), 4.81 (4), 4.82 (5), 4.78 (6), 4.70 (7), 4.72 (8) ppm were assigned to methylene protons. Two distorted NMR signals at around 6.30 ppm and 10.50 ppm in the spectrum of the reagent were due to amino and imino protons respectively. NMR signal which was not observed in the spectrum of the free ligand and noticed in the range 5.10-5.25 ppm in the spectra of the complexes were attributed to the presence of $-\text{OH}$ proton. This suggests that enolic form of the ligand was interacting with the metal ion during the formation of the complexes. The signals observed for the amino protons in the reagent were not affected in the spectra of complexes. This indicates that the $-\text{NH}_2$ group was not involved in coordination. The signal corresponding to the imino proton observed in free ligand was absent in spectra of complexes. This fact further confirms presence of enolic form

of the ligand.

4) CONCLUSIONS

Malonic acid dihydrazide complexes of Mn(II) Cu(II) nickel, Zn(II), Cd(II), Co(III) and Fe(III) were synthesized and characterized by elemental analysis, molar conductance measurements, electronic spectral, IR spectral and ¹H NMR spectral studies. The stoichiometric of Fe(III)-MAH and Co(III)-MAH was found to be 1:3 where as that for Cu(II)-MAH, Cd(II)-MAH, Zn(II)-MAH, Mn(II)-MAH, Ni(II)-MAH was reported to be 1:2 (M:L). The geometry of the complex was proposed in each case.

REFERENCES

- Singh, D. P.; Kumar, R.; Malik, V.; Tyagi, P.; *Transition Met. Chem.* **2007**, 32, 1051.
- Lindoy, L. F.; *The Chemistry of Macrocyclic Ligand Complexes*. Cambridge University Press, Cambridge, **1989**.
- Ma, W.; Tian, Y.; Zhang, S.; Wu, J.; *Transition Met. Chem.* **2006**, 31, 97.
- Gloe, K.; *Current Trends and Future Perspectives*. Springer, Amsterdam, **2005**.
- Constable, E. C.; *Coordination Chemistry of Macrocyclic Compounds*. Oxford University Press, Oxford, **1999**.
- Singh, D. P.; Kumar, R.; Malik, V.; Tyagi, P.; *J. Enzym. Inhib. Med. Chem.* **2007**, 22, 177.
- Kosmas, C.; Snook, D.; Gooden, C. S.; Courtenay-Luck, N. S.; McCall, M. J.; Claude, F.; Meares, C. F.; Epenetos, A. A.; *Cancer Res.* **1992**, 52, 904.
- Halli, M. B.; Vijayalaxmi Patil, B.; Sumathi, R. B.; Mallikarjun, K.; *Der Pharma Chemica* **2012**, 4(6):2360-2367.
- Chandra Ramesh, Kapoor. R. N.; *Annali di chimica* **1982**, 72, 309.
- Dharam Pal Singh, Vandna Malik, Ramesh Kumar, Krishan Kumar, J. *Serb. Chem. Soc.* **2010**, 75, 763.
- Miroslava Vujčić, Milan Lazić, Milica Milenković, Dušan Sladić, Siniša Radulović, Nenad Filipović, Katarina Anđelković, *Journal Biochemical and Molecular Toxicology* **2011**, 25, 175.
- Mishra, L.; Brajesh Pathak, Santosh Kumar, D.; *Indian J. Chem.* **2007**, 46A, 48.
- Dobosz, M.; Pachuta-Stec, A.; Tokarzewska-Wielosz, E.; Jagiełło-Wójtowicz, E.; *Acta Pol Pharm.* **2000**, 57, 205.
- Sonawane, N. D.; Dan Zhao, Olga Zegarra-Moran, Luis, Galiotta, J. V.; Verkman, A. S.; *Chem. Biol.* **2008**, 15, 718.
- Nejo, A.A.; Kolawole, G.A.; Nejo, A.O.; *J. Coord. Chem.* **2010**, 63, 4398.
- Vafazadeh, R.; Kashfi, M.; *Bull. Korean Chem. Soc.* **2007**, 28, 1227.
- Raman, N.; Dhaweethuraja, J.; Sakthivel, A.; *J. Chem. Sci.*, **2007**, 119, 303.
- Nathan, L. C.; Koehne, J. E.; Gilmore, J. M.; Hannibal, K. A.; Dewhurst, W. E.; Mai, T. D.; *Polyhedron* **2003**, 22, 887.
- Vogel, A.I., *A Text Book of Quantitative Inorganic Analysis*. Longman, Third Edition, **1961**.
- Geary, W. J.; *Coord. Chem. Rev.* **1971**, 7, 81.
- Sengupta, S.K., Sahni, S.K.; Kapoor, R.N.; *Indian J. Chem.*, **1981**, 20, 692.
- Preti, C.; Tosi, G.; *Aust. J. Chem.*, **1976**, 20, 543.
- Sharada, L. N.; Ganorkar, M. C.; *Indian J. Chem.*, **1988**, 27, 542.
- Pappalardo, R.; *J. Chem. Phys.*, **1959**, 31, 1052.
- Hemendra, B.; Pancholi, Mohan. Patel, M.; *J. Indian Chem. Soc.* **1998**, 75, 86.
- Bertrand, J. A.; Eller, P. G.; *Inorg. Chem.*, **1974**, 13, 1927.
- Lever, A. B. P.; *Inorganic Electronic Spectroscopy*. Elsevier, Amsterdam, Second Edition, **1984**.
- Sutton, D.; *Electronic Spectra of Transition Metal Complexes*. McGraw Hill, New York, **1968**.
- Fackler, J. P.; Cotton, F. A.; Barhum, D. W.; *Inorg. Chem.* **1963**, 2, 97.
- Werden, B. C.; Billing, E.; Gray, H. B.; *Inorg. Chem.* **1966**, 5, 78.
- Figgis, B. N.; Lewis, J.; *Inorg. Chem.* **1965**, 6, 37.
- Ferraro, J. R.; *Low Frequency Vibrations of Inorganic and Coordination Compounds*. Plenum Press, New York, **1971**.
- Beecroft, B.; Campbell, M. J. M.; Grzeskowiak, R., *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1974**, 36, 55.
- Ferraro, R. J. H.; Walkers, W. R.; *Inorg. Chim.*, **1965**, 4, 1382.

Table 1. Characterization details of M-MAH

M-MAH	Colour	Melting point (°C)	Molecular weight	Found (cal) %				μ_{eff} BM	molar conductivity $\text{mho cm}^2 \text{mole}^{-1}$
				C	H	N	M		
M=Mn(II)	Pale yellow	123	388	18.57 (18.61)	3.64 (3.67)	28.87 (28.92)	14.15 (14.26)	5.40	11.2
M=Fe(III)	Dark brown	158	451	23.97 (24.05)	5.24 (5.34)	36.99 (37.09)	12.15 (12.33)	2.09	12.8
M=Co(III)	Light pink	165	454	23.81 (23.89)	5.21 (5.30)	36.77 (36.85)	12.74 (12.92)	Dia-magnetic	-
M=Ni(II)	Pale green	178	321	22.24 (22.32)	4.90 (4.99)	34.63 (34.70)	18.00 (18.18)	3.42	26.2
M=Cu(II)	Deep blue	203	326	21.89 (21.99)	4.83 (4.92)	34.10 (34.20)	19.20 (19.38)	2.19	20.6
M=Zn(II)	Pale yellow	215	328	21.78 (21.86)	4.80 (4.89)	33.90 (33.99)	19.66 (19.84)	Dia-magnetic	-
M=Cd(II)	Pale yellow	236	375	19.06 (19.13)	4.20 (4.28)	29.68 (29.75)	29.70 (29.84)	Dia-magnetic	-

Table 2. Electronic spectral data of M-MAH

M-MAH	Frequency			ν_2/ν_1	B	β
	ν_1	ν_2	ν_3			
M=Mn(II)	15602	17805	22800	1.141	860	0.4807
M=Fe(III)	9756	11442	18308	1.173	1015	2.2147
M=Co(III)	-	19898	27786	-	1065	-
M=Ni(II)	11218	18982	28435	1.692	1030	0.8908
M=Cu(II)	17905	27520	-	1.537	-	-
M=Zn(II)	-	-	-	-	-	-
M=Cd(II)	-	-	-	-	-	-

Table 3. IR absorption frequencies (cm⁻¹) and their assignments for MAH and M-MAH

Group	MAH	M-MAH						
		Mn(II)	Fe(III)	Co(III)	Ni(II)	Cu(II)	Zn(II)	Cd(II)
-CH ₂	2950 2840							
 (Amide I)	1630	-	-	-	-	-	-	-
-NH	3217	-	-	-	-	-	-	-
-NH ₂	3545 3460	3495 3410	3490 3405	3490 3410	3495 3415	3490 3415	3500 3415	3505 3415
-NH ₂ (Amide II)	-	1595	1595	1595	1595	1595	1595	1595
	-	2855	2850	2865	2845	2875	2865	2850
>C=N	-	1610	1605	1610	1615	1610	1615	1617
M-Cl	-	463	-	-	365	-	-	-
M-N	-	613	615	616	638	618	618	616
N-N	1045	1078	1071	1073	1075	1080	1076	1072

Table 4. ¹H NMR spectral data (δ ppm) and their assignments for MAH and M-MAH

MAH/ M-MAH	-CH ₂ (singlet)	-OH (singlet)	-NH- distorted peak	-NH ₂ distorted triplet
MAH	4.75	-	10.50	6.30
M=Mn(II)	4.70	5.25	-	6.10
M=Fe(III)	4.80	5.10	-	6.12
M=Co(III)	4.81	5.15	-	6.13
M=Ni(II)	4.82	5.20	-	6.15
M=Cu(II)	4.78	5.22	-	6.14
M=Zn(II)	4.70	5.24	-	6.00
M=Cd(II)	4.72	5.24	-	6.18



ANÁLISE DA INFLUÊNCIA DO pH E DA TEMPERATURA NA ADSORÇÃO DE AZUL DE METILENO POR FIBRA DO PSEUDOCAULE DE BANANEIRA



ANALYSIS OF INFLUENCE OF PH AND TEMPERATURE IN ADSORPTION METHYLENE BLUE FOR PSEUDOSTEM FIBER BANANA

CASTANHETTI, Caroline^{1*}; FIGUEIREDO, Ana Paula¹; DOMINGUINI, Lucas^{1*}

¹ Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Santa Catarina, Câmpus Criciúma, Rod. SC 443, 845, CEP 88813-600, Criciúma – SC, Brasil.

(fone: +55 48 3462-5000)

* Autor correspondente

e-mail: lucas.dominguini@ifsc.edu.br

Received 18 November 2013; received in revised form 16 December 2013; accepted 20 December 2013

RESUMO

O presente trabalho analisou o potencial de adsorção de azul de metileno, em solução de 50 mg.L⁻¹, por fibra de bananeira pulverizada, a 2 g por litro de solução. Foram efetuadas variações na temperatura e no pH da solução. A análise dos resultados indica que é possível o uso da fibra de bananeira como adsorvente do corante azul de metileno a temperatura ambiente e a valores de pH alcalinos com elevada eficiência. O espectro de FT-IR mostrou a presença dos grupos hidroxila e ácido carboxílico na fibra. Tais grupos são capazes de formar ligações de hidrogênio com o azul de metileno, removendo-o da solução aquosa. Concluiu-se que, para as condições ensaiadas, a melhor temperatura para adsorção foi de 25 °C e o pH de melhor eficiência para a melhor temperatura foi 11.

Palavras-chave: Fibra de Bananeira. Adsorção. Azul de Metileno.

ABSTRACT

This study examined the potential for adsorption of methylene blue, in solution of 50 mg.L⁻¹, by banana fiber spray, to 2 g/L of solution. We carried out variations in temperature and pH of the solution. The results indicate that it is possible to use the banana fiber as adsorbent methylene blue in ambient temperature and alkaline pH values with high efficiency. The FT-IR spectrum showed the presence of carboxylic acid and hydroxyl groups on the fiber. Such groups are capable of forming hydrogen bonds with methylene blue and removing it from the aqueous solution. It was concluded that for the conditions tested, the best temperature for adsorption was 25 °C and pH to better efficiency of better temperature was 11.

Keywords: Banana Fiber. Adsorption. Methylene Blue.

1. INTRODUÇÃO

Recentemente, soluções aquosas de azul de metileno (Figura 1) ministradas em ratos mostraram-se capazes de provocar mutações em células intestinais e pancreáticas (AUERBACH *et al.*, 2010). Por isso, é importante a remoção destes da água, pois, além de poluir, causam perturbação para a vida (PAVAN *et al.*, 2008).

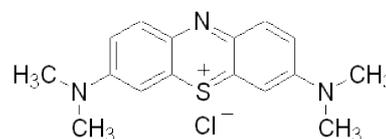


Figura 1. Estrutura química do azul de metileno

Aliado a isso, o crescimento populacional e ao aumento da atividade industrial, os problemas ambientais vêm se tornando cada vez mais frequentes o que contribui para a poluição das

águas superficiais e subterrâneas (ROCHA *et al.*, 2012; MOHMOODI *et al.*, 2010).

Dentro deste contexto, a indústria têxtil apresenta um destaque especial, pois origina grandes volumes de efluentes que, quando não tratados corretamente, podem causar sérios problemas de contaminação ambiental (KUNZ *et al.*, 2002). Em seu processo produtivo, a indústria têxtil utiliza diversos tipos de corantes, pigmentos e auxiliares químicos que, ao serem processados, geram um efluente líquido com características específicas, necessitando tratamento adequado para atender a legislação ambiental e não causar danos ao meio ambiente (YU *et al.*, 2012).

A grande complexidade desses efluentes e as imposições da legislação que exigem tratamentos eficientes levaram ao desenvolvimento de novas tecnologias que buscam o melhor tratamento, considerando custos, tempo e eficiência dos processos existentes na reciclagem e eliminação de toxicidade (CARDOSO *et al.*, 2011). Os processos desenvolvidos consistem em descoloração por oxidação fotocatalítica, decomposição microbiológica ou enzimática e adsorção em matrizes orgânicas ou inorgânicas (PAVAN *et al.*, 2008)

Alguns desses contaminantes são pouco tóxicos. Muitos têm origem sintética, o que os faz mais estáveis, pois são projetados para serem resistentes ao desbotamento por produtos químicos, luz, altas temperaturas do processo de lavagem e degradação enzimática, tornando-os mais difíceis de biodegradar (AKSU; TEZER, 2005).

Os corantes catiônicos, assim como os corantes ácidos se ligam através de ligações iônicas com grupos de carga oposta presentes nas fibras, sendo hidrossolúveis (GUPTA *et al.*, 2009).

O tingimento com corante catiônico polui o ar com as emissões atmosféricas, através das trocas de calor durante o processo, polui a água porque gera efluentes líquidos, provenientes do banho residual de tingimentos e águas de lavagem de materiais têxteis e polui o solo com a geração de resíduos (KUNZ *et al.*, 2002).

Um método de tratamento desse efluente muito utilizado por parte das indústrias é a adsorção. Esta se caracteriza pela adesão de

partículas de um fluido a uma superfície sólida. A adsorção pode ser influenciada por variações de temperatura, de pressão, natureza do adsorvente, área de superfície, velocidade de agitação, pH, tempo de residência, entre outros. Este método permite a remoção de substâncias polares hidrossolúveis. A adsorção permite o reuso de água, redução dos custos de tratamento por outros processos químicos, flexibilidade e simplicidade em termos de plantas de estações de tratamento, facilidade de operação, não resulta na formação de substâncias nocivas e os adsorventes orgânicos podem ser utilizados como combustível para geração de energia (ACHAK *et al.*, 2009).

Por ser uma fonte alternativa e de baixo custo, os adsorventes alternativos vêm ocupando o espaço do cartão ativo, que é um ótimo adsorvente, mas possui um alto custo industrial. Vários materiais adsorventes estão sendo utilizados para a remoção de contaminantes dos efluentes têxteis (AKSU; TEZER, 2005). Por exemplo, fibra de coco verde na forma natural (CRISTÓVÃO *et al.*, 2011) ou na forma de carvão ativo (PHAN *et al.*, 2006), fibra de bagaço de cana de açúcar (LIU *et al.*, 2012; ALBERTINI, *et al.*, 2007), por biomassa de maracujá-amarelo (PAVAN *et al.*, 2008), folhas de palmeiras (GOUAMID *et al.*, 2013), casca de banana (ACHAK *et al.*, 2009; AMEL *et al.*, 2012; ANWAR *et al.*, 2010), casca de nozes (OLIVEIRA BRITO *et al.*, 2010), entre diversos outros trabalhos de pesquisa (RAFATULLAH *et al.*, 2010).

A bananeira apresenta um pseudocaule rico em fibras com bom potencial como adsorvente de azul de metileno dissolvido em água (AMEL *et al.*, 2012; HAMEED *et al.*, 2008). Vale considerar também que as fibras naturais são biodegradáveis e, portanto, não agredem o meio ambiente. Por outro lado, estudos demonstram ainda que fibras vegetais podem vir a ter sua capacidade adsorptiva aumentada com tratamento químico prévio (YU *et al.*, 2010). Nesse contexto, o presente trabalho visa investigar a influência da temperatura e do pH no processo de adsorção de azul de metileno utilizando fibra de bananeira como adsorvente.

2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

2.1. Coleta do Biossorvente

A fibra de bananeira foi obtida de um

pseudocaule de bananeira adulta após colheita do fruto, em uma plantação na região sul catarinense, da espécie *Musa cavendish* L.. O material foi seco em estufa a 70°C e fragmentado em um multiprocessador. O material fibroso foi peneirado, sendo utilizado o material com tamanhos inferiores a 2 mm.

2.2. Caracterização da Fibra de Bananeira

A fibra de bananeira foi caracterizada por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) (Shimadzu, IR Prestige-21), com leitura na região de 4.000 a 500 cm^{-1} . Com isso, identificaram-se possíveis grupos orgânicos presentes nas periferias da cadeia polimérica da fibra de bananeira, que possam vir a interagir com o azul de metileno e explicar os resultados obtidos.

2.3. Ensaio de Adsorção

Para a análise da influência da temperatura e do pH na adsorção do corante azul de metileno por fibra do pseudocaule de bananeira, colocou-se, em um reator encamisado, 200 mL de uma solução de azul de metileno 50 mg.L^{-1} e 0,40 g de fibra de bananeira. O sistema foi posto em agitação mecânica constante, por 10 minutos. Na sequência, promoveu-se a filtração para remoção das fibras. A adsorção foi monitorada por UV-Vis, no comprimento de onda 665 nm.

O percentual de corante removido pelo adsorvente foi calculado conforme Equação 1, onde q é a capacidade de adsorção, em miligramas por grama de adsorvente, C_0 é a concentração inicial do corante, em mg.L^{-1} , C é a concentração final após a biossorção com palha de bananeira, em mg.L^{-1} , V é o volume da solução utilizada, em L, e m é a massa do biossorvente, em gramas:

$$q = \frac{(C_0 - C) \cdot V}{m} \quad (\text{Eq. 1})$$

2.4. Influência da Temperatura

Para a análise da influência da temperatura da remoção do corante azul de metileno pelo biossorvente em questão, variou-se a temperatura do sistema entre 5 e 50 °C, em intervalos de 5

± 1 °C, em triplicata. Todos os experimentos de adsorção foram realizados em batelada.

2.5. Influência do pH

Para análise da influência do pH na adsorção, utilizou-se o mesmo procedimento, na temperatura em que se obteve o melhor resultado de adsorção, na faixa de pH de 3 a 11, em intervalos de pH de $2 \pm 0,1$. As correções de pH foram feitas com ácido clorídrico (HCl) e hidróxido de sódio (NaOH).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO:

3.1. Caracterização da Fibra

Em termos físicos, a fibra apresentou coloração parda, característica de material celulósico, conforme Figura 2 (em anexo), sendo que após a adsorção a mesma apresentou coloração verde escuro.

A análise de FT-IR da fibra de bananeira aponta a presença de alguns grupos funcionais esperados para uma fibra celulósica, como pode ser observado na Figura 3 (em anexo). A banda larga situada em torno de 3430 cm^{-1} refere-se ao estiramento dos grupos -OH, existente na cadeia da celulose. As bandas de 2920 e 2850 cm^{-1} são devido ao estiramento das ligações -CH, para carbono alifático (MATOS *et al.*, 2013).

A vibração em torno de 1635 cm^{-1} decorre das ligações duplas C=C presente nos anéis aromáticos da celulose ou lignina (AMEL *et al.*, 2012). A banda em 1740 cm^{-1} é referente ao estiramento da ligação C=O dos grupos éster. A banda em torno de 1030 cm^{-1} é característica da deformação axial da ligação C-O e um pequeno ombro, em 1250 cm^{-1} , de estiramento da mesma ligação (PAVAN *et al.*, 2008). As bandas em 1630 e 1510 cm^{-1} referem-se a estiramentos de grupos aromáticos (MATOS *et al.*, 2013). As vibrações em torno de 1420 e 1370 cm^{-1} referem-se as ligações C-O-H. Além disso, o ombro existente em 1157 cm^{-1} é oriundo das ligações C-O-C presentes na cadeia da fibra (MERLINI *et al.*, 2011)

Com isso, evidencia-se a presença de hidroxilas, carbonilas e ácido carboxílicos nas áreas periféricas da cadeia polimérica da celulose oriunda da fibra de bananeira.

3.2. Influência da Temperatura

Analisando a adsorção em função da temperatura observou-se que na temperatura ambiente (25 °C) a adsorção se dá de forma mais eficaz. A Figura 4 mostra a variação dos valores de capacidade de adsorção de azul de metileno por biomassa fibrosa do pseudocaule de bananeira (q), em função da temperatura.

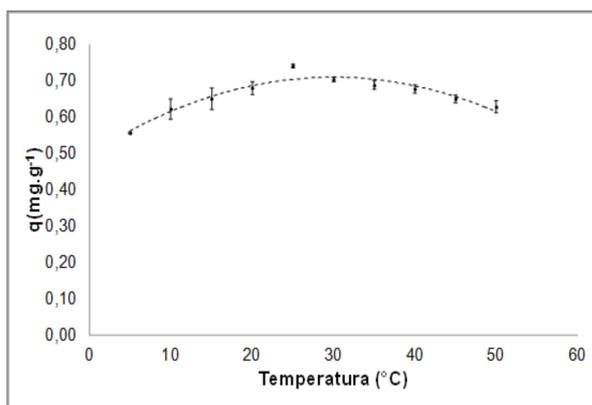


Figura 4. Absorbância da solução após adsorção em função da temperatura

Um estudo sobre a dependência da temperatura da reação de adsorção fornece informações sobre a variação de entalpia durante adsorção. A mudança de temperatura vai mudar a capacidade de equilíbrio do adsorvente para um determinado corante (MERLINI *et al.*, 2011).

Segundo Hassan *et al.* (2013) que utilizaram como corante o azul de metileno e como adsorvente o *Haloxylon recurvum*, que é um gênero de arbustos, que cresce nas regiões da Ásia Central, Egito e China, a adsorção do corante diminuiu com o aumento da temperatura da solução. O melhor resultado foi a 25 °C.

De acordo com Silva *et al.* (2005) que utilizaram como adsorvente serragem e como corante azul de metileno, à medida que a temperatura aumenta a quantidade máxima adsorvida diminuiu. O melhor resultado foi a 25 °C.

Em ambos os trabalhos a adsorção diminuiu quando a temperatura aumentou, comparando com os resultados do gráfico, a adsorção diminuiu em certo ponto, e com o aumento da temperatura, ela cresceu novamente. No caso da fibra de bananeira, os

experimentos indicaram que a temperatura ambiente o biossorvente apresenta melhor resultado.

3.3. Influência do pH

Ao analisar a adsorção do azul de metileno em função do pH da solução, observou-se que quanto maior o pH mais eficaz foi a adsorção. A Figura 5 representa o gráfico da absorbância da solução após adsorção com fibra de bananeira, em função do pH.

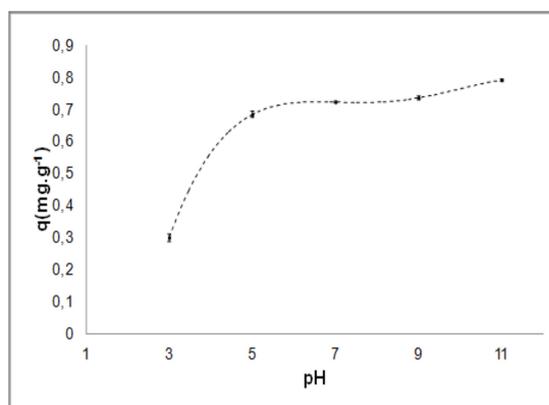


Figura 5. Capacidade adsorptiva da fibra de bananeira em função do pH

Os resultados mostram que para remoção de azul de metileno, com fibra de bananeira, valores de pH alcalinos apresentam melhor eficiência, atingindo a capacidade de adsorção de cerca de 0,8 mg/g de adsorvente em pH igual a 11.

Cabe ressaltar que o próprio azul de metileno, em solução aquosa, apresenta pH básico devido a sua estrutura catiônica, apresentada na Figura 4. No caso, a presença dos grupos $-OH$ e $COOH$ na cadeia celulósica auxiliam na formação de ligações de hidrogênio capazes de prender o corante a fibra. Porém, em valores alcalinos de pH, ocorre a desprotonação do grupo ácido carboxílico, levando a formação do íon $-COO^-$. Esse íon passa a interagir com o cátion existente na molécula do azul de metileno de forma mais intensa, aumentando a capacidade de retenção do corante pela fibra de bananeira, conforme ilustrado na Figura 6.

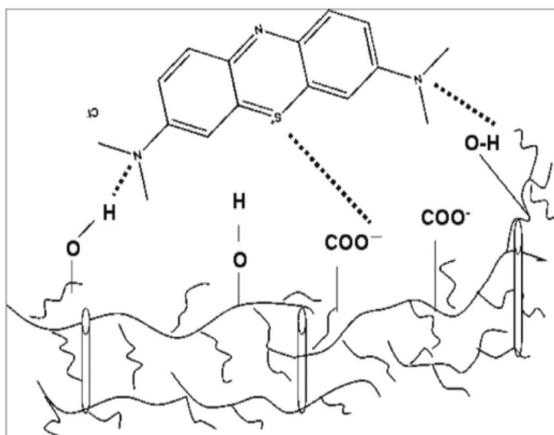


Figura 6. Mecanismos de adsorção do azul de metileno por uma fibra celulósica (YU *et al.*, 2010)

Comparando os resultados com outros trabalhos, percebe-se similaridades nos resultados obtidos. Cardoso (2010) utilizou como adsorvente casca de pinhão para remoção de azul de metileno e obteve melhor adsorção com pH acima de 8. Segundo Gregório *et al.* (2012), que usou como adsorvente babaçu in natura para remoção de corante azul de metileno, a adsorção também foi melhor em pH mais altos, obtendo 91 % de remoção para pH igual a 7.

Por outro lado, quando se utiliza como biossorvente mesocarpo de coco verde para remoção de corante cinza reativo BF-2R, Rocha *et al.* (2012) obtiveram melhores resultados para pH igual a 2.

Isso indica que o melhor pH depende do tipo de corante a ser utilizado e não da natureza fibrosa do biossorvente. Isso pode ser explicado considerando as interações eletrostáticas entre a carga superficial negativa do biossorvente com a carga positiva do corante azul de metileno (DOGAN *et al.*, 2009).

CONCLUSÕES:

Os dados demonstram a possibilidade do uso da fibra de bananeira na remoção do corante azul de metileno em soluções aquosas. Os melhores resultados foram obtidos inicialmente para a temperatura ambiente (25 °C) e a valores de pH acima de 9.

O comportamento obtido para o pH foi similar ao comportamento obtido por outros trabalhos que utilizaram o mesmo corante e outros biossorventes. Isso se deve as

propriedades catiônicas do adsorvato, que facilita sua ligação com adsorvente em pH maiores.

Por outro lado, o comportamento da adsorção em função da temperatura foi inesperado. A capacidade de adsorção q é influenciada pela temperatura. Porém, o comportamento apresentado não foi linear. Por outro lado, experimentos de adsorção comumente apresentam uma melhor temperatura de operação, que neste caso ficou em 25 °C.

AGRADECIMENTOS:

A Pró-Reitoria de Pesquisa, Pós-Graduação e Inovação do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Santa Catarina (IFSC), pelo financiamento da pesquisa. Ao Instituto de Engenharia e Tecnologia da Universidade do Extremo Sul Catarinense (Unesc).

REFERÊNCIAS:

1. ACHAK, M. *et al.* Low cost biosorbent "banana peel" for the removal of phenolic compounds from olive mill wastewater: Kinetic and equilibrium studies. **Journal of Hazardous Materials**, n. 166, v. 1, p. 117-125, 2009. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.11.036>
2. AKSU, Z.; TEZER, S. Biosorption of reactive dyes on the green alga *Chlorella vulgaris*, **Process Biochemistry**, n. 40, v. 3-4, p. 1347-1361, 2005. <http://dx.doi.org/10.1016/j.procbio.2004.06.007>
3. ALBERTINI, S.; CARMO, L. F. do; PRADO FILHO, L. G. do. Utilização de serragem e bagaço de cana-de-açúcar para adsorção de cádmio. **Ciência e Tecnologia Alimentos**, 27(1): 113-118, jan-mar. 2007. <http://dx.doi.org/10.1590/S0101-20612007000100020>
4. AMEL, K.; HASSENA, M. A.; KERROUM, D. Isotherm and kinetics study of biosorption of cationic dye onto banana peel. **Energy Procedia**, v. 19, p. 286-295, 2012. <http://dx.doi.org/10.1016/j.egypro.2012.05.208>

5. ANWAR, J. *et al.* Removal of Pb(II) and Cd(II) from water by adsorption on peels of banana. **Bioresource Technology**, 101, 1752-1755, Mar, 2010. <http://10.1016/j.biortech.2009.10.021>
6. AUERBACH, S. S. *et al.* Toxicity and carcinogenicity studies of methylene blue trihydrate in F344N rats and B6C3F1 mice. **Food and Chemical Toxicology**, v. 48, n. 1, p. 169-177, 2010. <http://10.1016/j.fct.2009.09.034>
7. CARDOSO, N. F. *et al.* Application of cupuassu shell as biosorbent for the removal of textile dyes from aqueous solution. **Journal of Environmental Management**, v. 92, n. 4, p. 1237-1247, 2011. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2010.12.010>
8. CARDOSO, N. **Remoção do corante azul de metileno de efluente aquosos utilizando casca de pinhão in natura e carbonizada como adsorvente.** Dissertação de mestrado. Programa de pós graduação em química. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2010.
9. CRISTÓVÃO, R. O. *et al.* Immobilization of commercial laccase onto green coconut fiber by adsorption and its application for reactive textile dyes degradation. **Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic**, v. 72, n. 1-2, p. 6-12, 2011. <http://dx.doi.org/10.1016/j.molcatb.2011.04.014>
10. DOGAN, M., ABAK, H., ALKAN, M. Adsorption of methylene blue onto hazelnut shell: kinetics, mechanism and activation parameters. **Journal of Hazardous Materials**, 164, 172-181, 2009. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.07.155>
11. GOUAMID, M.; OUAHRANI, M. R.; BENSACI, M. B. Adsorption equilibrium, kinetics and thermodynamics of methylene blue from aqueous solutions using date palm leaves. **Energy Procedia**, v. 36, p. 898-907, 2013. <http://dx.doi.org/10.1016/j.egypro.2013.07.103>
12. GREGÓRIO, A. M.; Da SILVA, P.R.; De FARIA, E. O.; KRAUSER, M. O. ; Leal, P. V. B. Influência do pH na adsorção de azul de metileno em Babaçu in natura. **52º Congresso Brasileiro de Química**. Recife, 2012.
13. GUPTA, V. K. Application of low-cost adsorbents for dye removal: a review. **Journal of Environmental Management**, 90, p. 2313-2342, 2009. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2008.11.017>
14. HAMEED, B. H.; MOHMOUD, D. K.; AHMAD, A. L. Sorption equilibrium and kinetics of basic dye from aqueous solution using banana stalk waste. **Journal of Hazardous Materials**, v. 158, n. 2-3, p. 499-506, 2008. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.01.098>
15. HASSAN, W.; FAROOQ, U.; AHMAD, M.; ATHAR, M.; AIN KHAN. Potential biosorbent, Haloxylon recurvum plant stems, for the removal of methylene blue dye. **Arabian Journal of Chemistry**. Arabian, 2013. <http://dx.doi.org/10.1016/j.arabjc.2013.05.002>
16. KUNZ, A. *et al.* Novas Tendências no Tratamento de Efluentes Têxteis. **Revista Química Nova**, São Paulo, v. 25, p. 78-82, 2002. <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422002000100014>
17. LIU, C. *et al.* Optimal conditions for preparation of banana peels, sugarcane bagasse and watermelon rind in removing copper from water. **Bioresource Technology**, v. 119, p. 349-354, 2012. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2012.06.004>
18. MAHMOODI, N. *et al.* Novel biosorbent (Canola hull): Surface characterization and dye removal ability at different cationic dye concentrations. **Desalination**. v. 264, n. p. 134-142, 2010. <http://10.1016/j.desal.2010.07.017>
19. MATOS, T. T. S. *et al.* Aplicação de subprodutos industriais na remoção de corantes reativos têxteis. **Revista Virtual de Química**. n. 5, v. 5, p. 840-852, 2013.
20. MERLINI, C.; SOLDI, V.; BARRA, G. O. Influence of fiber surface treatment and length on physico-chemical properties of short random banana fiber-reinforced castor oil polyurethane composites. **Polymer Testing**, v. 30, n. 8, p. 833-840, 2011.

- <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymertesting.2011.08.008>
21. OLIVEIRA BRITO, S. M. *et al.* Brazil nut shells as a new biosorbent to remove methylene blue and indigo carmine from aqueous solutions. **Journal of Hazardous Materials**, v. 174, n. 1-3, p. 84-92, 2010. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.09.020>
 22. PAVAN, A. *et al.* Methylene blue biosorption from aqueous solutions by yellow passion fruit waste. **Journal of Hazardous Materials**, v. 50, n. 1, p. 703-712, 2008. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.05.023>
 23. PHAN, N. H. *et al.* Production of fibrous activated carbons from natural cellulose (jute, coconut) fibers for water treatment applications. **Carbon**, v. 44, n. 12, p. 2569-2577, 2006. <http://10.1016/j.carbon.2006.05.048>
 24. RAFATULLAH, M. *et al.* Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: A review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 177, n. 1-3, p. 70-80, 2010. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.12.047>
 25. ROCHA, O. R. S. *et al.* Avaliação do processo adsorptivo utilizando mesocarpo de coco verde para remoção do corante cinza reativo BF-2R. **Revista Química Nova**, vol. 35 n. 7, 2012. <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422012000700016>
 26. SILVA, T.; FELIX, T.; DEBACHER, N. **Efeito da temperatura na adsorção de azul de metileno em serragem**. Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2005.
 27. YU, J-X. *et al.* Desorption behavior of methylene blue on pyromellitic dianhydride modified biosorbent by a novel eluent: Acid TiO₂ hydrosol. **Journal of Hazardous Materials**, n. 177, v. 1-3, p. 222-227, 2010. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.12.021>
 28. YU, J-X. *et al.* A situ co-precipitation method to prepare magnetic PMDA modified sugarcane bagasse and its application for competitive adsorption of methylene blue and basic magenta. **Bioresource Technology**, v. 110, p. 160-166, 2012. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2012.01.134>



Figura 2. Aspecto da fibra de bananeira antes e após a adsorção.

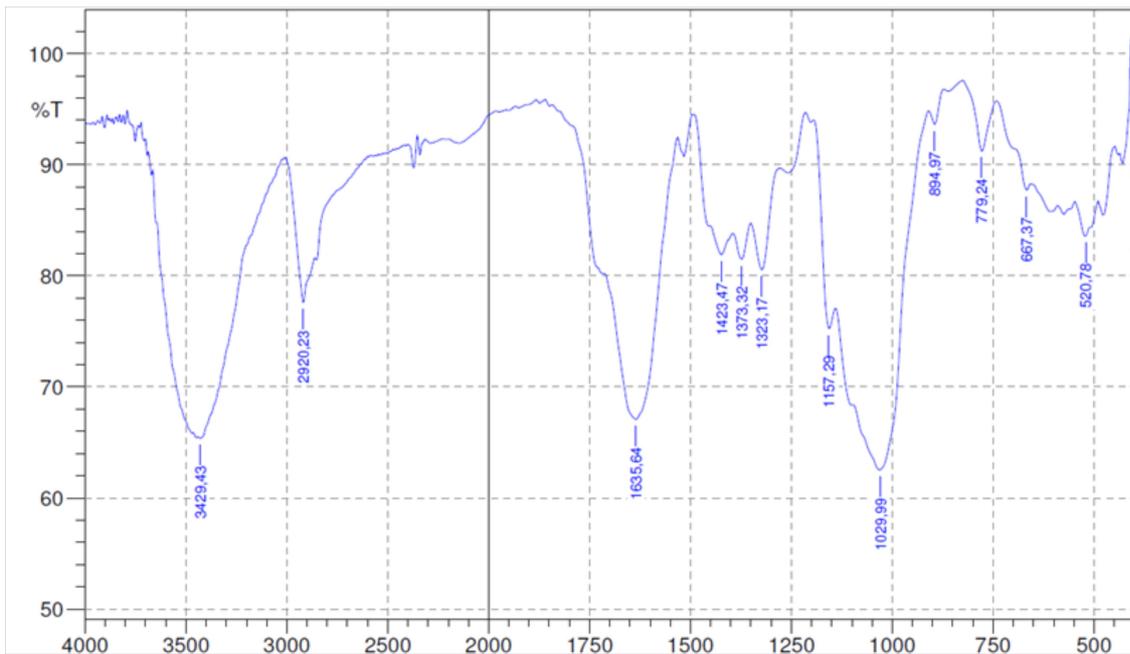


Figura 3. Espectro de FTIR para a fibra de bananeira



DETERMINAÇÃO DA INFLUÊNCIA DA CONDUTIVIDADE EM ANÁLISES DE CROMATOGRAFIA IÔNICA



DETERMINING THE INFLUENCE OF CONDUCTIVITY IN ION CHROMATOGRAPHY ANALYSIS

NUNES, Luiz Fernando Mendes¹

¹ Bacharel em Química pela Universidade Federal do Maranhão; pós Graduado em Ciências pela Universidade Estadual do Maranhão e pós Graduado em Gestão Ambiental pela Universidade Norte do Paraná.
e-mail: lfmendesnunes@yahoo.com.br

Received 09 October 2013; received in revised form 01 February 2014; accepted 4 February 2014

RESUMO

A condutividade da água para uso em cromatografia é uma característica que merece muita atenção quando se deseja exprimir resultados analíticos confiáveis. O objetivo do presente trabalho foi apresentar, por meio de testes analíticos, que a condutividade do reagente água para cromatografia iônica não exerce impacto significativo sobre os resultados de concentração e condutividade. Os parâmetros avaliados foram os ânions fluoreto, cloreto, nitrato, fosfato e sulfato. Os resultados apontam que o padrão P3 preparado com reagente água com condutividade entre 1,0 $\mu\text{S}/\text{cm}$ e 9,8 $\mu\text{S}/\text{cm}$ oriundos de leito misto tem o mesmo comportamento do padrão P3 preparado com água de condutividade 0,7 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Conclui-se que a condutividade das amostras não oferecem variações na concentração destes ânions.

Palavras-chave: *Cromatografia Iônica. Condutividade. Água.*

ABSTRACT

The conductivity of water for use in chromatography is a feature that deserves close attention when you want to express reliable analytical results. The objective of this paper is to present, through analytical testing that the conductivity of the reagent ion chromatography for water does not exert significant impact on the results of concentration and conductivity. The parameters evaluated were the anions fluoride, chloride, nitrate, phosphate and sulfate. The results indicate that the P3 pattern prepared with reagent water with a conductivity of 1.0 mS / cm and 9.8 mS / cm derived from mixed bed has the same behavior pattern P3 prepared with conductivity 0.7 mS / cm water. We conclude that the conductivity of the samples do not offer variations in the concentration of anions.

Keywords: Ion Chromatography. Conductivity. Water.

INTRODUÇÃO

A água tem a capacidade de dissolver uma grande quantidade de substâncias orgânicas e inorgânicas como sais, ácidos, bases, gases, açúcares, proteínas, entre outras. Esta propriedade faz com que a água seja conhecida como solvente universal não somente pela abundância no planeta, mas pela versatilidade na dissolução de inúmeros compostos polares.

A qualidade da água para trabalhos em Cromatografia Iônica é um fator de extrema

importância para que os resultados apresentados exprimam confiabilidade necessária. A condutividade é uma característica desta substância que merece muita atenção por consequência da sua capacidade de dissolução, incorporando a ela íons ou moléculas que poderão impedir ou mascarar resultados analíticos clássicos ou instrumentais, maiores detalhes em ASTM D1193 - 06(2011).

Condutividade

Condutividade é a capacidade que uma solução iônica tem de transportar corrente

elétrica quando colocada entre dois eletrodos de cargas opostas. Segundo a Lei de Ohm a Resistência é igual à voltagem dividida pela corrente (Ramalho, 2009).

$$R = V/I \quad (\text{Eq. 1})$$

Onde: R = Resistência (Ohm); V = Voltagem (Volt); I = Corrente (ampère).

Para medições de condutividade em água de pureza elevada é costume utilizar o termo resistividade em vés de condutividade. A resistividade está relacionada ao valor da resistência medido e representa o inverso da condutividade.

A unidade de medida para Condutividade é o Siemens (S) e o seu múltiplo o micro Siemens (μS). A condutividade é o inverso da Resistência (Vogel, 1981).

$$C = 1/R \quad (\text{Eq.2})$$

Onde: C = Condutividade [Siemens]; R = Resistência [Ohm].

A capacidade de uma solução conduzir corrente elétrica depende de fatores como presença de íons, concentração destes íons, mobilidade, valência (mono, di, tri, tetra) e temperatura. A condutividade está numa relação proporcional à concentração, assim, a condutividade de uma solução diluída é a soma de todas as condutividades dos íons presentes, multiplicada pelas concentrações de cada íon da solução. De acordo com a Lei das Migrações Independentes de Kohlraush (Velho, 2006), cada íon participa de forma independente para a condutividade total da solução, sem ser afetado por nenhum outro íon presente na solução. Kohlraush explica que em concentrações baixas as condutividades molares dos eletrólitos variam linearmente com a raiz quadrada da concentração.

$$\Lambda_m = \Lambda_m^\circ - K.C^{1/2} \quad (\text{Eq.3})$$

Onde: Λ_m = Condutividade equivalente; Λ_m° = Condutividade equivalente à diluição infinita; K = Constante empírica; C = Concentração.

Ressalta-se que a condutividade não é uma medida seletiva dos componentes, mas sim quantitativa da concentração total dos sais presentes na solução. Entende-se por isso que a condutividade não especifica os íons em particular, pois esta é a soma de todos os íons contidos numa solução (Vogel, 1981).

Cromatografia

A Cromatografia é uma técnica de separação dos componentes de uma mistura através de sua partição entre uma fase móvel, que pode ser gasosa ou líquida, e uma fase estacionária, podendo ser líquida ou sólida (Vogel, 1981). A teoria da cromatografia teve início em 1903, com o botânico russo Michael Semenovich Tswett quando percebeu que poderia separar pigmentos coloridos de vegetais passando uma solução por uma coluna recheada com adsorventes sólidos. Tswett observou que os pigmentos separavam-se por bandas de cores diferentes, chamou então de "cromatografia". A palavra deriva do grego *chroma*: cor e *graphe*: escrita. Escrita da cor (NOGUEIRA, Química 100).

A fase estacionária é a designação dada à resina polimérica contida no interior da coluna que contém sais ativos. De forma simplificada a amostra é introduzida no fluxo da fase móvel e conduzida para a fase estacionária. A separação dos analitos se dará baseando-se na afinidade com as fases móvel e estacionária. A função precípua da coluna é estabelecer um ambiente onde a fase móvel, a amostra e a resina (fase estacionária) possam interagir de forma a promover a separação dos componentes da amostra. As resinas poliméricas são mais aceitas no empacotamento de colunas, pois sua faixa de tolerância a variações de pH são consideravelmente altas. Resinas do tipo Copolímeros de poliestireno/divinilbenzeno, Polimetacrilato e Polivinil resistem a pH acima de 8.

A detecção dos íons é feita por uma célula de condutividade que mede a condutividade elétrica dos íons seletivos à coluna, produzindo um pico que emerge no tempo de retenção de cada íon. A coluna é seletiva aos íons fluoreto, cloreto, nitrato, fosfato e sulfato.

MATERIAIS E MÉTODOS

Para o presente trabalho, a técnica

empregada foi a cromatografia de íons. A separação dos componentes da mistura foi obtida quando seus componentes passaram através da fase móvel, migram e interagem com a fase estacionária. A fase móvel é o eluente e a fase estacionária é o recheio contido na coluna.

Os eluentes mais comuns empregados para detecção condutimétrica com supressão química da condutividade de fundo são os apresentados na tabela a seguir.

Tabela 1 - Eluentes comumente empregados em cromatográfica de íons.

Eluente	Íon Eluente
Na ₂ CO ₃	CO ₃ ²⁻
NaHCO ₃ /Na ₂ CO ₃	HCO ₃ ⁻ /CO ₃ ²⁻
NaHCO ₃	HCO ₃ ⁻
NaOH	OH ⁻
Na ₂ B ₄ O ₇	BrO ₇ ²⁻

Fonte: *Theory of ion Chromatography*; DIONEX Co.

Foi utilizado o eluente Na₂CO₃/NaHCO₃ em concentrações de 4,5x10⁻³ mol/L de Na₂CO₃ e 1,4x10⁻³ mol/L de NaHCO₃.

Para melhorar a sensibilidade do cromatógrafo foi empregada a supressão química, método que promove a minimização da condutividade de fundo do eluente, bem como maximiza a resposta ao analito de estudo.

Os testes Cromatográfico de condutividade foram realizados em um Cromatógrafo de Marca DIONEX ICS 5000. A amostra líquida, aproximadamente 1,0 ml, é injetada no equipamento e transportada pelo eluente líquido Carbonato de Sódio/Bicarbonato de Sódio, com fluxo de 0,300ml/min. O sistema opera sobre pressão definida, cerca de 1620 psi durante os 14 minutos do ensaio. Os diferentes íons migram pela coluna em tempos diferentes de acordo com os sítios ativos da coluna.

A análise dos dados foi realizada comparando-se os picos de cada íon com cromatograma produzido pela solução padrão que deu origem à curva de calibração. A curva de calibração foi construída com concentrações pré-estabelecidas de 5 padrões: P1, P2, P3, P4 e P5, cada padrão é constituído pelos ânions fluoreto, cloreto, nitrato, fosfato e sulfato. A tabela a seguir descreve as concentrações e

condutividades dos íons presentes em cada um dos padrões empregados na curva de calibração.

Tabela 2 - Concentração e condutividade dos ânions em cada padrão.

P1	Concentração (mg/l)	Condutividade (µS/cm)
Fluoreto	0,2228	1,226
Cloreto	0,3366	1,144
Nitrato	1,1855	1,647
Fosfato	1,7189	0,859
Sulfato	1,7452	2,123
P2		
Fluoreto	0,4924	3,017
Cloreto	0,7449	2,872
Nitrato	2,4946	4,166
Fosfato	3,6839	2,142
Sulfato	3,6742	5,421
P3		
Fluoreto	0,9718	6,218
Cloreto	1,4505	5,953
Nitrato	4,8646	8,826
Fosfato	7,2181	4,454
Sulfato	7,1768	11,502
P4		
Fluoreto	1,4690	9,540
Cloreto	2,2046	9,302
Nitrato	7,4071	13,921
Fosfato	10,9425	6,887
Sulfato	10,9596	18,030
P5		
Fluoreto	2,0185	13,204
Cloreto	3,0379	13,081
Nitrato	10,3102	19,791
Fosfato	15,1815	9,615
Sulfato	15,1891	25,136

Para o preparo dos padrões P1, P2, P3, P4 e P5, tomaram respectivamente alíquotas de 100µl, 250µl, 500µl, 750µl e 1000µl em balões volumétricos de 10ml previamente secos aos ar.

Para os testes foram utilizadas 11 amostras de reagente água oriundas de leite misto, com condutividade variando de 0,7µS/cm a 9,8µS/cm.

Cada amostra de água foi usada no preparo de padrão P3, tomando-se 500µl de padrão e avolumando para 10ml com a água teste. A amostra teste preparada é injetada no Cromatógrafo para determinação da concentração e condutividade de cada íon presente no padrão. Como o padrão usado no preparo das amostras-teste é o mesmo da curva de calibração, a única variável nos testes é a condutividade da água.

RESULTADOS

As tabelas 3 e 4 apresentam a condutividade e a concentração de cada ânion no padrão P3 nas 11 amostras testadas.

Tabela 3 - Condutividade dos Ânions

($\mu\text{S/cm}$) água	T($^{\circ}\text{C}$) água	F ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	PO ₄ ³⁻	SO ₄ ²⁻
0,7	25,5	6,218	5,953	8,826	4,454	11,502
1,0	25,9	6,446	6,193	9,139	4,622	11,910
1,2	24,5	6,363	6,208	9,035	4,534	12,006
1,5	27,7	6,241	6,335	8,827	4,555	11,471
2,9	24,2	6,281	6,227	8,917	4,497	11,583
4,2	24,6	6,317	6,417	9,006	4,539	11,684
6,6	25,2	6,212	6,535	8,864	4,452	11,453
7,7	24,4	5,967	6,442	8,586	4,346	11,185
8,1	24,6	6,424	6,815	9,140	4,594	11,834
8,7	23,8	6,235	6,615	8,932	4,489	11,561
9,8	22,7	6,316	6,787	9,012	4,506	11,742

Tabela 4 - Concentração dos Ânions

($\mu\text{S/cm}$) água	T ($^{\circ}\text{C}$) água	F ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	PO ₄ ³⁻	SO ₄ ²⁻
0,7	25,5	0,971	1,450	4,864	7,218	7,176
1,0	25,9	1,002	1,500	5,016	7,426	7,412
1,2	24,5	0,991	1,504	4,955	7,299	7,466
1,5	27,7	0,973	1,529	4,853	7,522	7,159
2,9	24,2	0,978	1,510	4,904	7,258	7,225
4,2	24,6	0,985	1,552	4,952	7,311	7,285
6,6	25,2	0,968	1,576	4,879	7,177	7,159
7,7	24,4	0,935	1,561	4,748	7,039	7,004
8,1	24,6	1,001	1,642	5,027	7,428	7,389
8,7	23,8	0,977	1,603	4,918	7,258	7,234
9,8	22,7	0,991	1,639	4,964	7,285	7,3473

As figuras 1 e 2 apresentam a condutividade da água versus a condutividade e concentração dos ânions presentes nas 11 amostras testadas.

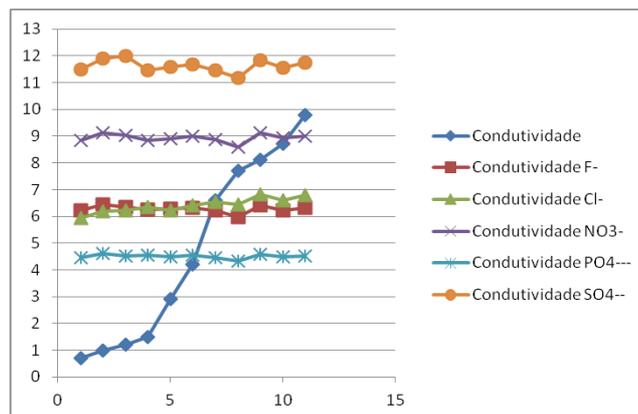


Figura 1 - Gráfico da Condutividade da água VS Condutividade dos ânions.

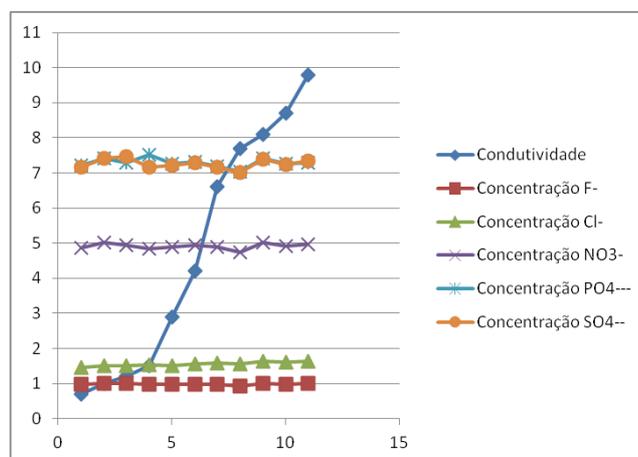


Figura 2 - Gráfico da Condutividade da água VS Concentração dos ânions.

CONCLUSÕES

Os resultados apresentados nas tabelas 3 e 4 demonstram que não há variação significativa das concentrações e condutividades dos ânions nas amostras-teste.

De acordo com os dados obtidos no presente trabalho, constatou-se que a condutividade para o reagente água, oriundo de leite misto que variam entre 0,7 a 9,8 $\mu\text{S/cm}$, não apresentam efeitos adversos para concentração e condutividade em análises cromatográficas para determinação dos cinco ânions: fluoreto, cloreto, fosfato e sulfato,

Conclui-se também que os padrões preparados com águas testadas não apresentam concentrações significativa dos ânions fluoreto, cloreto, nitrato, fosfato e sulfato, não concorrendo para efeito evidente do aumento da

condutividade das amostras.

REFERÊNCIAS

1. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - ASTM - **Standard Specification for Reagent Water - D 1193 - 06(2011)**. <http://www.astm.org>.
2. BASSETT, J.; DENNEY, R. C.; JEFFERY, G. H.; MENDHAM, J. **Vogel, análise inorgânica quantitativa**. 4^a edição. Editora Guanabara, 1981, Rio de Janeiro/RJ.
3. COLLINS, C.H.; BRAGA, G.L. e BONATO, P.S. **Introdução a métodos cromatográficos**. 5^a ed. Campinas: Editora da Unicamp, 1993.
4. DEGANI, Ana Luiza G.; CASS, Quezia B.; VIEIRA, Paulo C. **Cromatografia, um breve ensaio**. Química Nova na Escola, nº7. 1998.
5. McNair, Harold M.; Miller, James M. **Basic gas chromatograph**. Canadá. A Wiley-Interscience Publication. 1933.
6. NOGUEIRA, J. M. F. **Tswett, Mikhail S: Um legado para a cromatografia moderna**. Química 100. Jan/mar. nº6. Disponível também em: <http://www.spq.pt/boletim/docs/boletimS_PQ_100_051_28.pdf> Acesso em: 07 out. 2013.
7. Ramalho, Sérgio Manuel. **Sensor de condutividade com condicionamento de sinal**. 2009. 70 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Eletrotécnica e Computadores) - Instituto Superior Técnico, Universidade Técnica de Lisboa. 2009.
8. Theory of ion Chromatography; DIONEX Co.
9. Velho, Rodrigo Garcia. **Medidas de condutividade na caracterização de compostos iônicos: um levantamento bibliográfico**. 2006. 170 f. Dissertação (Mestrado em Química Inorgânica). Universidade de São Carlos. São Paulo.



NAPHTOINDOLE ECOLOGICAMENTE CORRETO CONTENDO CORANTES AZO



ENVIRONMENTALLY FRIENDLY NAPHTOINDOLE CONTAINING AZO DYES

ELIZBARASHVILI, Elizbar ¹, KUPATADZE, Ketevan^{2*},

¹Division of Organic Chemistry, Faculty of Chemical Technology and Metallurgy, Georgian Technical University, 77 Kostava Street, Tbilisi, 0175, Georgia

²Faculty of Science and Art, Iliia State University, Kakutsa Cholokashvili Ave 3/5 Tbilisi 0162, Georgia*

* *Corresponding author*

e-mail: ketevan_kupatadze@iliauni.edu.ge

Received 3 February 2014; received in revised form 8 February 2014; accepted 12 February 2014

RESUMO

No presente trabalho são discutidos caminhos para a síntese de alguns corantes azo a partir de compostos aromáticos menos ativos, incluindo os biologicamente ativos. Os compostos naphtho[1,2-g]indole e naphtho[2,1-g]indole contendo corantes azo foram sintetizados em um meio orgânico não-polar através de catálise de transferência de fase. Os corantes obtidos são adequados para conferir cor ao nylon e fibras de poliéster de amarelo claro ao vermelho com alto grau de qualidade. Os corantes azo resultantes podem ser caracterizados como compostos menos tóxicos devido a reagentes metabólicos não-tóxicos. Ainda, cálculos químico-quânticos foram processados com o auxílio dos métodos de mecânica quântica (MM2) e semi-empírico (AM1), que permitem prever a atividade dos corantes em relação ao ligante AhR.

Palavras-chave: corantes azo, acoplamento, heterocíclicos, catálise de transferência de fase

ABSTRACT

In the present article there are discussed the ways of synthesis of some azo-dyes from less active aromatic compounds, including biologically active ones. The novel naphtho[1,2-g]indole and naphtho[2,1-g]indole containing azo dyes have been synthesized in the non-polar organic media under phase transfer catalysis. Obtained disperse dyes are suitable for dyeing nylon and polyester fibers from light yellow to red color with good-excellence dyeing levelness, light, washing and sublimation fastness. The resulting azo dyes may be characterized as the less toxic compounds due to non-toxic metabolism reagents. Additionally, the quantum-chemical calculations have been performed using quantum mechanical (MM2) and semi-empirical (AM1) methods, which allow to predict the activity of dyes against AhR ligand.

Keywords: Azo Dyes, Coupling, Heterocycles, Phase Transfer Catalysis

INTRODUCTION

Azo dyes are used in a variety of industries, including textile, cosmetics, food, leather and paper industries. However, some azo compounds manifest carcinogenicity due to the high reactivity of their metabolic intermediates and can react covalently with DNA and cause mutations (Ferraz, E. R.A.;Grando, M. D.; Oliveira, D. P. 2011; Smetanina, M. A.; Pakharukova, M. Y.;Kurinna, S. M.; Dong, B.;

Hernandez, J. P.; Moore, D. D.;Merkulova, T. 2011; Srinivasan, K.; Bhargava, M.M. 2004).

The one possible way to avoid formation of such reactive carcinogenic metabolic compounds is the construction of azo dyes from biologically active or non-toxic azo and diazo partners. But most biologically active compounds are unable to react to diazonium salts due to their decreased reaction ability in azo coupling

reaction under classical conditions (water or polar organic media, 0-5°C). For example many indole containing compounds exhibit reach biologically active properties, although they are very weak azo partners. Nanaphto[1,2-g]-indole and naphtho[2,1-g]indole were proposed to have a tubercular static activity (Razmadze, T.; Legashvili, I.; Shubitidze, A.; Kereselidze, J.; Buyanov, V.; Chirakadze, G. 2002; Razmadze, T.; Buyanov, V.; Chirakadze, G.; Elizbarashvili, E. 2005).

On the other hand some halogenated azo compounds (i.e. 2',6'-dichloro-4-dimethylaminoazobenzene and others) have the greatest enhancement of the AhR ligand activity and are a good receptors of dioxin (Gonzalez, F-J.; Fernandez-Salguero, P. 1998; Chou, PH.; Matsui, S.; Matsuda, T. 2006).

Here we report the synthesis of some new naphtho[1,2-g]indole and naphtho[2,1-g]indole containing azo dyes in the non-polar organic media under phase transfer catalysis and investigation of their spectral and physical-chemical characteristics. In addition, the quantum-chemical calculations have been performed using quantum mechanical (MM2) and semi-empirical (AM1) methods. These calculations are valuable for providing insight into the structure-activity correlation, and are useful for the prediction of the toxicity of some structurally related compounds.

MATERIALS AND METHODS

All of the used chemicals were of commercial grade and were further purified by recrystallization and redistilled before use. The solvents were spectroscopic grade. The IR spectra were obtained on a Thermo Nicolet spectrometer scanning between 4,000-400 cm⁻¹ using KBr plates. UV-Vis absorption spectra were measured in CF-26 (produced in Russia). Elemental analysis was performed using Heraeus CHNO-Rapid analyzer. Melting points were determined by Electrothermal 9100.

2.1. Diazotization of aromatic amines

Aromatic amines **1a-c** (1 mmol) was dissolved in the tetrafluoroboric acid (48%, 4 mmol) with vigorous stirring in the Teflon beaker at 25°C. The solution of sodium nitrite (1.2 mmol) in water (2 ml) was added dropwise and stirring was continued for additional 2 hours. After

finishing diazotization process the excess of HNO₂ was removed by addition of urea. The precipitated white solids was filtered off on the Buchner funnel and washed with cold water, diethyl ether and cold methanol. Obtained crystals were dried between filter papers on the air to afford tetrafluoroborates **2a-c** in 55-58% yield.

2.2. Azo coupling in non-polar media

Naphtho[1,2-g]indole (**3**) or naphtho[2,1-g]indole (**4**) (0.01 mol) was placed in the 100 ml beaker and dissolved in chloroform (25 ml). Solid tetrafluoroborates **2a-c** (0.01 mol) and phase transfer catalysts (dibenzo-18-crown-6, dodecyltrimethylammonium chloride or sodium *p*-tert-butylbenzenesulphonate) (0.01 mol) were added to the azo partner solution and the reaction mixture was stirred for a period of 48 hours. Obtained colored solution was filtered and evaporated under reduced pressure. The residue was purified by crystallization from ethanol.

1-((2,4-dinitrophenyl)diazonyl)-3H-naphtho[1,2-g]indole (**4a**). Yield 38%, m.p. 180-182°C. Elemental analysis: Calculated for C₂₂H₁₃N₅O₄ C, 64.20; H, 3.24; N, 17.05. Found: C, 64.21; H, 3.20; N, 17.12. λ_{max}(nm, lgε, ethanol): 430 (6.45). IR spectrum (cm⁻¹): 3124 (NH), 3000 (CH), 1610 (N=N), 1600 (C=C), 1575 (NO₂), 1530 (C-H), 1360 (NO₂), 1308 (C-N), 1202 (CH).

1-((2-chloro-4-nitrophenyl)diazonyl)-3H-naphtho[1,2-g]indole (**4b**). Yield 35%, m.p. 113-115°C. Elemental analysis: Calculated for C₂₂H₁₃ClN₄O₂ C, 65.92; H, 3.27; Cl, 8.85; N, 13.98. Found: C, 65.90; H, 3.22; Cl, 8.81; N, 14.00. λ_{max}(nm, lgε, ethanol): 460 (5.98). IR spectrum (cm⁻¹): 3124 (NH), 3000 (CH), 1613 (N=N), 1600 (C=C), 1575 (NO₂), 1360 (NO₂), 1308 (C-N), 1202 (CH), 650 (C-Cl).

1-((2-cyano-4-nitrophenyl)diazonyl)-3H-naphtho[1,2-g]indole (**4c**). Yield 20%, m.p. 179-181°C. Elemental analysis: Calculated for C₂₃H₁₃N₅O₂ C, 70.58; H, 3.35; N, 17.89. Found: C, 70.60; H, 3.40; N, 18.00. λ_{max}(nm, lgε, ethanol): 450 (5.25). IR spectrum (cm⁻¹): 3150 (NH), 3060 (CN), 1610 (N=N), 1600 (C=C), 1575 (NO₂), 1345 (NO₂).

3-((2,4-dinitrophenyl)diazonyl)-1H-naphtho[2,1-g]indole (**5a**). Yield 35%, m.p. 160-162°C. Elemental analysis: Calculated for C₂₂H₁₃N₅O₄ C, 64.20; H, 3.24; N, 17.05. Found: C, 64.35; H,

3.31; N, 17.00. λ_{\max} (nm, lg ϵ , ethanol): 440 (6.21). IR spectrum (cm⁻¹): 3125 (NH), 3000(CH), 1610 (N=N), 1600 (C=C), 1570 (NO₂), 1520 (C-H), 1420 (C-H), 1390 (NO₂), 1310 (C-N), 1210 (CH).

3-((2-chloro-4-nitrophenyl)diazenyl)-1H-naphtho[2,1-g]indole (5b). Yield 37%, m.p. 113-115°C. Elemental analysis: Calculated for C₂₂H₁₃ClN₄O₂ C, 65.92; H, 3.27; Cl, 8.85; N, 13.98. Found: C, 65.95; H, 3.20; Cl, 8.90; N, 14.10. λ_{\max} (nm, lg ϵ , ethanol): 450 (6.12). IR spectrum (cm⁻¹): 3120(NH), 3030 (CH), 1624 (N=N), 1610 (C=C), 1580 (NO₂), 1370 (NO₂), 1315 (C-N), 1200 (CH), 650 (C-Cl).

1-((2-cyano-4-nitrophenyl)diazenyl)-1H-naphtho[2,1-g]indole (5c). Yield 24%, m.p. 196-198°C. Elemental analysis: Calculated for C₂₃H₁₃N₅O₂ C, 70.58; H, 3.35; N, 17.89. Found: C, 70.66; H, 3.38; N, 17.90. λ_{\max} (nm, lg ϵ , ethanol): 465 (5.75). IR spectrum (cm⁻¹): 3155 (NH), 3056 (CN), 1608 (N=N), 1600 (C=C), 1572 (NO₂), 1340 (NO₂).

2.3. Method of Calculation

Initial molecular geometry was optimized using MM+ molecular modeling and semi-empirical AM1 methods (Hyperchem-6.03, Hypercube, Ontario, Canada). In the next step RHF calculation were performed and bond length, angles, torsion angles and partial charges have been calculated.

RESULTS AND DISCUSSION:

3.1 Synthesis

Arendiazonium ions are a weak electrophilic species able to couple only with activated aromatic compounds (azo partners). Naphto[1,2-g]-(**3**) and naphto[2,1-g]indoles (**4**) react to various electrophilic reagents and form 3-substituted derivatives (Razmadze, T.; Buyanov, V.; Chirakadze, G.; Elizbarashvili, E 2005). Although, **3** and **4** are inactive in azo coupling reaction. All our attempts to obtain azo dyes from **3** or **4** in water media were unsuccessful. In our opinion, the reason of experiment failure is the decreased electrophilicity of diazonium cation due to solvation effect and charge delocalization on β -nitrogen atom of diazo group.

In our previous paper, we declare that some azo partner compounds of low activity may couple with arendiazonium salts in the low polar

organic media (*i.e.* chloroform) in the presence of phase transfer catalysts (Elizbarashvili, E.; Baidoshvili, P.; Chirakadze, G. 2000) and form azo dyes. Therefore, we decided to use the aforementioned procedure for the synthesis of desired indole containing dyes. Due to the fact that **3** and **4** do not possess some electron donating groups, strong electron withdrawing group possessing aminobenzenes such as 2,4-dinitroaniline (**1a**), 2-chloro-4-nitroaniline (**1b**) and 2-cyano-4-nitroaniline (**1c**) have been chosen as diazo partners. **1a-c** were diazotized with the mixture of sodium nitrite and tetrafluoroboric acid and formed diazonium tetrafluoroborates **2a-c** were isolated as a stable crystalline solids (Scheme 1). **2a-c** have low solubility in the water and are insoluble in the non-polar organic aprotic solvents (*i.e.* chloroform). For the aim of **2a-c** solubilization in the chloroform dibenzo-18-crown-6(**7**), dodecyltrimethyl ammoniumchloride (**8**) and sodium *p*-tert-butylbenzenesulphonate(**9**) as a phase transfer catalysts (PTC) were employed.

Table 1. The yields, color and common properties of dyes 5 and 6

Dye	Yield, %	PTC	R _f	$\lambda_{\max}(\log \epsilon)^a$
5a	38	7	0.155 ^b	430 (6.45)
5a	15	8	0.155 ^b	430 (6.45)
6a	30	9	0.155 ^b	430 (6.45)
7b	35	7	0.145 ^c	460 (5.98)
5c	20	7	0.169 ^c	450 (5.25)
6a	35	7	0.150 ^b	440 (6.21)
6b	37	7	0.145 ^c	450 (6.12)
6b	20	9	0.145 ^c	450 (6.12)
6c	24	7	0.145 ^c	465 (5.75)

-Solvent: ethanol, (b)-eluent: toluene - ethyl acetate, 3:1 (v/v), (c)- eluent: benzene - ethyl acetate 3:1 (v/v).

The presence of electron-attracting groups (chlorine and nitro) in "diazo partner" at suitable positions (ortho- and para-) in the coupled ring weakly affects the absorption characteristics on the dyes, despite the fact, that dye consist five aromatic rings. This is due to absence of electron-donating groups in "azo partner" (weak push-pull effect).

3.2. Infrared spectra of dyes

The infrared spectra of **5a-c** and **6a-c** contain characteristic bands at 3355-3300 cm^{-1} , which indicate heterocyclic N-H stretching. The strong bands, observed at 1609-1600 cm^{-1} indicates stretching vibration of the C-C aromatic skeleton.

The stretching near 1600 cm^{-1} corresponds to azo group. The bands at 1583-1575 cm^{-1} and 1393-1380 cm^{-1} are due to the nitro groups.

3.3. Kinetic study

Kinetics of the azo coupling reaction were followed under pseudo-first-order conditions (**2a-c** at least tenfold excess) by monitoring the appearance of an absorption band due to the product of azo coupling reaction at 450 nm). Excellent pseudo-first-order kinetic plots covering at least 2 half-lives were obtained. Quantitative yields of azo coupling products were determined by comparison of the absorption at 450 nm in infinity samples with then calculated using the extinction coefficient of an authentic sample of **5a-c** and **6a-c**. Reaction rate pseudo-first-order constants are in the range of 6.567- 6.680 $\times 10^{-6}$ s^{-1} in chloroform media.

3.4. Dyeing performance of dyes

The disperse azo dyes **5a-c** and **6a-c** were applied at 1.8-2% depth on polyester and nylon fibers. Dyes **5a-c** and **6a-c** gave yellow and red hues with good levelness, brightness and depth on the used fibers. The dyed nylon and polyester showed good-excellence fastness to light, washing, rubbing and perspiration and excellence fastness to sublimation. The insignificant changes of levelness after washing indicate to good dye penetration and affinity to the employed fibers.

3.5. Quantum-chemical calculations

The optimized geometric parameters (bond lengths, bond angles and torsion angles) of **5b** and **6b** by RHF with basic sets of Chem3D are listed in the tables 3-5. The atom numbers are shown on models of dye molecules represented on fig.1 and fig.2.

According to these results both molecules have trans-geometry about azo linkage. The optimized structure of **5b** is found to be planar, while **6b** being non-planar. The torsion angles of

C4-C5-N7-N8 in **5b** were calculated to be close to 0°, while the torsion angle C27-N19-N20-C20 in **6b** about 50°. Based on this data and the similar trend observed with chlorinated dimethylaminoazobenzene (Yang, W.; You, X-L.; Zhang, Y.; Zhang, D-Ch 2006), we can suggested that non-planarity of the dye **6b** may contribute to the higher AhR ligand activity then the planar structure of the dye **5**.

Distribution of the electronic density in the molecules **5b** and **6b** shows, that the largest negative charge is located on the nitrogen atom of indole moiety. The sufficiently large negative charge value may indicate the activity of the N-H bond, which is important for further transformations (i.e. immobilization) in the molecule. See Table 1; 2; 3 and 4.

Table 2. Selected bond lengths of optimized geometries of azo dyes **5b** and **6b**

Dye 5b		Dye 6b	
Cl26-C4	1.6975 Å	Cl29-C27	1.69507 Å
C4-C5	1.4187 Å	C27-C17	1.41396 Å
N7-C5	1.4333 Å	N19-C17	1.43378 Å
N7-N8	1.2382 Å	N19-N20	1.23489 Å
N8-C25	1.3993 Å	N20-C24	1.40107 Å
C24-C25	1.4176 Å	C24-C25	1.41457 Å
C20-C25	1.4557 Å	C24-C13	1.45503 Å

Table 3. Selected bond angles of optimized geometries of azo dyes **5b** and **6b**

Dye 5b		Dye 6b	
Cl26-C4-C5	121.6Å	Cl29-C27-C17	121.9Å
C4-C5-N7	116.6Å	C27-C17-N19	124.4Å
C5-N7-N8	119.5Å	C17-N19-N20	119.5Å
N7-N8-C25	118.8Å	N19-N20-C24	119.2Å
N8-C25-C24	130.3Å	N20-C24-C25	130.8Å
N8-C25-C20	123.2Å	N20-C24-C13	122.6Å

Table 4. Selected bond torsion angles of optimized geometries of azo dyes **5b** and **6b**

Dye 5b		Dye 6b	
Cl26-C4-N7-N8	0.006°	Cl29-C27-C17-N19	4.876°
C4-C5-N7-N8	0.017°	C27-C17-N19-N20	50.144°
C5-N7-N8-C25	0.050°	C17-N19-N20-C24	0.052°
N7-N8-C25-C24	0.038°	N19-N20-C24-C25	3.202°

CONCLUSIONS:

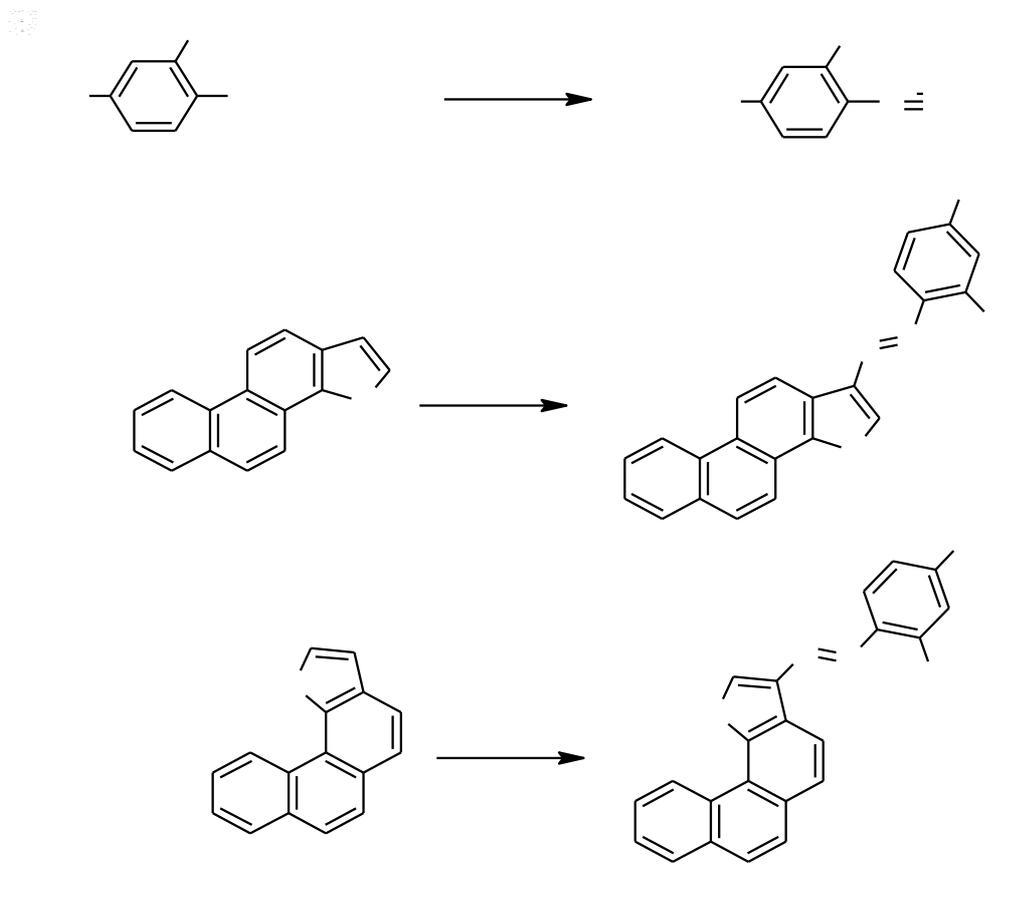
Introduction of the of phase transfer catalysts into the azo coupling reaction in the non-polar organic solvents helps to improve a solubility of the starting components of the reaction and gives an opportunity to obtain azo dyes from low active aromatic compound, including biological active ones. The resulting azo dyes may be characterized as the less toxic compounds due to non-toxic metabolism reagents.

ACKNOWLEDGMENTS:

The authors thank Prof. Sh. Samsoniya and Prof. J. Kereselidze from Javakhishvili Tbilisi State University for providing valuable advices in chemistry of nathoindoles and quantum-chemical calculations.

REFERENCES:

1. Ferraz, E. R.A.; Grando, M. D.; Oliveira, D. P. The azo dye Disperse Orange 1 induces DNA damage and cytotoxic effects but does not cause ecotoxic effects in *Daphnia similis* and *Vibrio fischeri*. *Journal of Hazardous Materials*. **192**(2011), 2, 628-633.
2. Smetanina, M. A.; Pakharukova, M. Y.; Kurinna, S. M.; Dong, B.; Hernandez, J. P.; Moore, D. D.; Merkulova, T. I. Ortho-aminoazotoluene activates mouse constitutive androstane receptor (mCAR) and increases expression of mCAR target genes. *Toxicology and Applied Pharmacology*. **255** (2011), 1, 76-85.
3. Srinivasan, K.; Bhargava, M.M. Hepatic binding proteins translocating azo dye carcinogen metabolites from cytoplasm into nucleus in rats. *Food and Chemical Toxicology*. **42** (2004), 3, 503-508.
4. Razmadze, T.; Legashvili, I.; Shubitidze, A.; Kereselidze, J.; Buyanov, V.; Chirakadze, G. Synthesis of naphtho[1,2-g]indole. *Proceedings of the Georgian Academy of Science, Chemical Series*. **28**(2002), 3-4, 52-57.
5. Razmadze, T.; Buyanov, V.; Chirakadze, G.; Elizbarashvili, E. Synthesis of naphtho[2,1-g]indole. *Georgian Chemical Journal, Chemical Series*. **5** (2005), 1, 29-31.
6. Gonzalez, F-J.; Fernandez-Salguero, P. The Aryl Hydrocarbon Receptor Studies Using the AHR-Null Mice. *Drug Metab. Dispos.* **1998**, 26, 1194-1198.
7. Chou, PH.; Matsui, S.; Matsuda. T. Detection and identification of dyes showing AhR-binding affinity in treated sewage effluents. *Water Sci Technol*. **53** (2006), 11, 35-42.
8. Elizbarashvili, E.; Baidoshvili, P.; Chirakadze, G. Synthesis of new azo dyes under phase transfer catalysis. *Russian Journal Organic Chemistry*. **36** (2000), 11, 1642-1646.
9. Yang, W.; You, X-L.; Zhang, Y.; Zhang, D-Ch. The crystal structure of 2',6'-dichloro-4-dimethylaminoazobenzene. *Dyes and Pigments*. **68** (2006), 1, 27-31.



Scheme 1. Synthesis of azo dyes. a: $R_1=NO_2, R_2=NO_2$; b: $Cl, R_2=NO_2$; c: $R_1=CN, R_2=NO_2$; PTC is either dibenzo-18-crown-6, dodecyltrimethylammonium chloride or sodium *p-tert.*-butylbenzenesulphonate

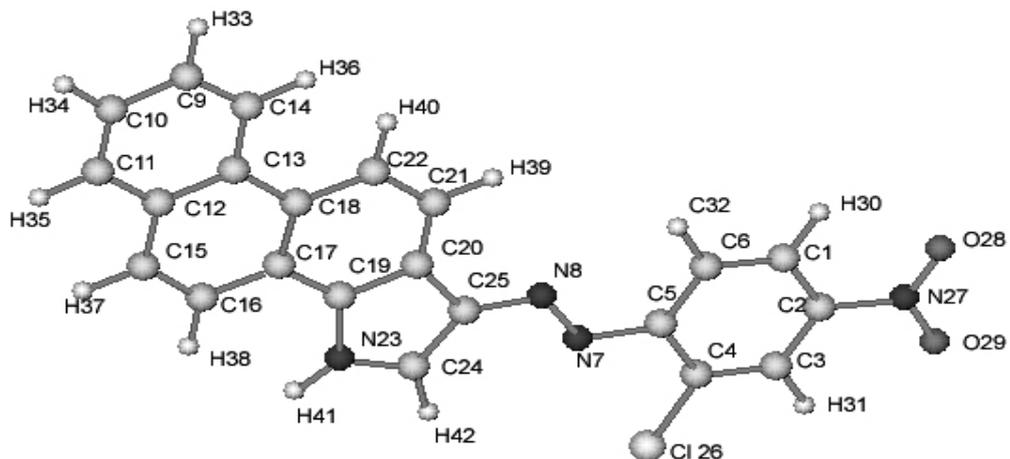


Figure 1. Optimized molecular structure of dye 5b

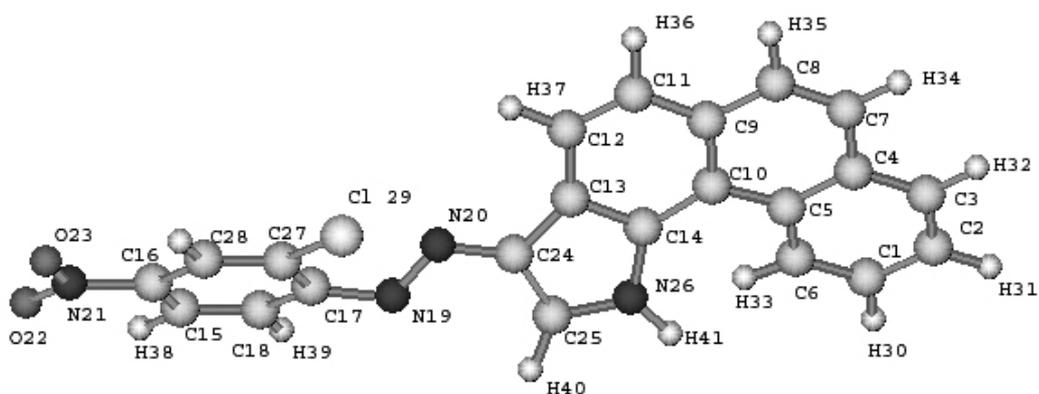


Figure 2. Optimized molecular structure of dye 6b



UM ESTUDO EXPLORATÓRIO SOBRE A NECESSIDADE CRÍTICA PARA PROGRAMAS DE SAÚDE ESCOLAR NO LÍBANO



AN EXPLORATORY STUDY OF THE CRITICAL NEED FOR SCHOOL HEALTH PROGRAMS IN LEBANON

JABBOUR, Khayrazad Kari ^{1*}

Lebanese University, Faculty of Pedagogy, Beirut Lebanon
Phone: +961-1-292 981; Mob: +961-70-238 095
e-mail: karijabbour@hotmail.com

Received 01 July 2013; received in revised form 30 November 2013; accepted 14 January 2014

RESUMO

As escolas desempenham um papel vital no estabelecimento de padrões de comportamentos saudáveis entre os jovens que, por sua vez, carregam esses padrões na vida adulta. Este artigo explora e recolhe informações sobre os programas de saúde escolar e práticas de saúde nas escolas Libanesas. A meta desta pesquisa é fornecer informações básicas para os formadores de política escolar, administradores e educadores sobre como planejar e implementar políticas coordenadas de saúde escolar e programas educacionais que podem promover comportamentos saudáveis entre os jovens libaneses. Os dados para o estudo foram obtidos a partir de extensas revisões de literatura e questionários dos princípios da escola e, além disso, entrevistas foram adicionadas os resultados dos dados. A pesquisa foi realizada na primavera de 2013.

Palavras-chave: *Saúde, Programa de Saúde, Serviços de Saúde, Líbano, Reforma Sanitária Nacional, Educação para a Saúde Escolar.*

ABSTRACT

Schools play a vital role in establishing healthy behavior patterns among young people which carry these patterns into adulthood. This article explores and collects information about school health programs and health practices in Lebanese schools. The investigation goal is to provide baseline information to school policy makers, administrators, and educators as they plan and implement coordinated school health policies and educational programs that can promote healthy behaviors among the Lebanese youth. Data for the study was obtained from extensive literature reviews and questionnaire surveys of school principles; in addition, interviews were added to the data results. The survey was conducted in the spring of year 2013.

Keywords: *Health Care, Health Program, Health Service, National Health Care Reform, School Health Education.*

INTRODUCTION

Students' emotional and physical health has been a key factor in the ongoing debate about schools reform. Many researchers affirm that student health is a strong predictor of academic performance. Researches confirmed that healthy, happy, active and well-nourished youth are more likely to attend school, be engaged and ready to learn. Moreover studies consistently document that poor emotionally and physically healthy, chronic medical conditions and stress-induced inability to concentrate translate into lack of achievement for students, Clayton S, Lee C, Buckelow S, Brindis C. (2002);

Hanson, T.L., Austin, G.A. & Lee-Bayha, J. (2003/4); DeBate, R.D., Thompson, S.H., (2005); Crews, D.J., Lochbaum, M.R., Landers D.M., (2004); Strong, W.B., Malina, R.M., Blimkie, C.J., Daniels, S.R., Dishman, R.K., Gutin, B., Hergenroeder, A.C., Must, A., Nixon, P.A., Pivarnik, J.M., *et al.* J.Pediatr, (2005).

This article explores and collects information about school health educational programs and practices in Lebanon. This document investigates issues in the Lebanese school health programs and practices. Data for the study was obtained from questionnaire surveys of schools principle; in addition

interviews were added to the data results.

LITERATURES REVIEW

2.1 School health programs

The school health education helps to empower individual, allowing students to make sensible health decisions. Health education is “the process of assisting individuals... to make informed decisions about matters affecting their personal health and the health of others” (National Task Force on the Preparation and Practice of Health Educators, 1985). Today schools’ health educations are considered to be a comprehensive health curriculum; it is a joint effort of community, schools, and patient care practice. “Health education covers the continuum from disease prevention and promotion of optimal health to the detection of illness to treatment, rehabilitation, and long-term care”, (Glanz, Karen, G., Rimer, B., and Marcus, F., 2002).

School health programs must incorporate the joint efforts of the educational system resources, the health system resources, and the social service resources in order to provide a full programs and services to promote healthy behaviors among young people, while enhancing their academic performance.

Fisher, and others, illustrate that school health programs account for the following eight components: “1) health services; 2) health education; 3) efforts to ensure healthy physical and social environments; 4) nutrition services; 5) physical education and other physical activities; 6) counseling, psychological, and social services; 7) health programs for faculty and staff; and 8) collaborative efforts of schools, families, and communities to improve the health of students, faculty, and staff”, (Fisher, C., Hunt, P., Kann, L., Kolbe, L., Patterson, P., and Wechsler, H., 2013).

2.2 The importance of School health programs

Give young people the knowledge they can use throughout their lives to keep themselves and others alive and healthy, productive, and content is very important. School health programs can enhance young generation knowledge and attitudes about health. It also can help them to build up communication, critical thinking, decision making, and self-management skills. School health programs also can help young people to think about how to live their lives; and build up ethical character such as such

as caring, honesty, fairness, responsibility, and respect for self and others, (Lickona, T., 1991).

The Lebanese educational institutions not only generate the human resources needed for the country financial system; it also generates leadership that influences the dynamic of the social life in the country. According to latest statistics issued, the percentage of the population of children and young people of age 5-24 is enrolled in educational institutions in Lebanon is 40.1% of the total population of the country, (Table 1), (NHHEUS, 1999). Health sector cannot afford to ignore this large group of students and teachers in Lebanon. There is a need to reach out this important population group, the future builders of Lebanon. School Health Programmes will yield following benefits to the country:

- Improve the Children and young people's health conditions
- Promote healthy lifestyles and prevent disease risk and improve the quality of life in the Lebanese society at large.
- improve of the quality of education, learning outcomes and economic Growth
- Lower dropout rates and improve graduation rates

There is a critical need to initiate an inclusive School Health Programme under the support and collaboration of Ministries of Health, Environment and Education, and other donors and professional organizations.

2.2.1 Educational Outcomes

Lowry, and others, showed that young generations who are unhealthy are more likely to learn less than those who are healthy. On the other hand, persons who attain more learning are healthier and carry out less health risk behaviors, furthermore their offspring are also healthier and carry out fewer health risk behaviors, (Lowry, R., Kann, L., Collins, J., and Kolbe, L., 1996). The Council of Chief State School Officers and Association of State and Territorial Health Officials, suggesting that, “Healthy kids make better students, and better students make healthy communities, (Council of Chief State School Officers and Association of State and Territorial Health Officials, 2000).

2.2.2 Social Outcomes

Schools are the central institutes that

build up younger generation. Schools affect not only the academic maturity of students, but their mental, emotional, and social development as well, (National Research Council and Institute of Medicine and Committee on Community-Level Programs for Youth, 2002). Schools in Lebanon should build systems that address persistent barriers to student learning and psychological, emotional, and social development.

2.3 Lebanon- Population

Lebanon is a small Eastern Mediterranean country with a geographical area of 10452 sq/ km, and a population around 4,055,000 million, including 500,000 refugees from different nationalities, most being Palestinians (UNRWA, 2001). The main languages used in the country are Arabic, English, and French. Ethnic background is an important factor in Lebanon. The country encompasses a great mix of cultural, religious, and ethnic groups, with a diversity of 18 religions.

Lebanon is a middle income country. The Lebanese civil war from 1975 to 1990 had a damaging effect on the economy of the country. Huge funds in restructuring the Lebanese infrastructure started in the early 90's after the end of the civil war. In consequence, there was an increasing financial deficit and public debt resulting in slowing of the growth on a national scale. Since 1999, and increasing in poverty with the rapidly increasing public debt and minimal growth effect the country severely, (NHHEUS, 1999). The population of the young between the ages of 5 and 24 is 40.1% of the total population of the country, (Table 1), (NHHEUS, 1999).

AGE	%
0-4	8.0
5-14	20.0
14-24	20.1
24-44	29.4
45-64	15.1
>65	7.2
NHHEUS - 1999	

3. RESEARCH STUDY

3.1 Research Mythology

This study investigates the school health

programs and practices at Lebanese school. The investigation examines school health issues and gaps. This effort led to an understanding that can guide governments, professionals and educators to evaluate, modify, and develop school health programs in the Lebanese schools. The research results were based on the findings of literature search and on the data gathered from the questionnaire surveys and the interviews. The surveys instrument of the study was a paper survey that was used to gather data from 50 principles from 50 different schools ranging from middle to secondary schools selected from various areas in Lebanon. Each school principles completed a 10 minute questionnaire surveys; in addition interviews were added to the data results. The survey was conducted in the spring of 2013. The questionnaire surveys and the interviews were administered in Arabic language.

The schools chosen for this study were an array of ethnicities and socio-economic levels. The principles from all the different schools were treated as a single group; therefore no distinction was made among the schools. This study was conducted in a manner that protected the confidentiality of the participants. The instrument used in this study was a questionnaire administered in paper and pencil form. Survey items were developed based on an extensive literature review as well as querying participants using an exploratory questionnaire. The study gathered quantitative data to answer the research questions.

3.2 Research Questions

The objective of this research was to determine issues and the gaps in the Lebanese school health programs and practices. The results can strengthen our understanding and guide governments, professionals and educators to evaluate, modify, and develop school health programs in the Lebanese schools. In this research study, the following research questions were addressed. The gguding research question:

Q1. Do Lebanese schools have school health programs?

Q2. What are the some of the weaknesses of the school's health programs?

Q3. What are the actions need to be taken in order to plan, implement, and evaluate fully functioning coordinated school health programs in Lebanese school?

3.3 Instrument

The instrument used in this study was a questionnaire administered in paper and pencil form. Survey items were developed based on an extensive literature review as well as querying participants using an exploratory questionnaire. The instrument used in this study was administered in Arabic language and translated to English to serve up this research. The instrument addressed the factors, Issues, and gaps in school health programs in the Lebanese schools. The questionnaire had a 3-point Likert-type scale from disagree 1 to agree 3 was adopted for evaluation. The survey was 1 page in length and took approximately 10 minutes to finish. In order to validate the content of the survey, three expert professors were asked to evaluate the survey questionnaire. The data collected was entered into the computer and analyzed.

4. DATA COLLECTION AND ANALYSIS

Survey implementation and collection: During April 2013, I visited the school's principles who agreed to participate. The school's principles were given the opportunity to be involved in the study; the school's principles who decided to participate signed a paper acknowledging that this study was voluntary and that it was understood that all information would remain confidential. Each school principle was given the survey to be completed. By mid April, I collected 50 surveys questionnaires from 50 different schools. The data collected from the survey was entered in the SPSS software, for further analysis. A short fifteen mints interviews' was carry out with each school principle to further discusses issues about school health program.

5. DATA RESULTS

In gathering information regarding school health programs and services currently available in Lebanon, we focused specifically on the following areas:

1. What school health programs services were available at the time of the study?
2. What are the Health Risk Behaviors among Lebanese Students?
3. Who deliver the school health programs
4. Social Health Provider in Schools
5. What are the some of the weaknesses of the school's health programs?

6. Where do Schools Get funds for Health Insurance?
7. What are the some of the weaknesses of the school's [Health Education](#) in Lebanon
8. What are the actions need to be taken in order to plan, implement, and evaluate fully functioning school health programs?

The results of the survey were evaluated and analyzed.

5.1 What school health programs services were available at the time of the study? Student health records and Medical Screening

Student health records maintained by school employees are considered to be part of the education record. The results of the survey showed that all the school surveyed 100% reported that the schools maintain the student's health record of their students.

Many Children and young people can be saved from losing interest in their studies and dropping out when their learning struggles or illness are detected through health screening and treated at young age. The group effort between health and education sectors is essential element of school health program. The Lebanon Ministry of Education require all the school to conduct students' annual medical screening in order to protect, preserve and promote the health of students. The students' annual medical screening is obligatory by the Lebanon Ministry of Education.

All the school surveyed 100% reported that the school health program conducting a general health exam for all the students every year. The Lebanon Ministry of Education assigns the doctors who can conduct the students screening. The purpose of the yearly health examination is to evaluate health status, screen for risk factors and disease. Schools do not receive any funds from the government toward the students' annual medical screening. The medical screening cost the school \$2 per a student. All the school surveyed 100% reported that the annual medical screening is funded 100% by the Parents contribution Fund.



Children are being examined by doctors and health advisor to detect any sickness or health deficiency among children enables school or parents to take corrective measures

5.2 What are the Health Risk Behaviors among Lebanese Students?

The World Health Organization, in collaboration with the Ministry of Health and the Ministry of Education, conducted the Global School-based Student Health Survey (GSHS) in Lebanon in years 2005 and 2011, in order to evaluate the health risk behaviors and protective factors of children in grades 7, 8, and 9. The results of the survey indicated several areas of concern:

5.2.1. Alcohol Use

In 2005, GSHS revealed that 20% of the students had at least one drink containing alcohol in the month preceding the survey, and 13.6% of the students got drunk one or more times during their life. In 2011, the percentage of students whom have had at least one drink containing alcohol in the month preceding the survey increased to 28.5%, and the percentage of students whom got drunk one or more times during their life is 21.1%, (Figure 1), (GSHS, 2005/11).

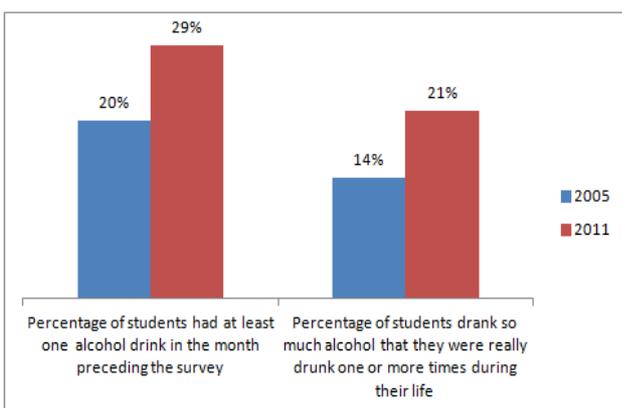


Figure 1 - Alcohol Use among grades 7, 8, and 9 students

5.2.2. Dietary Behaviors

In 2005, GSHS revealed that the percentage of overweight students is 23.3%, and 5% were obese. In 2011, the percentage of overweight students was 24.1% and 6.7% were obese, (Figure 2), (GSHS, 2005/11).

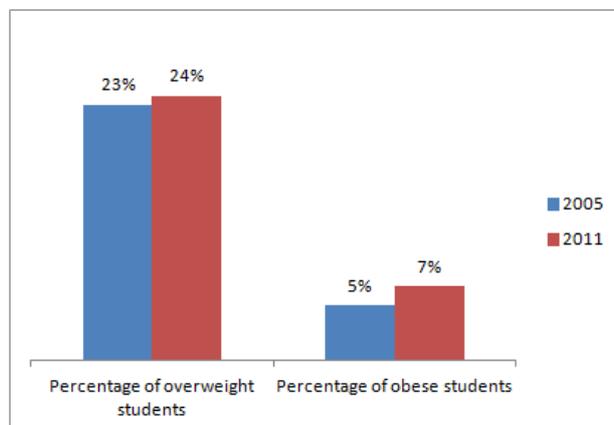


Figure 2 - Dietary Behaviors among among grades 7, 8, and 9 students

5.2.3. Hygiene

In 2011, GSHS revealed that the percentage of students who usually cleaned or brushed their teeth less than one time per day during the past 30 days was 9.8% and 2.4% of students never or rarely washed their hands after using the toilet or latrine during the past 30 days, (Figure 3), (GSHS, 2011).

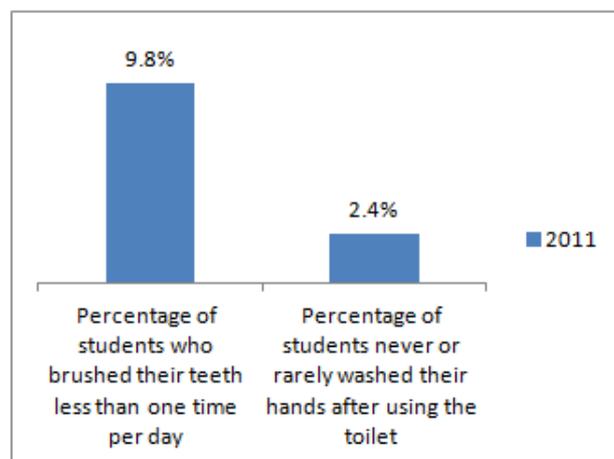


Figure 3 - Hygiene: Behaviors among among grades 7, 8, and 9 students

5.2.4. Mental Health

GSHS revealed that 15% of the students seriously considered committing suicide during

the past 12 months and 3% of the students had no close friends, (Figure 4), (GSHS, 2011).

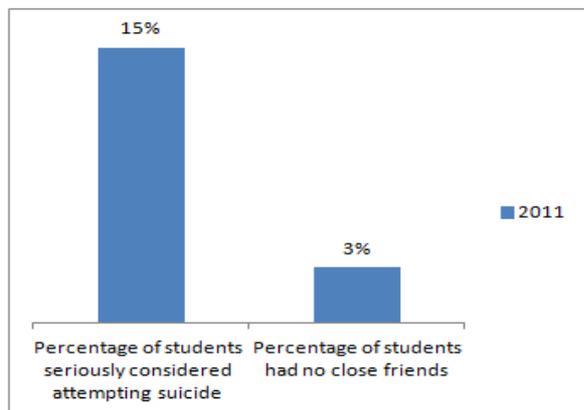


Figure 4 - Mental Health among among grades 7, 8, and 9 students

5.2.5. Physical Activity

Only 34.6% of the students were physically active for a total of at least 60 minutes per day on five or more days during the week preceding the survey and 33.1% of the students who went to physical education (PE) class on three or more days each week during the school year and 48.8% of the students spent three or more hours per day doing sitting activities, (Figure 5), (GSHS, 2011).

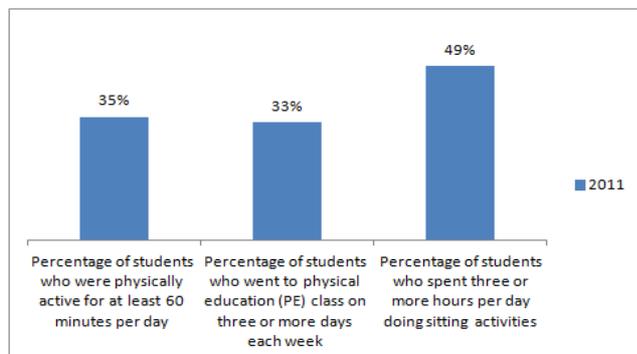


Figure 5 - Physical Activity among among grades 7, 8, and 9 students

5.2.6. Protective Factors

17.5% of the students missed classes or school without permission for one or more times during the preceding 30 days before the survey, 47.8% of the parents or guardians of the students understood their children's problems and worries most of the time or always during the 30 days preceding the survey, and 53.5% of the students' parents or guardians really knew what their children were doing with their free time most of

the time or always during the 30 days preceding the survey, (Figure 6), (GSHS, 2011).

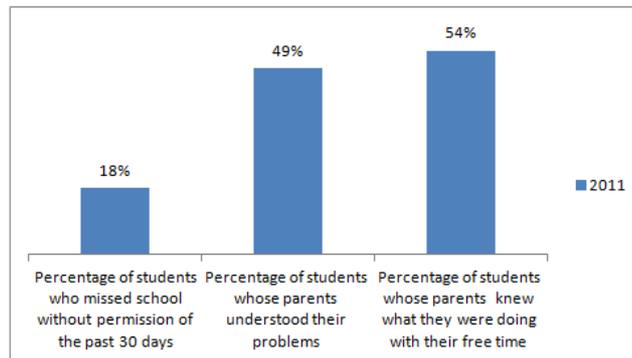


Figure 6 - Protective Factors among grades 7, 8, and 9 students

5.2.7. Violence and Unintentional Injury

48.5% of the students got involved in a physical fight one or more times during the past 12 months before the survey, 39% of the students were seriously injured one or more times during the past 12 months, and 25.1% of the students were bullied on one or more days during the past 30 days before the survey was taken, (Figure 7), (GSHS, 2011).

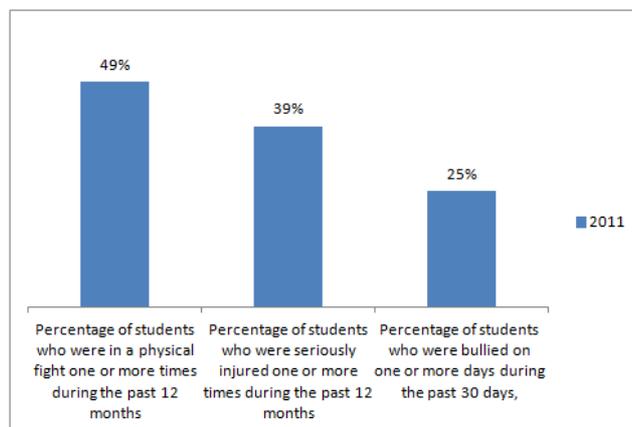


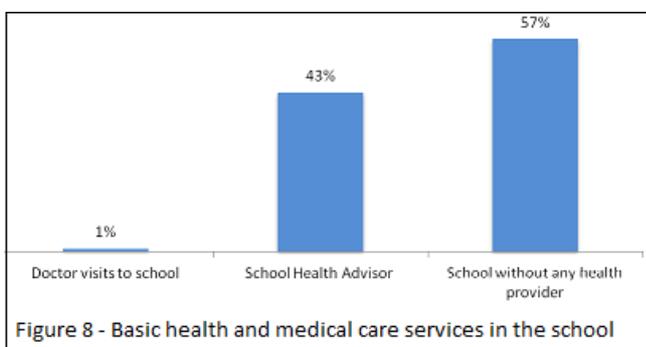
Figure 7 - Violence and Unintentional Injury Factors among grades 7, 8, and 9

5.3. WHO DELIVER THE SCHOOL HEALTH PROGRAMS?

Lebanese schools do not have highly educated health professionals. All the school we surveyed, 100%, did not have doctor, nurse, or a social worker. A doctor visits the school once a year to conduct the students' medical screening. With increasing demand for the school health care services and a high cost to access a medical care, a health advisor used instead of professionals' health care providers. The task shifting of health care functions from

professionally trained doctors or nurses to school health advisors are considered to be a means to make more efficient use of the school health services currently available and improving the health of the Lebanese students at low cost.

The health advisor is a school teacher who is chosen by the school to provide basic health and medical care services in the school. The School health advisors are given a very limited amount of training, supplies and support to provide essential primary health care services to students. The School health advisor work for 15 hours per week to assist in health related issues in school. The reminding if her time she works as regular teacher teaching one or more subjects within the school curriculum to students. Subjects include Geography, History, Mathematics, French, English, Arabic, Science, Social Sciences or Computer Science, (Figure 8).



5.3.2. Social Health Provider in Schools

Lebanon has undergone many wars, political conflicts throughout its history. As a result a large number of Lebanese shows signs of mental health disorders - primarily mood disorder and anxiety, (WHO-AIMS, 2010). Statistic revealed that 90% of the Lebanese people with mental health disorders did not receive any treatment. In terms of support for child and adolescent health, 1% of primary and secondary schools have social health professional, and a few schools between 1-20% have school-based activities to promote Social health and prevent mental disorders, (WHO-AIMS, 2010).

5.4. What are the hindrances of the school's health programs? The voice of school principles

A short fifteen mints interviews' was carry out with each school principle to further discuses issues about school health program. The aim of

the discussion was to listen to School principles of their observation about the hindrances of the school's health programs. The objective was to reveal some of the weaknesses of the school's health programs. The discussion also used to investigate School principles view on school's health programs. The school principles claimed that school health program has been neglected in the Lebanese public schools. Lebanese public schools face major issues with this program. The following quotes, (Table 2), highlight the school principles comments related to the deficiencies in the school health program:

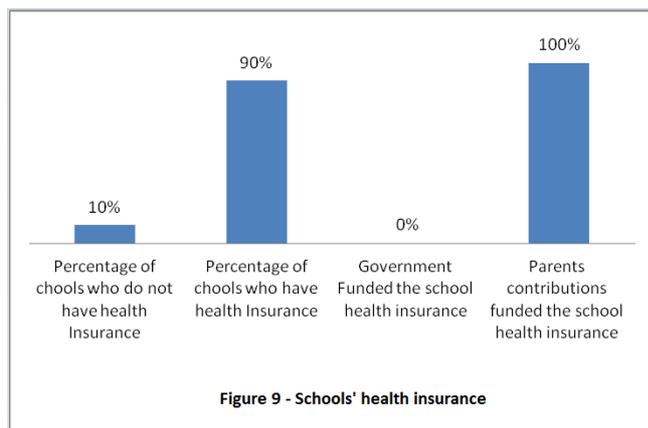
Table 2 - Quotes highlight the deficiencies in the school health program

- 1) Lebanese public schools lack basic medicine and first aid kits.
- 2) School health programs lack the financial support
- 3) Schools lack qualified health education teachers
- 4) Schools lack nurses' and doctors' visits
- 5) Schools lack social workers. School principles complain that they have many social problems among students
- 6) Schools lack health room - a place where students can be treated if they get hurt - and health room supplies
- 7) Schools lack health education for students, parents and teachers
- 8) The schools' play grounds are unsafe
- 9) Schools do not offer healthy breakfasts to students
- 10) Schools lack monitoring the quality of the health adviser performances
- 11) Working hours of the health adviser are insufficient only 15hours/week.

It is time for the government and the Lebanon Ministry of Education to take seriously the critical importance of ensuring that all students are healthy, engaged and ready to learn. By doing so, we will increase the chances of successful academic outcomes for all Lebanese students

5.5 Where do Schools Get Funds for Health Insurance?

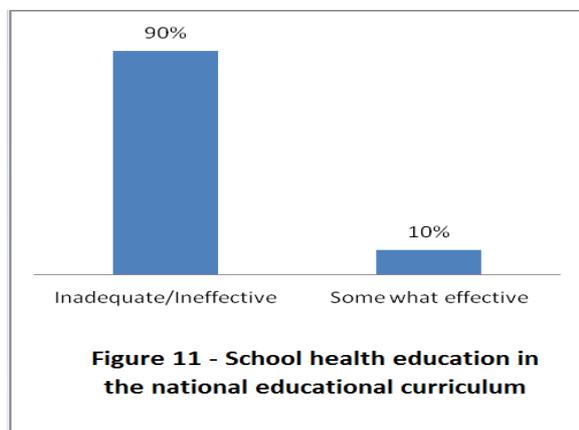
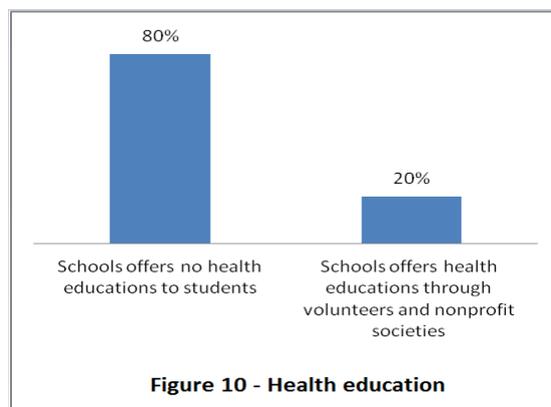
Having health insurance is important because coverage helps students get timely medical care they needed for them to stay healthy and focus on their studies; the uninsured students receive less medical care and less timely care. In most countries school health programs is funded by the government, but the Lebanese public schools are heavily dependent on funds obtained from other sources. The Lebanese government does not fund the public schools health insurance. The results of the survey showed that all the school 100% reported that schools do not receive any funds toward school health insurance from the government. 90% of the school reported that they funded the school health insurance by the contributions of parents due to the inability of government to meet even basic school financial needs. 10% of the school reported that they do not have school health insurance, or any kind of insurance that covers any urgent care or an injury, (Figure 9).



5.6. What are the some of the weaknesses of the school's Health Education in Lebanon

The school health education has been integrated in the Lebanese public schools education curriculum since 1987, nevertheless the performance of this curriculum has never been evaluated, (GSHS, 2005). Today school health education is seen as ineffective. The results of the survey showed that 90% of the school principles reported that school health education in the national educational curriculum is inadequate and ineffective, (Figure 11). Less than 20% of the school principles reported that their schools offers additional health educations

to students through volunteers, nonprofit societies or institutions; 80% of the school principles reported that their schools do not offers any health educations to their students, (Figure 10). Global School-based Student Health Survey (GSHS) found weaknesses in the current Lebanese health curriculum, and recommended to upgraded and developed the Lebanese School Health Program in the education curriculum to include new curriculum objectives. Several objectives have been revealed in respect with the growth and development of the students in order to enable him to practice the health rules leading to his physical, psychological, and mental development, (GSHS, 2005).



5.7. What are the actions need to be taken in order to plan, implement, and evaluate fully functioning school health programs?

In view of the fact that all children necessitate sensible guidance for a healthy future, school health programs should be established in all Lebanese schools. Improving young generation

wellness helps them to succeed in school. It is important that government and schools policymakers should take the following steps:

- Hiring school health education teachers, school counselors, or school nurses in all Lebanese schools.
- Assessing and establishing guidelines for health and physical education, school nutrition programs, and school health services.
- Update Health education curricula and instructional practices, and assess student achievement.
- Develop and disseminate policy and resources to support Lebanese school in institute school health councils.
- Make sure that students have access to services that encourage physical activity.
- Establishing wellness programs for school staff members.
- Providing professional development for school staff responsible for delivering school health programs.
- Identify community-resource personnel and programs that complement school health policies and make these available to schools to foster community-school partnerships.
- Developed a technical-assistance plan to strengthen the efforts to improve student learning, and define professional development needs.
- Provide additional resources to improve school health programs through its publications, communications networks, and technical assistance.
- Identify appropriate media campaign materials and resources that can help local health agencies and schools promote positive health messages and programs for youth.
- Establish frameworks for allocating funds to support local school health policies and programs.

6. DISCUSSION

Numerous of research has provided

evidence of the direct association between the health of students and their academic achievement. Healthier students have better ability to concentrate, better productivity, less discipline problems, better achievement, and more engaged in the classroom. The effect of health on school achievement should not be underestimated. Data from the survey and from the literature review should alert us. Lebanese students engage in risky health behaviors such as drinking, unhealthy eating, little or no physical activity, mental health and violence. Beyond health and academic consequences, student health problems such take an economic toll on schools. Schools have to deal with the expenses of offering additional resources and staff time to students whose academic performance or behavior suffers due to health problems. The data from the School principles interviews showed that Lebanese public schools face major issues and deficiencies in the school health program.

Encourage young people to assume healthy behaviors that minimize the possibility of chronic diseases are a constant challenge and should be the aim of school health programs. Accomplishing this objective requires cooperation and collaboration among many partners and agencies. Government and policymakers should accept the responsibility to effectively enhance school health programs. Departments of education and health should make every effort to coordinate structured programs that address the health needs of young people (e.g., Health, chronic disease, physical activity, Safety, nutrition, and tobacco control); and to discourage unhealthy behaviors in order to reduce young people's risk for chronic disease later in life

Reducing health-risk behaviors among young people is a complex effort. Government and policymakers should ensure that these structured programs can: 1) provide high-level team members to coordinate, support, and evaluate school health programs; 2) build a training and development system for health and education professionals; and 3) draw together different organizations to develop and coordinate programs that address the health needs of young people.

7. CONCLUSION

The poor quality of school health programs in

Lebanon is clear. As this study has demonstrated, there is an urgent need for a comprehensive school health care reform plan. Government and policymakers should establish processes for identifying, developing, and disseminating resources for supporting coordinated school health programs and put into practice health guidelines at the Lebanese schools. Our kids would be best served by the creation of subcommittees to address gaps and barriers in school health care and health education providing adequate primary care, health education and preventative care for healthy lifestyles, which will all help control costs. The cumulative effect of unhealthy behaviors and unsafe living environments is poor health outcomes and higher costs. I'd like to conclude with an appropriate quote that says, —In the end, it's not what we don't know that will destroy us, but rather the failure to respond appropriately to what we do know.

REFERENCES

1. Clayton S, Lee C, Buckelow S, Brindis C. (2002). CA Adolescent Health Collaborative policy brief. Improving Teen Health Care Access Through Teen-Oriented Outreach. California Adolescent Health Collaborative. Available online at: http://www.californiateenhealth.org/download/teen_outreach.pdf
2. Council of Chief State School Officers and Association of State and Territorial Health Officials, (2000), Why Support a Coordinated Approach to School Health? (Washington, DC: Council of Chief State School Officers.
3. Crews DJ, Lochbaum MR, Landers DM. (2004) "Aerobic physical activity effects on psychological well-being in low-income Hispanic children."
4. DeBate RD, Thompson SH., (2005), "Girls on the Run: improvements in self-esteem, body size satisfaction and eating attitudes/behaviors." *Eat. Weight. Disord.* 2005 Mar;10(1):25-32.
5. Donatelle, R. (2009). Promoting Healthy Behavior Change. Health: The basics. (pp. 4). 8th edition. San Francisco, CA: Pearson Education, Inc.
6. Fisher, C., Hunt, P., Kann, L., Kolbe, L., Patterson, B., Wechsler, H., (2013), BUILDING A HEALTHIER FUTURE THROUGH SCHOOL HEALTH PROGRAMS. Adolescent and School Health, Centers for Disease Control and Prevention, Coordinated School Health Publications & Resources, nta, GA 30333, USA available at www.cdc.gov/healthyyouth/publications/pdf/PP-Ch9.pdf
7. Glanz, Karen, G., Rimer, B., and Marcus, F., (2002), Health Behavior and Health Education: Theory, Research, and Practice. San Francisco: Jossey-Bass.
8. GSHS, (2005/2011). Lebanon 2005/2011 Global School based Student Health Survey. Available at <http://www.cdc.gov/gshs/countries/eastmediter/lebanon.htm>,
9. Hanson, T. L., Austin, G. A., & Lee-Bayha, J. (2003). Student health risks, resilience, and academic performance: Year 1 report. San Francisco: WestEd. Available online at: www.wested.org/hks
10. Hanson, T.L, Austin, G.A. & Lee-Bayha, J. (2004). Ensuring No Child Left Behind: How are student health & risk resilience related to the academic progress of schools? San Francisco: WestEd. Available online at: www.wested.org/chks.
11. Lickona, T., (1991), Educating For Responsibility: How Our Schools Can Teach Respect and Responsibility (New York: Bantam Books.
12. Lowry, R., Kann, L., Collins, J., and Kolbe, L., (1996). "The Effect of Socioeconomic Status on Chronic Disease Risk Behaviors Among U.S. Adolescents," *Journal of the American Medical Association* 276, no. 10 (11 September 1996).
13. National Household Health Expenditure and Utilization Survey (1999), Ministry of Public Health.

14. National Research Council and Institute of Medicine and Committee on Community-Level, (2002), Programs for Youth, Community Programs to Promote Youth Development (Washington, DC: National Academy Press.
15. National Task Force on the Preparation and Practice of Health Educators. (1985). A Framework for the Development of Competency-Based Curricula. New York: national Task Force, Inc.
16. UNRWA, UNRWA, Annual report of the Department of Health, 2001
17. Strong WB, Malina RM, Blimkie CJ, Daniels SR, Dishman RK, Gutin B, Hergenroeder AC, Must A, Nixon PA, Pivarnik JM, et al. J.Pediatr, (2005). "Evidence based physical activity for school-age youth". J.-Pediatr. 2005 Jun;146(6):732-7.
18. WHO-AIMS, (2010). A report of the assessment of the mental health system in Lebanon using the World Health Organization - Assessment Instrument for Mental Health, Ministry of Health, Beirut , Leban

Agenda

7º Simpósio Nacional de Biocombustíveis

Data: 23 a 25 de abril de 2014
Local: Cuiabá/MT – BRASIL
Realização: Associação Brasileira de Química
Informações: <http://www.abq.org.br/biocom/>
E-mail: abqeventos@abq.org.br
Telefone: (0XX21) 2224-4480
Fax: (0XX21) 2224-6881

12º Simpósio Brasileiro de Educação Química

Data: 6 a 8 de agosto de 2014
Local: Fortaleza/CE – BRASIL
Realização: Associação Brasileira de Química
Informações: <http://www.abq.org.br/simpequi/>
E-mail: abqeventos@abq.org.br
Telefone: (0XX21) 2224-4480
Fax: (0XX21) 2224-6881

XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química

Data: 26 a 31 de outubro de 2014
Local: Florianópolis/SC – BRASIL
Realização: Associação Brasileira de Engenharia Química
Informações: <http://www.abeq.org.br/cobeq.asp>
E-mail: cobeq2014@gmail.com
Telefone: (0XX11) 3104-4649
Fax: (0XX11) 3104-4649

Gestão Estratégica de Portfólio e Projetos de P&D e Inovação

Data: 17 e 18 de Fevereiro de 2014
Local: Hotel Mercure São Paulo Central Tower, Bela Vista – SP
cursos@innovarelab.com.br

Plano de gestão e Regionalização Integrada de resíduos Sólidos Urbanos – PGRIU

Tecnologias de Tratamento e Destinação
Data: 25 e 26 de Fevereiro de 2014
Local: Campo Belo – São Paulo – SP
<http://www.portaldosresiduos.com.br/evento-2014-02-pgiru.php>

Resíduos Industriais

Adequação e preparação para fiscalização e certificações

Data: 25 e 26 de Fevereiro de 2014
Local: Campo Belo – São Paulo – SP
<http://www.portaldosresiduos.com.br/evento-2014-02-ri.php>

CISAP 6

6th International Conference on Safety & Environment in Process & Powder Industry
13-16 April, 2014
Bologna – Italy

ENZITEC 2014 - XI Seminário Brasileiro de Tecnologia Enzimática “Para um Mundo Sustentável”

Data: 14 a 16 de Abril de 2014
Local: Hotel Windor Barra – Rio de Janeiro-RJ
www.enzitec2014.com.br
enzitec2014@gmail.com

Bioengenharia De Solos em Áreas Degradadas e Estabilização de Taludes e Encostas

Tema: Energias Alternativas
Data: 23 a 25 de Abril de 2014
Bento Gonçalves – RS
<http://www.fiema.com.br/2014/eventos-simultaneos/8>

4º Congresso Internacional De Tecnologia Para O Meio Ambiente

Tema: Energias Alternativas
Data: 23 a 25 de Abril de 2014
Bento Gonçalves – RS
<http://www.fiema.com.br/2014/eventos-simultaneos/4>

Encontro Brasileiro sobre Absorção

Data: 27 a 30 de Abril de 2014
Local: Casa Grande Hotel & Resort
Organização: UNIFESP Campus Diadema
http://www.unifesp.br/home_diadema/eba2014/br/

Instruções para publicação

Artigos originais devem ser enviados por meio eletrônico para o endereço disponibilizado no [site da revista](#). Deve ser utilizado o *template* disponibilizado no site ([.DOC](#); [.ODT](#); [DOCX](#)).

Instructions for publications

Original papers should be sent electronically to the address provided on the [journal's website](#). The template available on the site should be used ([.DOC](#); [.ODT](#); [DOCX](#)).

Notas rápidas

PESQUISA MAPEIA SISTEMA CARDIOVASCULAR PARA APERFEIÇOAR PRECISÃO DOS DIAGNÓSTICOS

UM GRUPO DE PESQUISADORES BRASILEIROS COORDENADO PELO INSTITUTO NACIONAL DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA EM MEDICINA ASSISTIDA POR COMPUTAÇÃO CIENTÍFICA (INCT MACC) DESENVOLVEU DURANTE QUATRO ANOS UM PROJETO DE PESQUISA DESTINADO AO MAPEAMENTO DO SISTEMA CARDIOVASCULAR HUMANO. DENOMINADO COMO MODELO ADAN (ANATOMICALLY DETAILED ARTERIAL NETWORK – SIGLA EM INGLÊS), O PROJETO PERMITE O ESTUDO E SIMULAÇÃO DO FUNCIONAMENTO DO SISTEMA CARDIOVASCULAR NO NÍVEL DA FRONTEIRA DO CONHECIMENTO MÉDICO E CIENTÍFICO. DESENVOLVIDO COM O AUXÍLIO DE ESPECIALISTAS MÉDICOS, O ADAN É UM MODELO DESENVOLVIDO PARA A SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL DO SISTEMA CARDIOVASCULAR HUMANO, QUE UTILIZA A DESCRIÇÃO TRIDIMENSIONAL DAS ARTÉRIAS CORRESPONDENTE A UM HOMEM JOVEM COM ALTURA MÉDIA DE 1,70 CM. ATÉ O MOMENTO, A PESQUISA JÁ CONSEGUIU INCORPORAR 2.142 ARTÉRIAS, DENTRE AS QUAIS SE ENCONTRAM TODAS AQUELAS REFERENCIADAS NOS LIVROS DE ANATOMIA.

http://www.cnpq.br/web/guest/noticiasviews/-/journal_content/56_INSTANCE_a6MO/10157/1692344

CNPQ DIVULGA RESULTADO PARA BOLSAS DE PRODUTIVIDADE EM PESQUISA (PQ)

O CONSELHO NACIONAL DE DESENVOLVIMENTO CIENTÍFICO E TECNOLÓGICO (CNPQ/MCTI) DIVULGA NESTA QUINTA-FEIRA (23/01), O RESULTADO DAS BOLSAS DE PRODUTIVIDADE EM PESQUISA (PQ) REFERENTE AO JULGAMENTO DE PROPOSTAS APRESENTADAS EM 2013. AS BOLSAS PQ SÃO CONCEDIDAS PARA PESQUISADORES DE TODAS AS ÁREAS DO CONHECIMENTO COM O OBJETIVO DE DISTINGUIR SEU TRABALHO E VALORIZAR SUA PRODUÇÃO. ENTRE OS CRITÉRIOS PARA A CONCESSÃO ESTÃO A PRODUÇÃO CIENTÍFICA, A PARTICIPAÇÃO NA FORMAÇÃO DE RECURSOS HUMANOS E A EFETIVA CONTRIBUIÇÃO PARA A ÁREA DE PESQUISA. EM 2013 FORAM RECEBIDAS E AVALIADAS 9.978 PROPOSTAS, DAS QUAIS O COMITÊ RECOMENDOU 6535 E FORAM APROVADAS 4.931 PROPOSTAS NOS NÍVEIS 1A, 1B, 1C, 1D E 2. CONFIRA AQUI O RESULTADO. O PRAZO DE RECONSIDERAÇÃO FICA ABERTO ATÉ O DIA 03 DE FEVEREIRO DE 2014.

http://www.cnpq.br/web/guest/noticiasviews/-/journal_content/56_INSTANCE_a6MO/10157/1692632