

DISSERTAÇÕES DE MESTRADO

Título: Estudos Preliminares de Enzimologia em *Artemisia annua* L. e Determinação da Estrutura de um Pregnano de *Mandevilla illustris* Vell

Aluno: Eline Maria Basílio dos Santos
Orientador: Antônio Euzébio Goulart Sant'Ana
Área: Produtos Naturais/Biotecnologia
Data da defesa: 31/1/96

Instituição onde foi defendida a dissertação: UFAL

O extrato aquoso de folhas jovens de *Artemisia annua* L. (Asteraceae) foi submetido a um estudo preliminar para avaliação da capacidade de incorporação do difosfato de farnesila isotopicamente marcado, visando o isolamento e a caracterização da enzima germacranodieno sintetase (GS), envolvida na transformação do difosfato de farnesila, um intermediário importante na formação da artemisinina em *Artemisia annua* L. A artemisinina é um agente antimalárico potente por agir, principalmente, no controle de cepas do *Plasmodium falciparum* resistentes à cloroquina. A fração ativa, responsável pela conversão do difosfato de isotopicamente marcado, foi concentrada através da combinação de métodos cromatográficos e eletroforéticos. A estabilidade térmica do conjunto de enzimas foi medida e a otimização da conversão do substrato foi alcançada. Entretanto, apesar de observar a incorporação do substrato, não foi possível, nas condições analisadas, caracterizar o produto da reação enzimática. Paralelamente, construiu-se a biblioteca de c-DNA para detectar colônias expressando o (s) gene (s) da GS. No entanto, os experimentos utilizando oligômeros sintetizados não resultaram em clones positivos.

O extrato de *Mandevilla illustris* Vell. (Apocinaceae) apresentou ação anti-inflamatória e sua análise forneceu um derivado pregnânico inédito, isômero do ilustrol, identificado como 14:15-seco-15-norpregnano, cuja estrutura foi definida através do uso de técnicas de RMN ¹H, RMN ¹³C, EM e IV, além de preparação de derivado acetilado.

Título: Indução da Produção e Acúmulo de Coccineonas (Isoflavonóides) em Cultura de Tecidos de *Boerhaavia coccinea* P. Miller

Aluno: Alberdan Silva Santos
Orientadores: Antônio Euzébio Goulart Sant'Ana e Luiz Carlos Caetano
Área: Produtos Naturais/Biotecnologia Vegetal
Data da defesa: 25/3/96

Instituição onde foi defendida a dissertação: UFAL

O estudo fitoquímico das raízes de *Boerhaavia coccinea* P. Miller (Nictaginaceae), usadas popularmente no tratamento de inflamações do útero, do ovário e das vias urinárias, levou ao isolamento de um isoflavonóide inédito, identificado como 9,10-dimetoxi-11,12a-diidrxir-rotenóide, denominado de coccineona E.

A cultura de tecidos para acúmulo de metabólitos secundários foi aplicada e obteve-se o acúmulo de isoflavonóides *in vitro* para células diferenciadas (Raízes) e não diferenciadas (Calos). Diferentes tratamentos foram aplicados e os resultados obtidos revelaram a obtenção de um índice de crescimento (IC) igual a 975% em relação ao inóculo inicial e a um acúmulo de isoflavonóides em calos diferenciados e em raízes de 650% em relação ao maior acúmulo obtido em relação a planta no campo. A manipulação do meio de cultura elevou, ainda, o acúmulo de isoflavonóides em calos para 750% em relação a planta *in vivo*. Aplicou-se, ainda, a transformação genética através da infecção de plântulas *in vitro* com *Agrobacterium rhizogenes* na tentativa de obter raízes transformadas.

O estudo da análise sazonal de *B. coccinea*, *in vivo*, proporcionou meio de comparação do acúmulo entre as concentrações dos isoflavonóides *in vivo* e a concentração acumulada na cultura *in vitro*, onde a cultura de calos (curva de crescimento no 45^o dia) apresentou um acúmulo de 283% em relação à maior concentração obtida pela planta *in vivo*.

Título: Redução Catódica da Jatrololona. Mecanismo Eletródico - Químico e Estereosseletividade. Comparação Química vs. Eletroquímica

Aluno: Dayse Caldas de Azevedo
Orientadores: Marília Oliveira Fonseca Goulart e Josealdo Tonholo
Área: Química Orgânica / Eletroquímica Orgânica

Data da defesa: 21/3/96

Instituição onde foi defendida a dissertação: UFAL

Nesse trabalho, descreve-se a elucidação do mecanismo de redução eletroquímica da jatrololona (JOH) e a comparação do método eletroquímico com métodos de redução via química convencional.

O mecanismo eletródico E_RCE_R foi proposto para a primeira onda de redução da JOH. A etapa química (C) consiste de uma auto-protonação, em um mecanismo tipo "pai-filho", gerando JO⁻, a base conjugada eletroinativa de JOH e produtos dihidrogenados, com estequiometria reacional de 1 elétron por molécula.

A redução eletroquímica em DMF/TBAP, ocorreu quase exclusiva e estereosseletivamente na ligação dupla exocíclica sob controle cinético. Com a adição de Li⁺, houve modificação na distribuição dos produtos. Na presença de fenol obteve-se compostos tetraidrogenados.

A hidrogenação catalítica com PtO₂ levou à conversão completa e altamente estereosseletiva da JOH fornecendo dihidroderivados. A redução com LiAlH₄ levou à mistura complexa de produtos.

O curso estereoquímico reacional sugere, para eletrólises e hidrogenação catalítica, a adição *sin* usual, a partir da face menos impedida da JOH. Apesar de se poder desconsiderar, em eletroquímica, o fenômeno de adsorção com base nas evidências experimentais, a heterogeneidade do processo e a rápida reação de auto-protonação são fundamentais na explicação da estereosseletividade alcançada.

Título: Desenvolvimento de Métodos de Análise de Diversos Derivados Indólicos Baseados nas suas Características Luminescentes

Aluno: José Ribamar Furtado Júnior
Orientador: Andrés Dobar Campiglia
Área: Química Analítica
Data da defesa: 14/3/95

Instituição onde foi defendida a dissertação: UnB

Neste trabalho, métodos sensíveis e de certa seletividade foram desenvolvidos para determinação de derivados indólicos de interesse biológico baseados nas suas características luminescentes. Para tal, as técnicas utilizadas foram Fosforimetria à Temperatura Ambiente e Superfície Sólida (FTASS) e Fluorimetria de Varredura Sincronizada (FVS). As características fosforescentes da 5-hidroxitriptamina, triptamina, indol-3 ácido láctico, indol-3 ácido propiônico, indol-3 ácido glioxílico, e gramina foram estudadas em papel cromatográfico Whatman n^o 1 previamente tratado para redução de sinal de fundo. A influência de átomos pesados (KI, TlNO₃, AgNO₃, Pb(NO₃)₂, HgCl₂) e de um agente surfactante (lauril sulfato de sódio) no aumento da intensidade de emissão fosforescente foi investigada. O efeito do pH na intensidade fosforescente foi estudado pela adição de HCl e NaOH concentrados, às soluções dos analitos. Figuras analíticas de mérito foram obtidas nas condições experimentais de máxima emissão fosforescente. Os limites de detecção absolutos alcançados variaram entre 0,1 ng (indol-3 ácido propiônico) e 17 ng (indol-3 ácido glioxílico). Na presença de TlNO₃ ou Pb(NO₃)₂, os comprimentos de onda de excitação e emissão e a intensidade do sinal fosforescente do indol-3 ácido glioxílico permitiram sua determinação em misturas binárias com indol-3 ácido láctico, indol-3 ácido propiônico, indol 3 ácido acético ou 5-hidroxi-indol-3 ácido acético.

Através da FVS foi possível determinar o indol e o indol-3 ácido carboxílico em misturas complexas sem prévia separação. A determinação foi efetuada utilizando-se um Δλ constante entre os monocromadores de excitação e de emissão igual a 20nm. Os espectros de emissão fluorescente de várias misturas binárias (indol/5-hidroxi-indol-3 ácido acético; indol/5-hidroxitriptamina; indol/indol-2 ácido carboxílico; indol-3 ácido carboxílico/5-hidroxi-indol-3 ácido acético; indol-3 ácido carboxílico/5-hidroxitriptamina; indol-3 ácido carboxílico/indol-3 ácido acético; indol-3 ácido carboxílico/indol-2 ácido carboxílico) e de misturas com mais de dois componentes (indol/5-hidroxi-indol-3 ácido acético, 5-hidroxitriptamina, indol-2 ácido carboxílico e indol-3 ácido carboxílico/indol-2 ácido carboxílico, 5-hidroxi-indol-3 ácido acético, 5-hidroxitriptamina, indol-3 ácido acético) permitiram a obtenção de limites de quantificação da ordem do μM.

Os resultados obtidos nestes estudos demonstram o potencial das técnicas FTASS e FVS para a determinação de compostos indólicos de interesse biológico.

Título: Desenvolvimento de Métodos de Dosagem de Compostos Fisiologicamente Ativos Baseados na Fosforimetria na Temperatura Ambiente em Superfície Sólida

Aluno: Ricardo Queiroz Aucélio
Orientador: Andrés Dobl Campiglia
Área: Química Analítica
Data da defesa: 15/3/95

Instituição onde foi defendida a dissertação: UnB

No presente trabalho foram desenvolvidos métodos de dosagem de compostos de reconhecida importância farmacológica baseados na Fosforimetria na Temperatura Ambiente em Superfície Sólida (FTASS). As características fosforescentes da reserpina, rescinamina, ioimbina e talidomida foram estudadas utilizando como substrato sólido o papel filtro tratado para redução de sinal de fundo.

Parâmetros experimentais tais como o pH e a composição de sistemas de solventes foram testados com o intuito de maximizar a intensidade dos sinais fosforescentes dos compostos estudados. Cinco sais inorgânicos contendo átomos de número atômico elevado (NaI, TlNO_3 , AgNO_3 , HgCl_2 e $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$) e um agente surfactante (lauril sulfato de sódio) foram testados com a mesma finalidade.

Nas condições experimentais otimizadas para cada composto, limites de detecção da ordem de nanogramas foram obtidos. Curvas de calibração com três ordens de grandeza foram alcançadas.

A validade dos métodos desenvolvidos foi testada na dosagem de formulações comerciais. Para tal, utilizaram-se os procedimentos de curva de calibração e adição padrão. Em todos os casos as recuperações obtidas estiveram compreendidas dentro da faixa de recuperação estabelecida pela farmacopéia dos Estados Unidos da América (90-110%).

O possível efeito interferente de substâncias geralmente encontradas nas formulações desses compostos também foi estudado. O efeito da cafeína, ácido acetilsalicílico, ácido ascórbico e hidrocortizida foi testado nas dosagens das formulações de reserpina. Entre eles, a cafeína foi o único composto a interferir nas dosagens de tocoferol nas dosagens de ioimbina. Em contrapartida, a estricnina e a metiltestosterona não apresentaram interferência nas análises deste composto.

Finalmente, foi realizado um estudo das características fosforescentes dos analitos após tratamento fotoquímico. Foram observadas variações nas intensidades fosforescentes e mudanças nos comprimentos de onda e emissão e excitação que podem levar ao desenvolvimento de métodos seletivos de análise em misturas binárias ou terciárias destes compostos.

Título: Pesticidas Organoclorados na Gordura Corporal Humana

Aluno: Adela Del Carmen Cruz Granja

Orientador: José Garrofe Doréa

Área: Química Analítica

Data da defesa: 23/10/95

Instituição onde foi defendida a dissertação: UnB

Desde 1948 se conhece que os pesticidas organoclorados e seus produtos de degradação podem atingir o homem em várias formas e serem armazenados no tecido adiposo. A bacia hidrográfica selecionada para o estudo dos pesticidas organoclorados na gordura abdominal tem uma área de 343 km². O presente estudo tem como objetivo geral fazer uma estimativa do nível de contaminação por pesticidas organoclorados (Alfa-BHC, Beta-BHC, Lindano, Heptacloro, Heptacloro-epóxido, Aldrin, Dieldrin, pp-DDE, Endrin, pp-DDD, pp-DDT e Toxafeno) na população humana que mora no Departamento de Chinandega-Nicarágua. Foram coletadas um total de noventa e três (93) amostras de tecido adiposo abdominal. Todas as mulheres analisadas residiam na área de estudo há pelo menos três anos. A coleta das amostras foi feita entre os meses de maio de 1994 a fevereiro 1995 no Hospital Mauricio Abdalah (Chinandega). A técnica empregada foi a Cromatografia à Gás com colunas capilares e Detector de Captura Eletrônica (ECD). Os resultados obtidos neste estudo foram as seguintes: pp-DDE teve um ocorrência de concentrações acima do limite de detecção da ordem de 100%, seguindo pelo pp-DDT com 76%, Alfa-BHC 12,9%, o Dieldrin e Endrin tiveram a mesma frequência, 11,8%, Beta-BHC em 10% das amostras, o metabólito Heptacloro-epóxido em 8%, Lindano 4% e somente 1% de Heptacloro. Os outros pesticidas organoclorados (Delta-BHC, Aldrin, pp-DDD, e Toxafeno) não foram detectados nas amostras de gordura humana analisadas. As maiores concentrações foram observadas para o pp-DDE e pp-DDT os outros pesticidas (Endrin, Dieldrin, Heptacloro-epóxido, Lindano, Beta-BHC, Alfa-BHC) apresentaram concentrações médias bem mais baixas (0,001 a 0,005 µg/g).

Título: Pesticidas Organoclorados na Gordura Láctea Humana

Aluno: Martha Lorena Lacayo Romero

Orientador: José Garrofe Doréa

Área: Química Analítica

Data da defesa: 23/10/95

Instituição onde foi defendida a dissertação: UnB

Na Nicarágua, no departamento de Chinandega, uma região agrícola onde os pesticidas organoclorados são usados indiscriminadamente, procedeu-se um estudo para determinar o nível de acúmulo de pesticidas organoclorados na gordura de leite materno. Os objetivos específicos deste trabalho são determinar as concentrações de pesticidas organoclorados e seu produtos de degradação na gordura do leite de mães de uma área conhecida como bacia do Rio Atoya com 343 Km² e relacionar as concentrações destes pesticidas com a idade materna, número de filhos, área de residência e exposição ocupacional. A técnica usada para a identificação média do pp'-DDE variou de 23,30 a 0,030 µg/g de gordura com média de 2,80 µg/g de gordura. O nível do pp'-DDT se encontrou na faixa de 1,595 µg/g a < 0,010 µg/g de gordura, com uma média de 0,129 mg/g de gordura. O nível de Dieldrin se encontrou na faixa de 0,355 µg/g a < 0,009 µg/g de gordura. O Endrin se encontrou na faixa de 0,280 µg/g a < 0,010 µg/g. O Heptacloro variou de 0,100 µg/g a < 0,010 µg/g de gordura.

Título: Determinação de Mercúrio em Urina e Cabelo de Dentistas e outros Trabalhadores da Área Médica do Distrito Federal

Aluna: Tânia Mara Eller da Cruz

Orientador: Antônio Carneiro Barbosa

Área: Química Analítica

Data da defesa: 11/12/95

Instituição onde foi defendida a dissertação: UnB

O mercúrio é muito utilizado em indústrias, agricultura, mineração, assim como na odontologia e medicina. A prática dentária, pela manipulação das amálgamas, leva dentistas e assistentes a exposição ao metal através do contato com a pele e pela inalação do vapor. No presente trabalho foram pesquisados os níveis de mercúrio na urina e cabelo de dentistas, assistentes e trabalhadores da área médica expostos ocupacionalmente ao mercúrio, além de um grupo controle não exposto ao mercúrio. Dentre 2.421 dentistas cadastrados no Conselho Regional de Odontologia no início do trabalho, foi selecionada uma amostra aleatória de 283, obtendo-se 49,1% de resposta. Para o grupo de dentistas (N = 136) os níveis médios encontrados foram 5,9 mais ou menos 6,9 µg L⁻¹ na urina e 1,0 mais ou menos 1,4 µg g⁻¹ no cabelo, sendo que 49% estão acima de 4,0 µg L⁻¹ na urina (valor considerado normal pela OMS) e 5% acima de 20 µg L⁻¹, valor considerado crítico. No grupo controle (N = 27), os níveis em urina e cabelo foram 1,7 mais ou menos 2,0 µg L⁻¹ e 0,2 mais ou menos 0,7 µg g⁻¹, respectivamente. Para o grupo de assistentes (N = 5) os níveis na urina foram 9,8 mais ou menos 4,1 µg L⁻¹, e 2,1 mais ou menos 1,42 µg g⁻¹ no cabelo. Para o grupo de trabalhadores da área médica (N = 32) os níveis na urina e cabelo foram respectivamente, 3,3 mais ou menos 4,4 µg L⁻¹ e 1,0 mais ou menos 1,6 µg g⁻¹. Para a análise da urina utilizou-se o método de digestão ácida e determinação do mercúrio por AAS-CV (Mercury Monitor Analytical TSP 3200). Para o controle de qualidade utilizaram-se, em rotina, amostras dopadas com mercúrio e a participação em programa de intercalibração. Das 12 amostras de intercalibração, 92% estavam dentro de digestão básica e determinação do mercúrio por AAS-CV (Monitor de Mercúrio LDC Analytical, modelo 1255) e o controle de qualidade das amostras foi feito através de um padrão de cabelo liofilizado preparado no laboratório e enviado a várias instituições para a certificação do resultado, além de participação em programa de intercalibração. Dos resultados da intercalibração de 1994 todas as amostras estavam dentro da faixa aceitável, sendo 67% abaixo de 1s.

Título: Aplicação do Plasma Indutivamente Acoplado como Fonte de Emissão em Determinação Multielementar de Minerais em Matrizes de Leite e Plasma Sanguíneo

Aluno: Paulo Roque Martins Silva

Orientador: José Garrofe Doréa

Área: Química Analítica

Data da defesa: 19/12/95

Instituição onde foi defendida a dissertação: UnB

A utilização do plasma indutivamente acoplado como fonte de emissão atômica (ICP-AES) tem sido um instrumento muito útil na análise elementar. As características do ICP-AES, especificamente sua versatilidade, vasta aplicabilidade, baixos limites de detecção e, principalmente, análise multielementar, têm sido usadas na solução de vários problemas analíticos. No caso de matrizes biológicas, por vezes, o estudo de apenas um elemento não permite a compreensão de resultados, uma vez que a interação com outros elementos é o que traduzirá a real situação dos indicadores biológicos, sendo, então a utilização do plasma indutivamente acoplado muito útil para esses fins. O leite humano, por exemplo, é de grande importância na nutrição dos recém-nascidos. O conhecimento de sua composição é fundamental na avaliação de riscos nutricionais, bem

como no monitoramento à exposição de elementos tóxicos. Neste trabalho, foi desenvolvida uma metodologia para determinação de P, Ca, Mg, Fe, Cu, Zn e Mn em leite humano e plasma sanguíneo, utilizando a espectrometria de plasma. O processo de decomposição de amostra também foi estudado. As matrizes foram digeridas utilizando, sequencialmente, 7 mL de HNO₃ concentrado, 2 mL de HClO₄ concentrado e 2 mL de H₂O₂ 30%. Para comprovação da eficiência da digestão das matrizes e controle de qualidade analítico, foram utilizados padrões certificados de peixe (Fish Flesh MA-A2), fígado bovino (NBS 1577) e leite em pó (RM A-11, IAEA). Os resultados mostraram concordância com os valores recomendados. A exatidão do método foi demonstrada através da análise de 203 amostras de leite humano e 139 de plasma sanguíneo. Para o fósforo os resultados variaram de 50,7 a 204,9 µg g⁻¹, com média de 124 mais ou menos 25,1, 1 para o leite e de 46,7 a 211, 8 µg g⁻¹, com média de 108,8 mais ou menos 25,5 para o plasma. A média dos resultados para o cálcio em leite foi de 238,2 mais ou menos 48,1 µg g⁻¹ e para o plasma 81,1 mais ou menos 21,2 µg g⁻¹ com valores mínimo e máximo de 127,6 e 405 µg g⁻¹ para leite e 36,4 e 195,7 µg g⁻¹ para sangue. A concentração de magnésio variou de 3,1 a 33,8 µg g⁻¹ em plasma com média de 13,1 mais ou menos 4,8 µg g⁻¹ e de 26,5 mais ou menos 5,3 para o leite humano com valores máximo e mínimo de 15,5 e 43,5 µg g⁻¹, respectivamente. O ferro apresentou média de 0,56 mais ou menos 0,50 µg g⁻¹ para o leite e 1,19 mais ou menos 1,06 µg g⁻¹ para o sangue. Os valores, mínimo e máximo, de ferro encontrados no leite foram de < 0,1 e 3,52 µg g⁻¹ e para o plasma de 0,10 a 6,60 µg g⁻¹. Para o cobre os resultados nas 203 amostras de leite variaram de 0,05 a 0,94 µg g⁻¹ com média de 0,26 mais ou menos 0,12 µg g⁻¹ e de 1,10 a 4,11 mg g⁻¹ para o plasma, com média de 1,19 mais ou menos 0,47. A média dos resultados para o zinco em plasma sanguíneo foi de 1,00 mais ou menos 0,67 com valores mínimo e máximo de 0,18 e 5,8 µg g⁻¹, respectivamente. No leite a média foi de 1,75 mais ou menos 0,93 e valores mínimo e máximo de 0,27 a 6,04 µg g⁻¹. Os valores mínimo e máximo encontrados no leite para o manganês foram de < 0,004 e 0,0708 µg g⁻¹ para o leite e < 0,004 e 0,0426 µg g⁻¹ para o plasma, com médias de 0,0106 e 0,0085 µg g⁻¹ para o leite e plasma sanguíneo respectivamente. A metodologia proposta neste trabalho pode ser usada para estudos em química clínica, já que a repetibilidade e reprodutibilidade do método e da técnica são boas. Os resultados obtidos das análises mostraram concordância com outros valores encontrados na literatura e com valores de referência.

Título: Análise Cristalográfica de Mutantes da Enzima Glucosamina-6-Fosfato Desaminase de *Escherichia Coli* K12

Aluno: Rodrigo Neves Romcy Pereira
Orientador: Richard Charles Garrat
Área: Físico-Química
Data de defesa: 09/95
Instituição onde foi defendida a dissertação: Instituto de Química de São Carlos-USP

Neste trabalho utilizamos a técnica de cristalografia de raios-X para o estudo da relação estrutura-função de dois mutantes da enzima glucosamina-6-fosfato desaminase de *Escherichia coli*. Esta enzima faz parte de um conjunto de proteínas expressas quando a bactéria cresce em meio rico em D-glucosamina ou N-acetil-D-glucosamina e é um ponto-chave no controle pós-transcricional da utilização destes açúcares pela bactéria. Os mutantes estudados neste trabalho foram Mt5-C118,239S e Mt6-C219,228S. O primeiro possui a mutação Cys118-->Ser e Cys239-->Ser; sua constante catalítica é mais baixa do que a da enzima nativa, possui maior afinidade pelo substrato (Km mais baixo) e seu coeficiente de Hill é reduzido com relação à proteína nativa. O segundo mutante possui a mutação Cys219-->Ser e Cys228-->Ser e embora tenha propriedades cinéticas similares à enzima nativa, a mutação lhe retira um resíduo (Cys219) que se encontra envolvido em uma ponte dissulfeto.

Título: Estudo da Reação de Desprendimento de Hidrogênio sobre Níquel, Ferro e suas Ligas

Aluno: Fernando Cesar Crnkovic
Orientador: Luis Alberto Avaca
Área: Físico-Química
Data de defesa: 10/95
Instituição onde foi defendida a dissertação: Instituto de Química de São Carlos-USP

A reação de desprendimento de hidrogênio (RDH) em um meio alcalino, foi estudada sobre cátodos de níquel de ferro, de ligas níquel-ferro eletrodepositadas e de ligas níquel-ferro preparadas por fusão (metalúrgicas) de composição variadas. Os estudos incluíram o levantamento de curvas de polarização em estado estacionário, voltametria cíclica e eletrólises e regime de operação contínua além de técnicas auxiliares de análise. Foi investigado o efeito do processo de ativação, o qual consiste

em anodização em meio fortemente ácido. O efeito da ativação mostrou-se operante no caso da liga níquel-ferro eletrodepositada não sendo observada nas ligas metalúrgicas. O eletrodepósito níquel-ferro submetido ao processo de ativação apresentou maior atividade eletrocatalítica quando comparado com os demais materiais. O eletrodepósito mostrou-se estável frente a eletrólise alcalina (hidróxido de sódio 0,5M) de longa duração (mais de 1000 horas). Tais características permitem apontar este material como promissor para a produção industrial de hidrogênio.

Título: Estudo da Reação de Redução de Oxigênio sobre Platina Dispersa em Carbono de Alta Área Superficial em Meio Ácido

Aluno: Marcelo Luiz Calegario
Orientador: Edson Antonio Ticianelli
Área: Físico-Química
Data de defesa: 09/95
Instituição onde foi defendida a dissertação: Instituto de Química de São Carlos-USP

A reação de redução de oxigênio foi estudada em solução de H₂SO₄ sobre eletrodos de Pt disperso em carbono de alta área superficial, Vulcan XC-72, com conteúdos de Pt de 10, 20, 30 e 40% em peso. Os eletrodos de trabalho foram preparados na forma de eletrodos de disco rotatório com camada fina porosa. A técnica de voltametria cíclica foi utilizada para determinação das áreas eletroquimicamente ativas dos eletrodos. As curvas de polarização de estado estacionário para a redução do oxigênio foram obtidas com a técnica de eletrodo de disco rotatório. Estas curvas foram analisadas com base nas equações convencionais de eletrodos de disco rotatório combinadas com a aplicação de modelo teórico de aglomerado inundado, filme fino para eletrodos de difusão de gás. Por meio dos estudos realizados, foi possível obter parâmetros cinéticos e mecânicos da reação de oxigênio dependentes apenas da natureza do catalisador. Observou-se que o comportamento mecânico e cinético da reação de redução de oxigênio sobre os electrocatalisadores dispersos de Pt/O em meio líquido apresentaram as mesmas características observadas na literatura para Pt liga policristalina. Observou-se também comportamentos distintos em relação aos coeficientes de Tafel, fatos que foram relacionados com efeitos estruturais.

Título: Estudo das Interações de Corantes Catiônicos com Partículas de Diferentes Argilas em Suspensão Aquosa: Formação de Agregados Mistos

Aluno: Ana Paola Prata Cione
Orientador: Fergus Gessner
Área: Físico-Química
Data de defesa: 09/95
Instituição onde foi defendida a dissertação: Instituto de Química de São Carlos-USP

Realizou-se um estudo das interações entre diferentes pares de corantes catiônicos e partículas de argilas do tipo montmorilonitas e hectoritas (naturais e sintéticas), em suspensão aquosa. Pode-se observar a formação de agregados mistos (agregados formados a partir das moléculas do par de corantes) nas suspensões destas argilas, o que ficou evidenciado pela não-aditividade dos espectros de absorção da mistura comparados com os corantes individualmente. Foi verificado também que existia uma significativa variação espectral com o tempo, devido a processos de reorganização das moléculas de corante na superfície da argila, e também devido a processos envolvendo a associação (agregação) das partículas da argila. Pela análise das variações espectrais das suspensões com o tempo, foi possível propor modelos e esquemas que descrevem os processos que ocorrem nestes sistemas.

Título: Cinética de Deslignificação Organossolve

Aluno: Antonio Santos Araujo
Orientador: Antonio Aprígio da Silva Curvelo
Área: Físico-Química
Data de defesa: 08/95
Instituição onde foi defendida a dissertação: Instituto de Química de São Carlos-USP

O processo organossolve de deslignificação tem sido investigado como um processo alternativo aos processos industriais. Este trabalho apresenta o estudo das reações de polpação e deslignificação etanol-água de duas madeiras utilizadas comercialmente (*Eucalyptus grandis* com *Eucalyptus urophylla*). A deslignificação destas madeiras em etanol-água 1:1 (V/V) foi estudada no intervalo de temperaturas de 135 a 145°C em diferentes tempos de reação nestas condições experimentais. Foram obtidas polpas com rendimentos desde 91,7 a 53,6% e 96,3 a 48,2%, respectivamente para *Eucalyptus globulus* e para o híbrido; as correspondentes extensões de deslignificação alcançaram valores de 4 a 85% e 1,7 a 91,8%. Nas

condições experimentais empregadas observou-se a presença de três fases cinéticas para a deslignificação de *Eucalyptus globulus* e de apenas duas fases para o híbrido. As constantes de velocidades obtidas, embora da mesma ordem de grandeza, foram ligeiramente maiores para o *Eucalyptus globulus* na fase principal de deslignificação e ligeiramente maiores para o híbrido na fase residual no processo. Os valores obtidos das energias de polpação/deslignificação para o *Eucalyptus globulus* foram 25,3 Kcal/mol e 25,9 Kcal/mol. Para o híbrido os valores foram de 25,1 Kcal/mol, 27,4 Kcal/mol, respectivamente para polpação e deslignificação.

Título: Lignina em Resinas Fenólicas do Tipo Resol

Aluno: Maria Josumitra Abreu Pimenta

Orientador: Elisabete Frollini

Área: Físico-Química

Data de defesa: 08/95

Instituição onde foi defendida a dissertação: Instituto de Química de São Carlos-USP

A lignina pode ser recuperada do bagaço de cana-de-açúcar no qual é muito abundante no Brasil, como subproduto das usinas açucareiras. Na literatura pode-se encontrar muitos artigos onde o uso de lignina em resinas fenólicas é descrito, mas normalmente somente a aplicação como adesivo é considerada. Este trabalho é parte de um projeto onde procura-se outras aplicações para resinas fenol-lignina como por exemplo em materiais expandidos. Resinas foram preparadas a partir de pré-polímero, onde a lignina substitui parcialmente o fenol. As resinas obtidas foram caracterizadas por calorimetria diferencial de varredura (DSC), análise termogravimétrica (TGA), análise térmica dinâmico-mecânica (DMTA), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e condutividade térmica. Os valores de T_g obtidos dos termogramas de DMTA (105, 95, 107, 168°C para 10, 20, 30% de substituição de fenol por lignina respectivamente), indicam que somente para este último (30%) a presença de lignina dificulta os movimentos de segmento da cadeia, aumentando a temperatura de transição vítrea. Os resultados de MEV indicam que quando o fenol é substituído por ligninas, resinas obtidas parecem mais homogêneas. A condutividade térmica permanece aproximadamente constante quando fenol é substituído por 30% de lignina.

Título: Polpação Etanol-água de Bagaço de Cana-de-Açúcar. Estudo Cinético e Derivatização da Polpa Obtida

Aluno: Rocio Pereira Esteban

Orientador: Antonio Aprígio da Silva Curvelo

Área: Físico-Química

Data de defesa: 08/95

Instituição onde foi defendida a dissertação: Instituto de Química de São Carlos-USP

Os processos organossolve de polpação que utilizem etanol-água são os mais promissores dentre os processos organossolve já estudados. Este trabalho apresenta o estudo da cinética de deslignificação do bagaço de cana-de-açúcar em etanol-água. As reações foram realizadas em seis diferentes temperaturas no intervalo de 179°C a 200°C, determinando-se para cada reação os rendimentos de polpa e os respectivos conteúdos de lignina residual. Os dados cinéticos indicaram que polpação do bagaço de cana apresenta somente as fases principal e residual de deslignificação. As energias de ativação determinadas para as fases principais do processo de polpação e deslignificação foram de 89,1 KJ/mol (21,3 Kcal/mol) e 102,1 KJ/mol (24,4 Kcal/mol), respectivamente. As melhores condições experimentais, considerando-se o rendimento de polpa e o conteúdo da lignina residual foram concentradas a 190°C de temperatura com 150 minutos de reação. As análises termogravimétricas dos derivados benzilados indicaram boa estabilidade térmica em temperaturas de até 300°C.

Título: Preparação e Caracterização de Resinas Fenólicas (Novolacas) a partir de Ligninas Organossolve

Aluno: Amauri José Keslerek

Orientador: Antonio Aprígio da Silva Curvelo

Área: Físico-Química

Data de defesa: 06/95

Instituição onde foi defendida a dissertação: Instituto de Química de São Carlos-USP

As ligninas se constituem na segunda maior fonte de carbono orgânico existente na natureza. A preparação e caracterização de produtos derivados de ligninas afeta a qualidade destes produtos, que são fundamentais para a sua aplicação comercial. Identificados com estes objetivos, foram preparados resinas fenólicas (Novolaca) com diferentes quantidades de ligninas, que foram extraídas de bagaço de cana-de-açúcar através de processo organossolve. Os pré-polímeros obtidos foram caracterizados por espectroscopia de infra-vermelho (IR), ressonância magnética nuclear de ¹³C, calorimetria de varredura (DSC) e por cromatografia de permeação em gel. O processo de

cura dos pré-polímeros foi acompanhado por DSC e os produtos curados caracterizados por IR e por análise termogravimétrica. As reações de obtenção dos pré-polímeros são perfeitamente controláveis e envolvem a participação de lignina tanto como nucleófilo quanto como eletrófilo. A presença de lignina nos pré-polímeros levou a um maior consumo de HMTA (hexametileno-tetramina) durante o processo de cura, como consequência da maior densidade de sítios reativos presentes na lignina. Apesar de sua complexidade química, a lignina pode perfeitamente ser utilizada como corregente na obtenção de resinas fenólicas tipo novolaca.

Título: Modelagem Molecular das Endopeptidases Específicas para Glutamato (GSE) e Toxinas Epidermolíticas (ET)

Aluno: João Alexandre Ribeiro G. Barbosa

Orientador: Richard Charles Garrat

Área: Físico-Química

Data de defesa: 04/95

Instituição onde foi defendida a dissertação: Instituto de Química de São Carlos-USP

Esta dissertação contém dois capítulos e apêndices onde são descritas a família das serino proteases tipo tripsina e a técnica de modelagem molecular por hemoglobina. Os demais capítulos apresentam os resultados da modelagem aplicada às seguintes proteínas: S. griseus protease e (SGPE), GSE de B. licheniformis (GSE-BL), metalo protease (MPR), protease (V8) e toxinas epidermolíticas (ET) A e B. As quatro primeiras proteínas são endopeptidases para glutamato (GSE). Propostas para explicar esta especificidade são feitas para cada uma das proteínas para SBPE. Algumas interações que estabilizam o substrato e conferem, em parte, as especificidades foram confirmadas por cristalografia podendo ser generalizadas para as demais proteínas. Envolvidos nestas interações estão os resíduos HIS-213 e THR/SER-190, que são conservados nas GSE e nas ET.

Título: Caracterização das Subunidades de Hemoglobina de Glossoscolex paulistus

Aluno: Maria Helena Tinto

Orientador: Marcel Tabak

Área: Química Analítica

Data de defesa: 01/95

Instituição onde foi defendida a dissertação: Instituto de Química de São Carlos-USP

A cromatografia em Sephadex G-200 da hemoglobina do anelídeo glossoscolex evidencia uma única banda pH 7,0 e várias bandas a pH 9,0 devido à dissolução da proteína em meio alcalino. A eletroforese SDS-PAGE da proteína íntegra obtida a pH 7,0 mostra a existência de 5 bandas diferentes. Na presença de beta-mercaptoetanol 6 bandas distintas são obtidas. A redução das fontes dissulfeto conduz ao aparecimento das subunidades monoméricas, originadas do trímero de 53 γ DA. Os PMS obtidos da cromatografia em Sephadex G-200 a PH 9,0 são diferentes dos valores obtidos por SDS-PAGE. O rendimento de fluorescência (RQ) bem como coeficientes de extinção a 280 e a 415 nm foram estimados e comparados com a hemoglobina humana para as diferentes frações obtidas na cromatografia. Os dados de fluorescência evidenciam o grande conteúdo de resíduos de aminoácidos na hemoglobina de *Glossoscolex paulistus*. O aumento do rendimento quântico em meio alcalino está correlacionado à exposição dos resultados de troptofano ao solvente devido a dissociação.

Título: Estudo Espectroscópico do Poli(p-Fenileno-Vinileno) 'PPV'

Aluno: Moura Roberto Fernandes

Orientador: Francisco Carlos Nart

Área: Química Analítica

Data de defesa: 02/95

Instituição onde foi defendida a dissertação: Instituto de Química de São Carlos-USP

Foi realizada a síntese do Poli(p-Fenileno-Vinileno) (PPV) pela rota do sal de sulfônio, que primeiro leva à formação de um polímero precursor solúvel, para depois ser convertido a PPV. O processo de conversão foi realizado pela pirólise do precursor a 200 °C por 15 minutos na presença de ar. A análise termogravimétrica (TGA), de ressonância magnética nuclear (RMN), infra-vermelho e de UV-visível indicou a obtenção de um filme de boa qualidade. O filme obtido foi dopado com cloreto férrico 0,12M em nitrometano, com vapor de iodo e com ácido sulfúrico concentrado. A ação destes dopantes foi analisada pelas técnicas de infra-vermelho e UV-visível. A análise dos espectros de infra-vermelho indicou, pelo aparecimento de novas bandas, a formação de estruturas quinóides nos filmes dopados. Os espectros de UV-visível e infra-vermelho indicaram formação de polarons, para os filmes dopados com cloreto férrico e com iodo, e bipolarons para a dopagem com ácido sulfúrico. O cloreto férrico apresentou uma dopagem irreversível, já o iodo sulfúrico apresentaram dopagens reversíveis.

Título: Desenvolvimento de um Novo Sistema para Extração com Fluido Supercrítico (SFE) e sua Aplicação na Análise de Resíduos de Clorotalonil em Alimentos

Aluno: Luis Henrique Ferreira
Orientador: Fernando Mauro Lanças
Área: Química Analítica
Data de defesa: 03/95

Instituição onde foi defendida a dissertação: Instituto de Química de São Carlos-USP

A demanda cada vez maior por alimentos tem levado a um aumento substancial das áreas destinadas à agricultura e a resposta do setor de produção de máquinas tem sido prontamente aplicada na plantação, manutenção e colheita dos alimentos. No entanto, o combate às doenças e aos insetos tem encontrado problemas, uma vez que substâncias tóxicas tem de ser utilizadas na lavoura, deixando resíduos que prejudicam o equilíbrio do solo e a saúde de quem consome os produtos contaminados. O desenvolvimento de novas substâncias de meia vida curta e menos tóxicas depende do conhecimento da ação que as mesmas podem ter no organismo humano e sobretudo, do conhecimento dos níveis de concentração a que nos submetemos. A maioria das técnicas analíticas convencionais tem apresentado problemas, quando não falhas, por serem perigosas, caras e poluentes. No presente trabalho estuda-se um sistema para extração de pesticidas de alimentos, utilizando-se fluido no estado supercrítico. O projeto do sistema foi desenvolvido visando a utilização de equipamentos em desuso, como bomba HPLC e um cromatógrafo gasoso, ambos obsoletos. O sistema foi otimizado para a extração de um fungicida (clorotalonil) em amostras de feijão e os resultados são comparados com os obtidos em uma extração sólido-líquido.

Título: Estudo da Reação de Oxidação de Hidrogênio sobre Pt e Pt-EPS em Vários Meios

Aluno: Regina Maria Queiroz de Mello
Orientador: Edson Antonio Ticianelli
Área: Química Analítica
Data de defesa: 03/95

Instituição onde foi defendida a dissertação: Instituto de Química de São Carlos-USP

Neste trabalho foi realizado um estudo da reação de óxido de hidrogênio (ROH) na interface platina/eletrolito polimérico sólido (PT-EPS) em contato com soluções de H_2SO_4 e $K_2SO_4(NO)_4$ num intervalo de PH de 0,2 a 7,5. Para isso, foi feito um estudo entre as respostas eletroquímicas obtidas em um eletrodo de Pt e em um eletrodo de Pt recoberto com filmes de Nafion (Pt-EPS) imersos nos vários meios. Para a investigação experimental foram usadas técnicas de voltametria cíclica, eletrodo de disco rotatório (RDE) e cromamperometria. Foram também desenvolvidos os tratamentos teóricos para a análise dos resultados obtidos através das diversas técnicas para eletrodo de Pt-EPS. Os estudos realizados permitiram apresentar as seguintes conclusões sobre o sistema experimental: a área ativa do eletrodo é a mesma para o eletrodo na ausência e na presença do filme de nafion; a ROH tem cinética semelhante no eletrodo de Pt-EPS; o valor obtido na solubilidade do hidrogênio no nafion é bastante próximo do obtido na literatura para o oxigênio e cerca de três vezes maior que o obtido em H_2SO_4 0,5M; os valores da solubilidade e do coeficiente de difusão são essencialmente os mesmos; estudos preliminares indicaram uma excelente perspectiva de desenvolvimento de um sensor de hidrogênio.

Título: Caracterização Química da Aguardente de Cana-de-Açúcar: Determinação de Álcoois, Ésteres e dos Íons Li^+ , Ca^{+2} , Mg^{+2} , Cu^{+2} e Hg^{+2}

Aluno: Cícero Wellington Brito Bezerra
Orientador: Douglas Wagner Franco
Área: Química Analítica
Data de defesa: 03/95

Instituição onde foi defendida a dissertação: Instituto de Química de São Carlos-USP

Aplicando a cromatografia gasosa de alta resolução, identificamos e dosamos 52 compostos orgânicos, entre álcoois e ésteres, na aguardente de cana-de-açúcar. A comparação dos tempos de retenção dos componentes da amostra com os dos padrões, em duas colunas, e as variações das áreas e simetrias dos picos em função das adições sucessivas dos padrões das amostras, foram utilizadas na identificação dos mesmos. Os compostos acetatos de etila, metanol n-propanol, isobutanol e álcool isoamílico, foram identificados e quantificados diretamente da aguardente. As determinações foram efetuadas pelo método da padronização interna, sendo n-butanol escolhido como padrão nas dosagens com a aguardente, o n-hexanol nas dosagens com o extrato. Dos compostos acetato de

isopropila, álcool t-butílico, 2-propanol, propionato de etila, acetato de n-propila, butirato de etila, acetato de isoamila, álcool alílico, etileno glicol e 1,3-butanodiol, os cinco primeiros tiveram problemas de co-ebulição com compostos mais concentrados, e os restantes deram sua reprodutibilidade nas extrações.

Título: Extração e Análise de Flavonoides em Espécimes Brasileiras de Passifloras

Aluno: Maria de Lourdes Leite de Moraes
Orientador: Fernando Mauro Lanças
Área: Química Analítica
Data de defesa: 04/95

Instituição onde foi defendida a dissertação: Instituto de Química de São Carlos-USP

As plantas medicinais são utilizadas no meio urbano e rural como forma alternativa ou complementar aos medicamentos de medicina oficial. O uso indiscriminado destas plantas, sem o devido controle de qualidade, pode levar a utilização de planta errada, provocando problemas de intoxicação. Dentre as plantas medicinais, o maracujá (família pas-sifloraceae) é utilizado como sedativo no tratamento de nevralgias, insônia, histeria, epilepsia e ataques nervosos. Através de um controle de qualidade cromatográfico, tornou-se possível detectar fraudes na comercialização das diversas espécies da planta. Neste trabalho, foi realizado um estudo da extração de flavonoides de três espécies de maracujá (*P. edulis sims.*, *P. alata dryander* e *P. incarnata L.*) por SFE utilizando CO_2 modificado com solventes de diferentes polaridades. A análise dos extratos foi feita por HPLC utilizando detector UV. Os perfis cromatográficos obtidos foram comparados com os perfis de amostras comerciais de chás de maracujá.

Título: Estudo da Adsorção do Íon Nitrito sobre Eletrodos de Platina e Ouro pela Técnica de FTIR

Aluno: Maria Cecília P. Martins da Cunha
Orientador: Francisco Carlos Nart
Área: Química Analítica
Data de defesa: 04/95

Instituição onde foi defendida a dissertação: Instituto de Química de São Carlos-USP

O íon nitrito foi estudado sobre eletrodos de platina e ouro poliacristalinos por espectroscopia vibracional e experimentos eletroquímicos. Nos experimentos espectroscópicos verificou-se que em eletrodos de ouro o nitrito se adsorve preferencialmente em pH's mais ácidos, produzindo nitrito em solução. A adsorção no nitrito ocorre sem quebra de simetria, ou seja, ele mantém sua simetria D_{3h} . Constatou-se também a presença de nitrito adsorvido na forma de um nitro complexo. No caso da platina, o íon nitrito se adsorveu produzindo um adsorbato com estrutura provável de um amido complexo. Os experimentos eletroquímicos em platina demonstraram que a adsorção do nitrito é favorecida em tempos de adsorção maiores e que em potenciais mais catódicos a adsorção ocorre produzindo formas mais reduzidas do nitrito.

Título: Estudo do Comportamento Eletroquímico de Ligas de Cobalto-Crômio em Meio de Saliva Artificial

Aluno: Valdir Roberto Balbo
Orientador: Nelson Ramos Stradiotto
Área: Química Analítica
Data de defesa: 04/95

Instituição onde foi defendida a dissertação: Instituto de Química de São Carlos-USP

Estudos eletroquímicos comparativos de algumas ligas de cobalto-crômio em meio de saliva artificial a 37°C foram realizados a fim de determinar o potencial de repouso, velocidade de corrosão, processos passivação e coeficientes de transferência de carga (constantes de tafel). Foram usadas duas ligas, uma comercialmente usada em dentística (Brasalloy) e outra derivada de uma liga na indústria automobilística (experimental). Os resultados obtidos mostram que as ligas Brasalloy e experimental apresentam pequenos valores de velocidade de corrosão. A liga experimental apresenta uma velocidade de passivação menor do que a liga Brasalloy. Os valores das constantes de transferência de carga indicam que os meios de dissolução são similares.

Título: Reticulação Progressiva de Pericárdio Bovino: Novo Procedimento para Confecção de Válvulas Cardíacas

Aluno: Sonia Duarte Figueiro Goes
Orientador: Gilberto Goissis
Área: Química Analítica
Data de defesa: 09/95

Instituição onde foi defendida a dissertação: Instituto de Química de São Carlos-USP

Este trabalho teve por objetivo o desenvolvimento de um procedimento de reticulação do pericárdio bovino que permita a obtenção de materiais mais homogêneos para confecção de válvulas cardíacas baseado no tratamento seqüencial do tecido com soluções de glutaraldeído em baixas concentrações até aquelas convencionalmente utilizadas. Numa primeira etapa foi sugerido que profundas alterações estruturais ocorrem durante a reticulação pelo comportamento bastante irregular das curvas de temperatura de encolhimento e embebição do tecido em função do tempo de tratamento com glutaraldeído nas concentrações de 0,001% a 0,5%. Quando o pericárdio foi submetido a um pré-tratamento em concentração mais baixa de glutaraldeído as curvas de estabilidade térmica foram mais regulares. O tratamento seqüencial do tecido com glutaraldeído a 0,001% e 0,005% por tempos de 24h e posterior tratamento com glutaraldeído 0,05% ou 0,5% resultou em valores de temperatura de encolhimento ainda mais uniformes. A hidrólise do pericárdio tratado com concentrações progressivas de glutaraldeído apresentou um material 17 vezes mais estável que o tecido sem o tratamento seqüencial sugerindo uma reticulação mais homogênea e como consequência um material com melhor qualidade para obtenção de válvulas cardíacas. Os testes mecânicos no pericárdio tratado segundo o novo procedimento foram positivos.

Título: Carbonilação Oxidativa da Dipropargilamina

Aluno: Irene Miuki Saito

Orientador: Lucídio de Sousa Santos

Área: Química Analítica

Data de defesa: 08/95

Instituição onde foi defendida a dissertação: Instituto de Química de São Carlos-USP

Este trabalho foi inserido em uma diretriz que diz respeito a carbonilação de sistemas acetilênicos, referindo-se particularmente a carbonilação oxidativa para obtenção heterocíclicos e isomerizados. Nosso procedimento consiste na carbonilação oxidativa da dipropargilamina catalisada pelo composto de paládio, com simultânea ciclicação e isomerização. A reação foi realizada na presença do monóxido de carbono, metanol ou n-butanol, paladiol carbono de potássio, ar, amina, a 25°C. O ácido 3,4-diacético pode ser obtido através da hidrólise do composto usando uma solução aquosa de hidróxido de sódio. Os produtos foram analisados por cromatografia gasosa utilizando uma coluna do tipo metil silicone. Os compostos desejados foram isolados por cromatografia em camada fina em sílica gel, sendo caracterizada por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massa, infra-vermelho e ressonância magnética nuclear H^1 . A determinação quantitativa dos substratos foi efetuada por cromatografia gasosa, utilizando o método de padrão interno. Os rendimentos obtidos foram 42 e 70%, com metanol e com n-butanol respectivamente.

Título: Estudo da Estabilidade dos Compostos Químicos de *Maytenus aquifolium martius* Frente a Radiação Ionizante (X e γ)

Aluno: Patricia Campos

Orientador: Fernando Mauro Lanças

Área: Química Analítica

Data de defesa: 08/95

Instituição onde foi defendida a dissertação: Instituto de Química de São Carlos-USP

O interesse por plantas medicinais ressurgiu nas últimas décadas após superar um período provocado pelos avanços nas pesquisas e desenvolvimento das indústrias de drogas sintéticas, tendo sido impulsionado principalmente pela busca de terapias alternativas de menores custos, acessíveis a um maior número de pessoas. Porém, para que o tratamento a base de produtos naturais seja eficiente e seguro é necessário garantir a autenticidade das plantas, detectando adulterações, e também assegurar um baixo nível de contaminação microbiótica, para evitar danos a saúde dos consumidores. O método de descontaminação deve ser escolhido de forma a eliminar ou reduzir o nível de microorganismos sem que haja decomposição dos princípios ativos das plantas, o que aniquila sua ação farmacológica. No presente trabalho é estudada a viabilidade do uso das radiações eletromagnéticas X e γ na esterilização de uma planta medicinal brasileira, *Maytenus aquifolium martius*, celastraceae, com atividade anti-úlceras gástrica, através do acompanhamento de seus constituintes ativos, os triterpenos friedelina e friedelina-3-ol e os compostos fenólicos. Para isso utilizou-se técnicas espectrofotométricas (UV-visível), de cromatografia gasosa de alta resolução (HRGC) e desta acoplada a espectrometria de massas (HRGC-MS).

Título: Análise de Herbicidas Aniónicos por Eletroforese Capilar de Zona Através de Métodos de Reconhecimento de Padrões

Aluno: Ailton José de Souza

Orientador: Fernando Mauro Lanças

Área: Química Analítica

Data de defesa: 08/95

Instituição onde foi defendida a dissertação: Instituto de Química de São Carlos-USP

Na análise por eletroforese capilar de zona de herbicidas aniónicos, tais como ácido 2,4D, asulam, dicamba e etil-clorimuron com formamida como marcadores de fluxo eletroendosmótico. Dois grupos de dados, um com introdução hidrodinâmica da amostra e outro por eletromigração com os resultados de tempos de migração, mobilidades e eficiências para os anólitos em duas matrizes com 20 objetos em 24 variáveis, 7 independentes e 17 dependentes. Na análise estatística univariada não há diferença significativa. Entre esses dados a multivariada revela diferenças entre os modos de injeção ao nível de 99,5% de significância. Os componentes principais (PCA) das matrizes de covariância são confusas, não deixando de revelar, no entanto, a importância da corrente elétrica e do comprimento do capilar. Nas matrizes de correlação PCA e análise de fatores (FA), apontam o comprimento do capilar a mais relevante. FA e a rotação dos fatores foram capazes de discriminar as variáveis segundo suas naturezas físicas. Fatores arbitrários no estudo da relação variáveis dependentes/independentes, revelou que a diferença nos modos de injeção consiste nas variáveis de eficiência.

Título: Análise de Benzeno, Tolueno e Xilenos (BTX) em Amostras de Água e Ar através do Acompanhamento DHS-HRGC (Headspace Dinâmico-Cromatografia Gasosa)

Aluno: Eliane Aparecida Alves Ferreira Gobato

Orientador: Fernando Mauro Lanças

Área: Química Analítica

Data de defesa: 08/95

Instituição onde foi defendida a dissertação: Instituto de Química de São Carlos-USP

Um tratamento adequado da água é de grande importância para uma boa saúde. A análise de amostras de água contendo compostos orgânicos voláteis é uma tarefa importante para a química analítica. Dentre os métodos analíticos disponíveis, a cromatografia gasosa tem sido uma das mais usadas para análise de compostos orgânicos voláteis em água. A introdução da amostra na cromatografia gasosa consiste na transferência de uma parte representativa da mesma para a coluna. A análise por headspace tem como principal característica a possibilidade da determinação de compostos voláteis em amostras de água potável, por introdução da parte volátil da amostra diretamente para a coluna. Benzeno, tolueno e xileno (BTX) são compostos importantes, por estarem presentes em amostras de água potável, geralmente a partir de contaminação por derivados de petróleo. Uma vez que estes compostos são tóxicos mesmo a baixos níveis de concentração, sua determinação é importante para definir a qualidade da água e do ar. No presente trabalho duas técnicas são propostas para a análise de BTX em amostras de água e de ar. O acoplamento entre headspace como técnica de amostragem e cromatografia gasosa como método de separação, mostrou-se adequado para a análise de BTX em várias amostras, ao nível de PPB.

Título: Estudo da Adsorção-Dessorção do Herbicida Trifluralina em Solo e em Ácido Húmico

Aluno: Maria Cecília Henrique Tavares

Orientador: Maria Olímpia de Oliveira Rezende

Área: Química Analítica

Data de defesa: 08/95

Instituição onde foi defendida a dissertação: Instituto de Química de São Carlos-USP

A recente utilização de herbicida na agricultura tem acarretado uma série de impactos negativos ao ambiente. O desenvolvimento industrial desses produtos, deveria, além de buscar novas moléculas, estudar o seu comportamento no ambiente, em particular, nos solos tropicais. A trifluralina, herbicida em estudo, possui alta volatilidade e sensibilidade a luz solar, é utilizada como herbicida seletivo pré-emergente, incorporado ao solo antes do plantio. As técnicas mais utilizadas para a determinação de trifluralina não são as cromatográficas (líquida e gasosa) e espectroscópicas (massa, IV e UV/VIS). O objetivo desse trabalho foi a determinação de uma metodologia de extração da trifluralina do solo e do ácido húmico e também a determinação das constantes de adsorção e dessorção desse herbicida. Estudou-se o comportamento desse herbicida através de isothermas e adsorção e dessorção de freundlich. Os resultados foram realizados com solo da estação experimental do IAC, em Pindorama, com o ácido húmico extraído desse solo, com o solo calcinado e com a adição de 2% de ácido húmico no solo. Os resultados obtidos através das isothermas de freundlich mostraram que a quantidade de matéria orgânica influencia significativamente na adsorção da trifluralina. Os espectros de

infra-vermelho foram feitos para completar-se o estudo da interação herbicida-meio.

Título: Análise de Multiresíduo de Pesticidas em Suco de Laranja

Aluno: Regina Célia de Toledo Francisco

Orientador: Fernando Mauro Lanças

Área: Química Analítica

Data de defesa: 08/95

Instituição onde foi defendida a dissertação: Instituto de Química de São Carlos-USP

Este trabalho teve como objetivo principal descrever o desenvolvimento de uma metodologia de análise multiresíduo em suco de laranja. Os análises empregados no estudo de recuperação no método proposto foram BMS, dimetoato, diazinon, paration, quimetonato, metidation, dieldrin, endrin, DDT e captafol, dentre outros amplamente aplicados a cultura de citrus. A extração líquido-líquido foi realizada com o intuito de extrair-se os analitos da matriz para posterior identificação e quantificação, testando-se diferentes métodos de participação e "clean-up". Pode-se concluir que o desenvolvimento da metodologia proposta apresenta resultados muito bons quanto ao estudo de recuperação e repetibilidade do método, uma vez que a recuperação situou-se entre 77 e 102% com o desvio padrão relativo de 2,4% no nível de fortificação de 1mg/kg (1PPM). Realizou-se também um estudo preliminar por extração com fluido supercrítico (SFE), empregando-se como solventes CO_2 /modificador, a qual mostrou ser uma técnica promissora para a extração dos referidos analitos com a matriz suco de laranja. Alguns aspectos da extração devem ainda ser otimizados, mas a economia de tempo de análise e de custos já podem ser observadas. A cromatografia gasosa com detector por captura de elétrons mostrou-se altamente sensível para esse tipo de análise.

Título: Comportamento Estrutural de Matrizes Colagênicas Tratadas com Dioxano: Propriedades Físico-Químicas, Mecânicas e Biológicas

Aluno: Fábio Luis Forti

Orientador: Ana Maria de Guzzi Plepiz

Área: Química Analítica

Data de defesa: 09/95

Instituição onde foi defendida a dissertação: Instituto de Química de São Carlos-USP

Tecidos naturais têm sido muito utilizados como biomateriais em implantes, enxertos, etc. Todavia, para isso são submetidos a tratamentos de reticulação da matriz protéica a fim de melhorar suas propriedades e biocompatibilidade. Pericárdio bovino é um tecido rico em colágeno e é muito empregado na confecção de válvulas cardíacas. Essa matriz colagênica é reticulada inicialmente com o agente mais empregado em reticulações, o glutaraldeído, o qual gera efeitos prejudiciais como citotoxicidade e calcificação. Este trabalho traz um tratamento alternativo destas matrizes colagênicas usando um solvente orgânico, o dioxano. Também faz uma associação deste solvente com tratamentos alcalino e ácido, e tratamento de reticulação com glutaraldeído e faz avaliações estruturais e das propriedades de pericárdio bovino. Os resultados mais expressivos referem-se ao aumento da estabilidade térmica e biológica do pericárdio bovino tratado com dioxano em relação ao nativo, é uma reorganização estrutural da matriz colagênica pelo dioxano, após os tratamentos alcalino e ácido, recuperando muito a morfologia nativa do colágeno da matriz. O tratamento com dioxano também preserva a estrutura nativa da matriz e a tripla-hélice do colágeno e também não impede uma posterior reticulação desta pelo glutaraldeído. Estas matrizes tratadas com dioxano podem ser usadas em enxertos.

Título: Polimerização de Derivados do 7-Oxanononeno Via Reação de Metatase Capalizada por Complexos de Rutênio

Aluno: Nougá Cardoso Batista

Orientador: Benedito dos Santos Lima Neto

Área: Química Analítica

Data de defesa: 10/95

Instituição onde foi defendida a dissertação: Instituto de Química de São Carlos-USP

O ácido Exo, exo-7-oxabicyclo (2.2.1) hepta-5-eno dicarboxílico foi polimerizado de metatase por abertura de anel (romp), catalisada por complexos de rutênio gerados *in situ* a partir do tricloreto de rutênio $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ e aquapentaclororutenato de potássio $\text{K}_2[\text{RuCl}_5\text{H}_2\text{O}]$, em solução aquo-etanólica (1:1, V/V) a 50 mais ou menos $0,1^\circ\text{C}$ e pressão ambiente. Estes estudos foram realizados em diferentes concentrações de monômero, metal e tempo de reação. Estudou-se a cinética da reação usando ressonância magnética nuclear e ressonância paramagnética de elétrons, com o objetivo de elucidar o que ocorre a nível molecular durante a reação de polimerização.

Título: Preparação e Caracterização de Compósitos de Dicerâmicas Contendo Colágeno e Sal de Fosfato de Cálcio

Aluno: Marcos Roberto Bet

Orientador: Ana Maria de Guzzi Plepiz

Área: Química Analítica

Data de defesa: 10/95

Instituição onde foi defendida a dissertação: Instituto de Química de São Carlos-USP

O principal objetivo deste trabalho foi a preparação de um compósito de hidroxiapatita: colágeno na forma de pasta de fácil manipulação para a aplicação em medicina e odontologia. O compósito foi obtido pela mesma mistura de hidroxiapatita, sendo a melhor relação a de 20:1. Sua caracterização foi realizada por técnicas de microscopia eletrônica, calorimetria exploratória diferencial, espectros cópia de infravermelho, difração de raios-X, espectrometria de dispersão de raios-X, razão cálcio/fósforo e ensaios de biofuncionalidade. Os resultados indicaram que a biocerâmica obtida é uma mistura de sais de fósforo de cálcio, com razão Ca/P de 1,53, próxima do osso em seu estágio inicial de mineralização, cuja estrutura determinada por raios-X foi similar àquela da hidroxiapatita convencional. Os resultados de DSC e MEV mostraram que o processamento não induz a desnaturação do colágeno, o qual foi observado no compósito na forma organizada de microfibrilas, que não apenas interligam, mas também recobrem toda a fase mineral. Resultados preliminares de biofunção mostraram que o material é eficiente no estímulo de crescimento ósseo, e, numa avaliação comparativa, foram tão eficientes quanto o Interpore-zoo, um dos materiais comerciais mais eficientes utilizados na reconstrução do tecido ósseo.

Título: Estudo Termoanalítico dos Complexos Metálicos de Dietanolditiocarbamato

Aluno: Glimaldo Marino

Orientador: Gilberto Orivaldo Chierice

Área: Química Analítica

Data de defesa: 10/95

Instituição onde foi defendida a dissertação: Instituto de Química de São Carlos-USP

Quatro tipos de complexos dietanolditiocarbamatos (Cd^{2+} , Cr^{3+} , Mn^{2+} e Bi^{3+}) foram preparados e caracterizados por Espectroscopia Vibracional (Espectros FTIR) e por Análise por Absorção Atômica (AAS). O principal objetivo deste trabalho experimental foi estabelecer o comportamento térmico dos complexos metálicos empregando Tg, Dtg e DSC na caracterização da estequiometria e possíveis caminhos reacionais da decomposição térmica das espécies à investigação. Sob condições de atmosfera oxidante, os complexos DTC formam óxidos e sob condições de atmosfera de nitrogênio, formam sulfetos metálicos. Como esperado, os resultados experimentais obtidos fortemente sugeridos como produtos finais da decomposição térmica dos complexos de dietanolditiocarbamato os sulfetos metálicos e óxidos. Mas o complexo de crômio em atmosfera de nitrogênio sempre na sua decomposição térmica forma óxidos.

Título: Ativação Nucleofílica do Monóxido de Carbono no Íon Pentaamincarbonil Rutênio II

Aluno: Mário Sérgio Schultz

Orientador: Benedito dos Santos Lima Neto

Área: Química Analítica

Data de defesa: 12/95

Instituição onde foi defendida a dissertação: Instituto de Química de São Carlos-São Carlos/SP

Estudou-se a ativação nucleofílica do monóxido de carbono no íon pentaamin carboxila rutênio II com ênfase em catálise homogênea. O nucleófilo utilizado foi trimetilamina N-óxido. Testes químicos e estudos espectroscópicos sugeriram a formação de um complexo de rutênio sem a carbonila e a liberação de dióxido de carbono. Durante a reação um ligante auxiliar coordenou-se ao centro metálico. A velocidade da reação é de primeira ordem com relação às concentrações de trimetilamina N-óxido e piridina entre 10mM e 3mM respectivamente. Os parâmetros termodinâmicos de ativação ΔH e ΔS são de 20,4 Kcal/mol e -5,8 cal/mol/K, respectivamente. O mecanismo proposto é aquele onde o átomo de oxigênio ataca o átomo de carbono, acompanhado da oxidação do monóxido de carbono a dióxido de carbono, permitindo a rápida coordenação de um ligante auxiliar.

Título: Estudo da Estabilidade de Ácidos Húmicos Extraídos de Solo e Turfa, Frente à Radiação Ionizante Gama

Aluno: Wilson Tadeu Lopes da Silva

Orientador: Maria Olímpia de Oliveira Rezende

Área: Química Analítica

Data de defesa: 12/95

Instituição onde foi defendida a dissertação: Instituto de Química de São Carlos-USP

Amostras de ácido húmico (uma proveniente de solo sedimentar e a outra proveniente de uma turfeira), foram irradiadas em meio aquoso, com raios gama, nas doses de 10, 50 e 100 Kgy com o objetivo de se conhecer o comportamento químico destes materiais após a irradiação. Os materiais antes e depois da irradiação foram analisados via análise elementar, grupos funcionais (ácidos carboxílicos e fenóis), espectroscopia de absorção na região do UV/VIS (razão E4/EG), espectroscopia de absorção na região do IV, análise de CO₂ liberado e cromatografia de permeação e gel. Os resultados demonstraram que o peso molecular do material aumentou após a sua exposição a altas doses de radiação ionizante. O material proveniente de uma turfeira foi menos afetado pela radiação gama que o proveniente de um solo sedimentar. Os grupos carboxílicos estão entre os principais responsáveis pelo comportamento radioquímico destes materiais.

TESES DE DOUTORAMENTO

Título: Síntese, Espectroscopia, Eletroquímica e Reatividade de Complexos Cis e Trans Tetraamminnitrosilrutênio (II)

Aluno: Maria das Graças Gomes

Orientador: Douglas Wagner Franco

Área: Físico Química

Data de defesa: 11/95

Instituição onde foi defendida a tese: Instituto de Química de São Carlos-USP

Foi desenvolvida uma rota sintética para novos complexos, os quais foram caracterizados por análise elementar espectroscopia UV-visível e infra-vermelho, medidas de condutância molar, RMN ¹H, RPE e voltametria cíclica. Todos os complexos apresentaram valores de Ni(No) em região característica de No⁺, além disso experimentos de RDE não indicaram a presença de espécies paramagnéticas, portanto os complexos estão de acordo com a formulação Ru(II) No⁺. Voltamogramas cíclicos dos complexos apresentaram um processo de redução reversível da faixa -0,13 a -0,38V x ECS atribuído ao par No⁰/No⁺ coordenado a correlação entre potenciais de redução e Ni(No) dos complexos mostrou que o processo de redução é facilitado pelo aumento da forma receptora Pi do ligante CIS ou Trans ao No. O complexo trans-(Ru C₆H₃)₄ No(SO₃)Cl apresentou redução com agentes redutores como amálgamas de zinco e cádmio. Desta reação foi obtido o complexo binuclear o qual foi caracterizado utilizando-se espectroscopia no infra-vermelho próximo e Raman, além das técnicas empregadas para os processos mononucleares.

Título: Síntese, Caracterização e Reatividade Denitrosilo e Nitro Complexos de Tetraamminrutênio (II) com Ligantes de Interesse Biológico

Aluno: Simone da Silveira Sá Borges

Orientador: Douglas Wagner Franco

Área: Físico Química

Data de defesa: 10/95

Instituição onde foi defendida a tese: Instituto de Química de São Carlos-USP

Uma nova via de síntese foi desenvolvida para preparar uma série de complexos de nitrosilo com L nicotinamida, piridina, imidazol ou histidina. Para L nicotinamida foi sintetizado também o nitro complexo. Os espectros UV-visível dos complexos apresentaram bandas características de transições D-O, transferência de carga e transição interna de ligantes. Os compostos apresentaram frequências Ni(NO) relativamente elevadas, indicando que uma grande carga positiva reside no grupo nitrosilo coordenado. Os complexos reagiram com a hidroxila originando os correspondentes nitro complexos. O estudo fotoquímico dos complexos evidenciou a formação de óxido nítrico e do aquo complexo de rutênio (III).

Título: Síntese, Caracterização e Análise Morfológica de Polianilina Eletropolimerizada na Presença de Diferentes Ácidos

Aluno: José Ribeiro Santos Junior

Orientador: Artur de Jesus Motheo

Área: Físico-Química

Data de defesa: 10/95

Instituição onde foi defendida a tese: Instituto de Química de São Carlos-USP

Vários aspectos foram analisados do comportamento eletroquímico e eletrônico de filmes de polianilina, Pani, eletrosintetizados através de voltametria cíclica. Para tanto, foi estudado o efeito de diferentes variáveis de preparação, tais como, concentração de monômero, potencial de inversão na voltametria cíclica e composição do meio eletrolítico, no comportamento eletroquímico da pani. O estudo morfológico de amostras do polímero, obtidas nas diversas condições, foi realizado através da

técnica de microscopia eletrônica. Técnicas espectroscópicas de UV-visível e infravermelho, raios-x e medidas de condutividade foram utilizadas para caracterizar os filmes poliméricos. Em uma etapa posterior, os mesmos filmes foram estudados em meio aquoso de ácido clorídrico 1M por espectroscopia impedância AC. As amostras apresentaram pequenas diferenças entre si para um mesmo potencial em que foram feitas as medidas, exceto para ácido polivinil sulfônico que apresentou um índice de degradação mais alto a 1,1 V VS. ERH. Finalmente, foi realizado um estudo sobre a potencialidade da aplicação do polímero como agente de proteção a processos de corrosão de aços através de polarização dinâmica para amostras de aço 304 e de perda de peso.

Título: Estudos Eletroquímicos e Elipsométricos de Filmes de Polianilina Potenciodynamicamente

Aluno: Carlos Marcus Gomes da Silva Cruz

Orientador: Edson Antonio Ticianelli

Área: Físico-Química

Data de defesa: 10/95

Instituição onde foi defendida a tese: Instituto de Química de São Carlos-USP

Estudo sobre a eletrodeposição da polianilina sobre platina, ouro e carbono vítreo em meio de ácido sulfúrico e clorídrico em diferentes intervalos de potenciais de oxidação: síntese (1) 0,04 V/ERH, síntese (2) 0,04 V/ERH - 1,15 V/ERH e síntese (3) 0,04 V/ERH - 0,90 V/ERH. Numa primeira etapa o monômero foi oxidado sobre cada um dos três substratos descritos, sendo que a eficiência de síntese foi mais elevada nos dois substratos mais nobres. A análise das correntes capacitativas, medidas através de voltametria cíclica em diferentes velocidades de varredura, mostrou que a "capacidade aparente" associada ao polímero é maior quando este se encontra em meio sulfúrico e é sintetizado no menor intervalo de potenciais. Na segunda etapa foram realizadas medidas elipsométricas sobre o polímero polarizado nos estados reduzido e oxidado, desde os estágios iniciais da eletrodeposição sobre platina até espessuras próximas de 3000Å. O resultado do modelamento dos parâmetros elipsométricos revelou que o polímero cresce a partir de formação de núcleos que se desenvolvem, recobrendo toda a superfície do eletrodo. Sequencialmente a polianilina aumenta de espessura e sobre um processo de adensamento até atingir uma espessura crítica, a partir da qual se apresenta uma segunda fase polimérica.

Título: Estudos Espectroscópicos da Meta-Hemoglobina de Glossoscolex paulistus

Aluno: Sylvana C. Miguel Agostinho

Orientador: Marcel Tabak

Área: Físico-Química

Data de defesa: 08/95

Instituição onde foi defendida a tese: Instituto de Química de São Carlos-USP

Neste trabalho foram estudadas a obtenção e caracterização da Meta Hemoglobina de Glossoscolex paulistus em pH 7,0, obtém-se uma única fração no volume de exclusão correspondente a proteína íntegra. As proteínas íntegra, trímero e monômero foram estudadas por absorção ótica e emissão de fluorescência em função do pH. Determinou-se os valores de pK correspondentes às diversas formas de Meta-Hemoglobina em equilíbrio: proteína íntegra, trímero e monômero. No estudo da emissão de fluorescência observou-se que o rendimento quântico destas frações aumentam com o aumento do pH em proporções diferentes, isto é devido a maior exposição dos resíduos de triptofano contidos na molécula de proteína. Os valores de RQ são maiores nas frações polímero e monômero por já terem sido submetidas a pH 9,0 no processo de obtenção e também por não conterem a supressão de fluorescência intrasubunidades. A obtenção da globina da hemoglobina de glossoscolex paulistus foi estudada obtendo-se as frações trímero e monômero. A reconstituição da globina com proteínas foi estudada por fluorescência.

Título: Complexos Binucleares de Rutênio-Bispiridina e de Rutênio-Tetraamina com o Ligante Ponte 3,3-Diaminobenzidina

Aluno: Luis C. Grombone Vasconcellos

Orientador: Douglas Wagner Franco

Área: Físico Química

Data de defesa: 08/95

Instituição onde foi defendida a tese: Instituto de Química de São Carlos-USP

Descreve-se a síntese, caracterização e reatividade de 4 novos complexos binucleares de rutênio-piridina e rutênio-tetraamina e o ligante ponte 3,3-diaminobenzidina. Tanto o complexo simétrico de rutênio-tetraamina como o assimétrico de rutênio-bispiridina podem se oxidar as formas catecol ou quinona nos processos de oxidação centrados no ligante ponte. Para os complexos de valência mista em solução, não foram encontradas bandas de intervalência na região do infravermelho próximo,

caracterizando um sistema fracamente acoplado, atribuído aos 32° de torção da ligação C1-C1 do ligante ponte. Uma cuidadosa atribuição de bandas foi feita através do estudo no espectro eletrônico nos vários estados de oxidação, atingidos através de titulação redox, ou espectroeletrônica. Através da ressonância magnética nuclear protônica fez-se uma rica discussão da distribuição de densidade eletrônica. Pelas técnicas de EPR determinou-se mecanismos pelos quais ocorre a oxidação do ligante ponte. Por espectroscopia eletrônica no estado sólido no complexo valência mista determinou-se a existência de bandas de intervalência para ambos os complexos simétrico-assimétrico, com considerável grau de acoplamento entre os centros metálicos, o que classifica os complexos em potenciais aplicações na transferência de elétrons em circuitos eletrônicos como fios, interruptores, conectores, etc.

Título: Estudo das Interações entre Corantes Catiônicos e Partículas de Argila em Suspensão

Aluno: Carla Cristina Schitt Cavalheiro

Orientador: Fergus Gessner

Área: Físico-Química

Data de defesa: 07/95

Instituição onde foi defendida a tese: Instituto de Química de São Carlos-USP

Neste trabalho foi realizado um estudo da interação de corantes cationicos azínicos e tiazínicos, com partículas de argila do tipo montmorilonita e hectorita (naturais e sintéticas), em suspensão aquosa. Medidas espectroscópicas na região do visível foram efetuadas em função do tempo, desde alguns minutos até vários dias. Pela análise dos resultados obtidos, foi possível propor modelos para explicar as mudanças espectrais que ocorrem, em termos das propriedades dos corantes bem como das propriedades das partículas de argila em suspensões aquosas diluídas. Estes estudos permitiram diferenciar dois processos principais, um devido ao rearranjo das moléculas de corante na superfície da partícula de argila e outro devido a agregação desta partícula.

Título: Comportamento Eletrocatalítico de Eletrodos Revestidos por Óxidos Condutores de Composição Nominal $\text{Ir}_{0,3}\text{Ti}_{(0,7-x)}\text{PtO}_2$

Aluno: Luis Antonio da Silva

Orientador: Julien Francoise Coleta Boodts

Área: Físico-Química

Data de defesa: 06/95

Instituição onde foi defendida a tese: Instituto de Química de São Carlos-USP

Uma investigação sistemática da estabilidade da atividade eletrocatalítica e dos aspectos mecânicos do sistema de óxidos ternários, preparados por decomposição térmica (400°C), foi realizada usando como modelo a reação de desprendimento de O_2 , RDO, em meio ácido e básico. O estado da superfície dos eletrodos foi caracterizado por métodos *in situ* registrando curvas voltamétricas antes e após cada experimento, e *ex situ* por microscopia eletrônica de varredura, MEV, e análise por separação de energia de raios-x, EDX. A variação do limite do potencial para valores menos positivos não mostrou a ocorrência do fenômeno da dissolução catódica, ao contrário do que foi observado para o sistema similar contendo RuO_2 . O coeficiente de Tafel mostrou-se dependente da composição do eletrodo e do sobrepotencial. O espectro de impedância na região passiva, compreendida entre -0,6 e +0,45V, é praticamente uma linha vertical, indicando que a impedância interfacial é puramente capacitiva. Um pequeno efeito indutivo, observado em altas frequências, e provavelmente devido às conexões elétricas e instrumentação. O comportamento distinto do sistema binário $\text{IrO}_2/\text{TiO}_2$ daquele dos eletrodos contendo PtO_x é atribuído à instabilidade dos últimos em solução alcalina.

Título: Síntese, Caracterização e Condução Elétrica em Polianilina e Poli(o-Metoxianilina)

Aluno: Jose de Souza Nogueira

Orientador: Roberto Mendonça Faria

Área: Físico-Química

Data de defesa: 06/95

Instituição onde foi defendida a tese: Instituto de Química de São Carlos-USP

Neste trabalho foi realizada a síntese química da polianilina (PANI) e de seu derivado poli(o-metoxianilina) (POMA) de alto peso molecular. Os polímeros obtidos mostram-se completamente solúveis em N-Metil Pirrolidona (NMP), possibilitando a obtenção de filmes flexíveis e auto-sustentáveis por solução "casting". Esses filmes puderam ser dopados por protonação, atingindo diferentes graus de dopagem dependendo do pH da solução ácida dopante. Os filmes foram caracterizados por espectroscopia na região do UV-VIS, espectroscopia na região do infravermelho e difração de raios-x. Foram realizados alguns estudos de correntes termoestimulantes (TSC), com o objetivo de obter parâmetros de captura de portadores em amostras de PANI e POMA. Ainda sobre as propriedades

elétricas, foram observados dois efeitos distintos em amostras de PANI e POMA. Um relacionado a temperaturas acima da ambiente, e outro relacionado à dependência da condutividade a AC com a frequência para várias temperaturas, em amostras com diferentes graus de dopagem. O modelo de polarização nomádica foi usado para analisar os resultados e aplicado em um ajuste teórico-experimental. Assim, foi possível determinar valores aproximados de 10.

Título: Comportamento Fotoquímico de Alguns Ions Complexos de Aminas de Ru (II) com os Ligantes Co, P(DET)₃, PPM₃, SBPH₃

Aluno: Lidia Maria Almeida Plicas

Orientador: Elia Tfouni

Área: Físico-Química

Data de defesa: 05/95

Instituição onde foi defendida a tese: Instituto de Química de São Carlos-USP

Neste trabalho estudou-se o comportamento fotoquímico dos íons complexos de Ru(II) com ligante carbonila. Tais complexos apresentam como característica geral, bandas de absorção na região do UV-visível atribuídas a transição de campo ligante e portanto, irradiações nesta região conduziriam a processos de fotossustituição dos ligantes. A fotolabilização do ligante NH_3 , ocorre exclusivamente da labilização no plano (XY); para o íon pentaamincarbonilo, pode vir também da labilização no eixo Z. A fotolabilização do ligante CO é exclusiva no eixo Z, para todos estes complexos de maneira que, sugere-se que o estado excitado responsável pelo processo de fotossustituição do CO seja o estado 3E, enquanto que, a fotossustituição de NH_3 viria do estado excitado de energia mais baixa 3A₂. Para os íons complexos a fotossustituição de amônia pode vir também da labilização no eixo Z, de modo que dois estados excitados ou um conjunto equilibrado de estados excitados, podem ser responsáveis pela fotoação observada.

Título: Estudos Fotofísicos de Copolímeros Carregados: Efeitos da Densidade de Cargas e da Composição na Conformação de Interação com Solutos

Aluno: Marcio Jose Tiera

Orientador: Miguel Guilherme Neumann

Área: Físico-Química

Data de defesa: 04/95

Instituição onde foi defendida a tese: Instituto de Química de São Carlos-USP

Neste trabalho realizou-se estudos fotofísicos de copolímeros de ácido metacrílico-metilmetacrilato em meio aquoso. Copolímeros contendo proporções crescentes de metiletacrilato foram sintetizados com uma pequena fração de antraceno ligado à cadeia principal. Estudos focalizando a fluorescência de antraceno foram feitos para diferentes graus de ionização, utilizando-se a fluorescência estática e dinâmica. A conformação dos copolímeros mostra uma forte dependência com a composição e densidade de cargas sobre a cadeia. Os resultados mostram que a estabilização da forma compacta da cadeia é devida principalmente aos efeitos hidrofóbicos. A transferência de energia de antraceno para os corantes básicos amarelo de acridina e laranja de acridina foi estudada para os diferentes copolímeros. Na presença do copolímero uma grande experiência para o processo é obtida com respeito ao meio aquoso. Na presença dos copolímeros são formados agregados para concentrações entre 50 e 100 vezes menores que a CMC dos surfactantes puros em água. Para os copolímeros com maior proporção de metilmetacrílico os efeitos hidrofóbicos da cadeia diminuem os valores de CAC. Para os surfactantes com maior comprimento de cadeia são obtidos agregados mais hidrofóbicos e apolares.

Título: Propriedades Eletrolíticas e Superficiais de Eletrodos Revestidos por Óxidos de Composição $\text{Ru}_{0,3}\text{Pt}_{(0,7-x)}\text{O}_2$. Reações de Desprendimento de O_2 e Cl_2

Aluno: Tania Aparecida Farias Lassali

Orientador: Julien Francoise Coleta Boodts

Área: Físico-Química

Data de defesa: 01/95

Instituição onde foi defendida a tese: Instituto de Química de São Carlos-USP

Com o objetivo de se avaliar o efeito da introdução de PtO_x sobre as propriedades eletrocatalíticas do sistema $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2$ foram preparados dois conjuntos de eletrodos por decomposição térmica 400°C dos respectivos cloretos dissolvidos em HCl 1:1 (V/V). As propriedades da superfície deste sistema ternário foram investigadas por MEV, EDX, XPS, AES e por voltametria cíclica em 1M HClO_4 . A perda de material eletrolítico durante a ciclagem do potencial foi determinada pela análise por ações do eletrólito de suporte. Os resultados mostraram que, para eletrodos recém-preparados, Pt encontra-se presente predominantemente no estado de oxidação +2 tendendo a zero com a ciclagem do potencial entre 0,4

a 1,4 V/ERH. Estudo da estabilidade do sistema ternário sob condições de corrosão acelerada, mostram um aumento de vida destes eletrodos relacionado ao expressivo aumento da área eletroativa promovido pela introdução de platina e a um verdadeiro efeito de estabilização do RuO₂ presente na camada de óxido pelo PtO_x. Os resultados de XPS sugerem que a introdução de PtO_x dificulta a transição de Ru(IV) para estados de oxidação superiores retardando a formação de RuO₄, principal produto da corrosão de eletrodos contendo protene.

Título: Determinação de Resíduos de Pesticidas em Tabaco Através de Métodos Analíticos de Alta Eficiência (SFE, MPLC, MRGC, CZE)

Aluno: Sandra Regina Rissato
Orientador: Fernando Mauro Lanças
Área: Química Analítica
Data de defesa: 03/95

Instituição onde foi defendida a tese: Instituto de Química de São Carlos-USP

Este trabalho apresenta o estudo da determinação de resíduos de quatro pesticidas, acetato carbaril, carbofuram e flumetarin, utilizados no cultivo de tabaco em diferentes doses. Inicialmente desenvolveu-se métodos convencionais de extração, "Clean-up" e análise para cada princípio. Posteriormente os resultados obtidos foram comparados a aqueles obtidos empregando-se métodos de extração contemporâneos como SFE-Co. (NO₂ e SFE-Co₂ modificado). A maior parte dos resultados apontou a SFE como uma técnica poderosa, apresentando boa recuperação, boa repetibilidade, economia de tempo e custos e principalmente maior poder de extração que os métodos convencionais testados, particularmente para amostras reais de tabaco. Através de técnicas modernas de análise, tais como HRGC-ECD, HRGC-NPD, HPLC-photodiodearray e CZE foi possível analisar-se resíduos destes pesticidas, presentes a nível de PPB a amostras de tabaco.

Título: Estudos Termoanalíticos de Equilíbrio e de Estabilidade de Compostos de Piperidino e Pirroliditiocarbamato

Aluno: Eder Tadeu Gomes Cavalheiro
Orientador: Gilberto Orivaldo Chierice
Área: Química Analítica
Data de defesa: 05/95

Instituição onde foi defendida a tese: Instituto de Química de São Carlos-USP

Neste trabalho foi realizado um estudo sobre equilíbrio em solução, estabilidade e termoanálise de compostos derivados do piperidinoditiocarbamato e pirrolidinoditiocarbamato, obtidos respectivamente da piperidina e da pirrolidina, duas aminas cíclicas. Foi realizada também uma revisão bibliográfica detalhada sobre os dois ditiocarbamatos. Inicialmente efetuou-se a síntese e caracterização dos ligantes na forma de seus sais de sódio e amônia, bem como dos complexos de cobre, níquel, cobalto, zinco, cádmio, mercúrio e chumbo, todos no estado bivalente. Estudos condutimétricos foram realizados visando a determinação da condutividade limite dos ânions. Estas informações foram utilizadas para estimar o KPS dos complexos de zinco e cádmio, para os dois ligantes. Técnicas polarográficas e espectrofotométricas foram realizadas e comparadas na determinação dos Ka dos dois compostos, bem como se efetuou um estudo da estabilidade dos mesmos em função do pH. Finalmente, um estudo utilizando técnicas termoanalíticas Tg e DSC foi realizado para todos os complexos metálicos e sais sintetizados e caracterizados. Estes estudos forneceram informações quando as temperaturas e entalpias de fusão, estabilidade térmica em mecanismos prováveis de decomposição para os compostos.

Título: Degradação do Inseticida da Paration Etílico em Diversas Matrizes Ambientais por Meio de Radiação Ionizante Gama do Cobalto-60

Aluno: Luiz Carlos Luchini
Orientador: Maria Olímpia de Oliveira Rezende
Área: Química Analítica
Data de defesa: 05/95

Instituição onde foi defendida a tese: Instituto de Química de São Carlos-USP

Este trabalho estudou a utilização da radiação gama do cobalto-60 como indutora do inseticida paration em diversas matrizes ambientais, bem como quantificou PORGC-NPD e identificou por GC-MS os produtos resultantes desta radiólise. Os resultados mostram que, quando em solução aquosa, o inseticida foi totalmente degradado após tratamento com 10 KGY de radiação a uma taxa de dose de 3,12 KGY/H. Em metanol, o paration foi totalmente degradado somente com dose de 30 KGY a taxa de dose de 3,12 KGY/H. Os produtos de degradação biológica, isto é, p-aminofenol, paraoxon e aminoparation. Além disso, a radiação gama degradou também o paraoxon, que é o metabólito mais tóxico do paration. Verificou-se que assim como a dose total de radiação, a taxa de dose

fornecida à solução aquosa teve efeito significativo na degradação do inseticida, sendo que a formação dos produtos de degradação ocorreu de forma seletiva em relação à dose e taxa de dose. Por outro lado, a radiação gama praticamente não degradou o paration adsorvido em matrizes sólidas como arroz em casca, solo úmido e solo seco, mesmo utilizando-se doses 5,30 e 50 KGY respectivamente. O rendimento radiolítico da degradação do paration, assim como a dose de radiação gama necessária para reduzir em 50% a concentração do inseticida foram calculados.

Título: Determinação de Resíduos de Herbicidas em Derivados da Cana-de-Açúcar Através de Métodos Analíticos de Alta Resolução (SFE, HRGC, GC/MS)

Aluno: Rita Mickaela Barros de Andrade
Orientador: Fernando Mauro Lanças
Área: Química Analítica
Data de defesa: 07/95

Instituição onde foi defendida a tese: Instituto de Química de São Carlos-USP

No presente trabalho, métodos foram desenvolvidos para analisar um grupo de herbicidas (ametrina, atrazina, simazina e trifluralina) em amostras derivadas da cana (caldo de cana, aguardente e açúcar). Foram desenvolvidos métodos de extração convencional e com fluido supercrítico e os resultados comparados de modo a se determinar o mais adequado para a análise destes herbicidas na amostra. De modo geral os resultados mostraram que a SFE é uma técnica poderosa, apresentando bons índices de recuperação, boa repetibilidade, economia de tempo e custos e maior poder de extração que o método convencional, para amostras reais de caldo de cana e aguardente. Através da HRGC, foi possível a análise de resíduos de tais herbicidas a nível de PPB em amostras reais de derivados da cana. O uso de GC/MS forneceu uma identificação positiva dos herbicidas bem como evitou erros de identificação.

Título: Multiposicionamento de Componentes em Sistemas Fia em Determinações Espectrofotométricas e Potenciométricas

Aluno: José Anchieta Gomes Neto
Orientador: Henrique Bergamin Filho
Área: Química Analítica
Data de defesa: 07/95

Instituição onde foi defendida a tese: Instituto de Química de São Carlos-USP

Multiposicionamento de colunas de troca-iônica ou eletrodos tubulares em sistemas fia foram explorados para determinações espectrofotométrica e potenciométrica com uma coluna dechelex 100, CD(II). Foi determinado em esterilizantes (10,0-100 µg/l-1), com velocidade analítica de 30H⁻¹. Os resultados concordaram com os obtidos AAS com filamento de tungstênio ao nível de 95% de confiabilidade. Com uma coluna de AgI-X8, CD(II) foi determinado em alimentos, com um tempo de concentração de 90s, foram possíveis 25 determinações por hora. Materiais de referência foram analisados e os resultados apresentaram boa concordância com os valores certificados com um eletrodo tubular seletivo aperiodato, determinou-se glicerol em sabores. Com monitoramento paralelo foram possíveis 100 determinações/h. Os resultados não foram estaticamente diferentes dos obtidos por iodometria no nível de 95% de confiabilidade. O sistema potenciométrico também permitiu determinação de sacarose em caldo de cana e xaropes. Com monitoramento serial foram possíveis 50 determinações/h. Os resultados foram concordantes com HPLC.

Título: Estudo de Aromas Cítricos através de Métodos Sensoriais, Cromatográficos e Espectroscópicos

Aluno: Mercia de Fatima Manente Bettini
Orientador: Fernando Mauro Lanças
Área: Química Analítica
Data de defesa: 07/95

Instituição onde foi defendida a tese: Instituto de Química de São Carlos-USP

Aromatizantes são importantes fatores para a ação refrescante e apetitosa de produtos alimentícios; estimulam os nervos centrais para o consumo de alimentos. São substâncias relativamente voláteis perceptíveis pelos órgãos sensoriais, mesmo que em concentrações extremamente baixas. Este trabalho teve como objetivo formular diferentes aromas cítricos, caracterizar, aplicar e analisar as vantagens e desvantagens entre eles. Os principais tópicos abordados neste trabalho, estão relacionados a seguir. A sessão II (cap. I) contém uma introdução geral, incluindo uma revisão bibliográfica das principais técnicas e aplicações de aromas, as quais são relevantes para a discussão e compreensão dos resultados do trabalho. A sessão III (caps. II e VIII) descrevem a caracterização dos aroma estudados. Análise cromatográfica, sensorial e espectroscópica do suco de laranja aplicado dos diferentes aromas, quanto aos materiais voláteis e não voláteis. Deste trabalho, conclui-se (cap. IX) que é possível criar-se aromas naturais mais característicos e com melhor qualidade que

aromas sintéticos ou mesmo reforçados sinteticamente. Através dos aromas, pode-se produzir diferentes tipos de sucos de fruta, especialmente cítricos, bastante similares ao suco fresco.

Título: Análise de Óleos e Gorduras Vegetais Utilizando Métodos Cromatográficos de Alta Resolução e Métodos Computacionais

Aluno: Nelson Roberto Antoniosi Filho
Orientador: Fernando Mauro Lanças
Área: Química Analítica
Data de defesa: 08/95

Instituição onde foi defendida a tese: Instituto de Química de São Carlos-USP

Utilizando-se a cromatografia gasosa de alta resolução realizou-se a determinação da composição triacilglicéridica de 30 tipos diferentes de óleos e 3 tipos diferentes de gorduras vegetais por meio de diversas metodologias. Por meio da análise cromatográfica de ésteres metílicos de ácidos graxos realizou-se a determinação da composição de ácidos graxos que compõem estas amostras. Fêz-se a identificação dos fames por meio de análises por GC-MS e por meio da construção de um sistema de índices de retenção de Kuvais e de um sistema de comprimento equivalente de cadeia em quatro colunas capilares de diferentes polaridades; o uso da cromatografia gasosa com fases estacionárias a altas temperaturas (HT-CGC), em colunas capilares curtas, com fase estacionária polar permitiu que triacilglicérides intactos fossem separados cromatograficamente de acordo com o número de átomos de carbono em suas estruturas. Por meio da HT-CGC com fase estacionária polarizável, obteve-se uma separação mais eficiente, com base nas diferenças de polaridade dos triacilglicérides. Com o uso desta técnica, desenvolveu-se um método de determinação de adulteração de óleos de oliva com óleo de soja. A identificação dos triacilglicérides presentes nos óleos e gorduras vegetais, analisados por HT-CGC, foi feita a partir do desenvolvimento de um programa de computador.

Título: Desenvolvimento de Métodos de Determinação de Glicose, Frutose e Brix em Meios Fermentativos

Aluno: Adriana Magna
Orientador: Orlando Fátibelo Filho
Área: Química Analítica
Data de defesa: 09/95

Instituição onde foi defendida a tese: Instituto de Química de São Carlos-USP

A determinação de glicose, sacarose e frutose é de grande interesse em análises industriais e também biológicas. Diversos métodos analíticos são descritos na literatura para determinação destas substâncias. Entretanto a maioria destas técnicas tem a desvantagem de serem trabalhosas e muitas vezes terem a necessidade de aquecimento da mistura reacional. Neste trabalho foram desenvolvidos métodos para a determinação de glicose (potenciométrico) frutose (espectrofotométrico em batelada e em fluxo) e brix (piezométrico). Um biossensor para a determinação de glicose foi construído, pela imobilização de glicose oxidase em membrana de acetato de celulose e colocada sobre eletrodo de tungstênio-óxido. Os resultados da análise em produto farmacológico com o biossensor apresentaram boa concordância comparado aos obtidos pelo método de somogyi-nelson. Foram desenvolvidos dois métodos espectrofotométricos baseados na reação de complexação de frutose comas (III) em meio alcalino. As análises dos teores de frutose em um produto alimentício, por ambos os métodos, apresentaram-se concordantes entre si. A determinação de Brix foi feita utilizando detecção piezométrica. O método proposto foi comparado com os métodos refratométrico e densimétrico nas análises de caldo de cana-de-açúcar e no acompanhamento de uma fermentação alcoólica de bancada com bons resultados.

Título: Determinação Direta de Zn, Pb e Cu em Bebidas Alcoólicas Através da Técnica Voltamétrica de Redissolução Anódica

Aluno: Paulo Jorge Sanches Barreira
Orientador: Nelson Ramos Stradiotto
Área: Química Analítica
Data de defesa: 03/95

Instituição onde foi defendida a tese: Instituto de Química de São Carlos-USP

Neste trabalho foi estudada a possibilidade da determinação *in natura* de Zn, Pb e Cu em bebidas alcoólicas destiladas, destilo-retificadas e por mistura através da técnica voltamétrica de redissolução anódica em eletrodo de gota pendente de mercúrio. Neste método as amostras são introduzidas diretamente na célula eletroquímica sem nenhum tratamento prévio ou adição de eletrólito suporte. As técnicas de redissolução anódica utilizadas neste estudo foram as voltametrias de varredura linear, pulso diferencial e onda quadrada. A natureza do conteúdo orgânico das amostras é o fator determinante na escolha voltamétrica de dissolução. Medidas de condutividade nas amostras de bebidas alcoólicas destilo-retificadas,

proporcionam sinais analíticos pouco intensos, impossibilitando a determinação voltamétrica direta, devido a ineficiência de pré-concentração dos íons metálicos na superfície do eletrodo de trabalho. Diferentes bebidas foram analisadas pelo método da adição de padrão, mostrando que as bebidas alcoólicas destiladas, geralmente, possuem em teor de íons metálicos maior que as bebidas alcoólicas por mistura e destilo-retificadas, sendo estas últimas as que apresentam um conteúdo menor. Dentre os íons metálicos o teor de cobre é muitas vezes superior ao de zinco e chumbo. Os resultados obtidos são bastante concordantes com a espectrofotometria de absorção atômica.

Título: Determinação de Nitrito e Nitrato, por Técnicas Voltamétricas com Aplicação de Ultramicroeletrodos

Aluno: Sonia Maria da Silva
Orientador: Luiz Henrique Mazo
Área: Química Analítica
Data de defesa: 12/95

Instituição onde foi defendida a tese: Instituto de Química de São Carlos-USP

Desenvolvimento de método eletroanalítico para determinação voltamétrica de íons nitrito e nitrato em águas naturais e outras matrizes similares. O método voltamétrico se baseia na aplicação de ultramicroeletrodos de fibra de carbono e ouro, sendo as reações de oxidação de nitrito efetuadas diretamente sobre as superfícies destes materiais. A análise de nitrato é realizado pela redução no UME de fibra de carbono, pela deposição *in situ* dos metais cádmio e cobre, os quais forma uma superfície catalítica. A instrumentação e os eletrodos utilizados foram desenvolvidos nos laboratórios do Grupo de Materiais Eletródicos e Métodos Eletroanalíticos do IQSC.

Título: Sistema de Reação em Série para Determinação de Mercúrio com Geração de Vapor

Aluno: Geraldo Resende Boaventura
Orientador: Antônio Carneiro Barbosa
Área: Química Analítica Inorgânica
Data da defesa: 12/6/95

Instituição onde foi defendida a tese: UnB

Um sistema de reação em série de baixo custo, foi especialmente desenvolvido para determinação de mercúrio, usando emissão atômica com fonte de plasma indutivamente acoplado. O sistema foi todo construído em vidro e permite a realização simultânea de quatro reações para geração de vapor de mercúrio com facilidade. O sistema é apropriado para uso em qualquer laboratório analítico.

As condições operacionais foram definidas através de estudo de parâmetros como célula de absorção, concentração de ácido sulfúrico utilizado na reação de geração de vapor de mercúrio, tempo de reação, fluxo de gás de arraste de mercúrio da célula de absorção e tempo de integração para leituras de emissão. Foram também avaliados métodos de decomposição ácida e básica e o uso de amostras de referência para controle de qualidade.

Os percentuais de recuperação do método ficaram entre 90,35 e 100,71%. O limite de detecção para leituras de absorção foi 0,42 ng mL⁻¹. A concentração característica encontrada foi 0,19 ng mL⁻¹, para soluções analíticas de concentração encontrada foi de 1,39 ng mL⁻¹. Em amostras de peixe os limites de detecção calculados em função da massa de 10g de amostra e diluição final para 50 mL foram de 2,73 ng g⁻¹ usando espectrofotometria de absorção atômica e 9,03 ng g⁻¹ para espectrometria de emissão atômica com plasma.

A precisão do método, estimada como desvio padrão relativo, foi de 3,65% para concentração de 30 ng mL⁻¹ e de 4,34% para 2,0 ng mL⁻¹ (12 determinações, usando espectrofotometria de absorção atômica) e 9,04% para 30 ng mL⁻¹ e 4,93% para 75 ng mL⁻¹ (6 determinações utilizando espectrometria de emissão atômica com fonte de plasma).

A qualidade geral dos resultados foi verificada através de comparação interlaboratorial com outros 5 laboratórios brasileiros. A média final encontrada foi de 7,20 ± 0,18 µg g⁻¹ de mercúrio para a amostra de cabelo (H001) e 6,23 ± 0,40 µg g⁻¹ para peixe (F002). Os resultados obtidos neste trabalho foram 7,48 ± 0,23 µg g⁻¹ e 6,72 ± 0,18 µg g⁻¹ para cabelo e peixe, respectivamente. Estes resultados estão de acordo com os da intercalibração, confirmando a operacionalidade do método proposto.

Outra avaliação foi realizada com amostras de peixe fornecida pelo Departamento de Pescas e Oceanos de Winnipeg-Canadá, com desvios relativos entre os resultados de 10,8% (amostra 239) e 12,76% (amostra 237), valores dentro do intervalo de confiança aceito pelo programa de calibração interlaboratorial canadense.

Título: Novos Métodos para Síntese de Lactonas de Tamanho Médio e Macrocíclico e Feromônios Acíclicos

Aluna: Inês Sabioni Resck

Orientador: Jaswant Rai Mahajan

Área: Química Orgânica

Data da defesa: 06/12/95

Instituição onde foi defendida a tese: UnB

Foi desenvolvida uma metodologia geral para preparação de lactonas acetilênicas de tamanho médio [5-decin-9-olídeo, 6-decin-9-olídeo e 7-undecin-10-olídeo] e macrocíclico [8-dodecinolídeo e 12-hexadecanolídeo], pela expansão de anel de tosil-hidrazonas. Nessas lactonas a ligação tríplice é gerada, especificamente, no enésimo carbono, sendo o número "n" determinado pelo tamanho da ciclo-alcanona utilizada.

A hidrogenação total (Pd-C, H₂) desses produtos acetilênicos resultou nas lactonas saturadas: (±)-foracantolídeo I, (±)-10-undecanolídeo, (±)-di-hidro-recifeiolídeo e (±)-15-hexadecanolídeo. A semi-hidrogenação (cat.

de Lindlar) das lactonas acetilênicas, acelerada por ultra-som, produziu as lactonas etilênicas com configuração Z.

Descreveu-se também a conversão das lactonas Z nos feromônios acíclicos correspondentes por transformações químicas usuais: metanólise, mesilação, redução com LiAlH₄ e acetilação. A isomerização dos acetatos nos compostos E, tanto pelo método catalítico (NaNO₂, HNO₃) quanto pela inversão química (TFA, NBS e NaI, DMF, Δ), procedeu-se sem problemas.

Dentre os oito ésteres insaturados preparados, o acetato de (Z)-5-decenila é um dos constituintes do feromônio da mariposa *Agrotis segetum*, enquanto os acetatos de (Z) e (E) 8-dodecenilas são componentes dos feromônios das mariposas: *Grapholita molesta*, *G. prunivora* e *G. funebrana*.