



Pinhão, Quirera e Tapioca: das prateleiras para as bancadas dos laboratórios de Química

Elisa A. da Rosa e Michelle Z. Scheleder

Materiais alternativos para ensaios cromatográficos vêm sendo estudados a fim de possibilitar o desenvolvimento do método em aulas experimentais de Química Orgânica. A cromatografia é uma técnica que permite a separação dos componentes de uma mistura e, assim sendo, é comumente empregada para a purificação de compostos e discussão de conceitos como polaridade e interações moleculares. O objetivo deste trabalho é ampliar os estudos nessa área e adaptar materiais de baixo custo para desenvolvimento de cromatografia líquida em coluna. Neste trabalho, uma mistura de corantes alimentícios foi utilizada como amostra; e o pinhão, a quirera branca e a tapioca granulada como fases estacionárias. A separação de diferentes pigmentos constituintes da amostra foi observada, evidenciando a eficiência dos materiais selecionados para aplicação no ensino da cromatografia.

► experimento; cromatografia; química orgânica ◀

Recebido em 09/03/2015, aceito em 26/09/2015

383

Assado ou cozido, o pinhão é alimento tradicional e especialmente consumido nas regiões sul do Brasil. A semente do pinhão (*Araucaria angustifolia*), conhecido popularmente como Pinheiro do Paraná, é constituída de uma casca rígida e amarronzada na parte exterior e uma massa amilácea comestível no interior, que é apreciada pelo homem e também pela fauna (Costa, 2014). O milho, outra fonte de amido, é um conhecido cereal cultivado em grande parte do mundo e extensivamente utilizado como alimento humano ou ração animal, devido às suas qualidades nutricionais. Seu grão moído a seco recebe o nome de quirera (Ponciano *et al.*, 2003). Por sua vez, a tapioca é um produto obtido sob a forma granulada a partir da fécula de mandioca e, assim como os outros alimentos aqui citados, apresenta alto valor energético, sendo também rico em amido (Dias e Leonael, 2006). Além de estarem presentes à mesa dos brasileiros, esses produtos ainda podem ser úteis nos laboratórios didáticos de Química, em substituição ao gel de sílica comumente usado em cromatografia de adsorção (Collins, 2006). Isso porque são materiais que se apresentam ou podem ser dispostos em pequenos grânulos e são fontes de amido, um polímero natural, formado por monômeros de α -D-glicose, que contêm grupos hidroxilas em sua estrutura

química. Esses grupos promovem a adsorção necessária para ocorrência da separação dos componentes da amostra na cromatografia líquida em coluna, assim como ocorre com a sílica.

Cromatografia é um método físico-químico de separação de componentes de uma mistura e que tem como fundamento básico a migração diferencial dos componentes entre uma fase móvel e uma fase estacionária. O termo, que deriva das palavras gregas “chrom” (cor) e “graphe” (escrever), surgiu das experiências do pesquisador russo Michael S. Tswett sobre a passagem de éter de petróleo, a fase móvel, através de uma coluna de vidro preenchida com carbonato de cálcio, a fase estacionária, que permitiu a separação de pigmentos de extratos de folhas em faixas coloridas (Collins *et al.*, 2006; Collins, 2006).

Para fins didáticos, o tema cromatografia permite fazer considerações relevantes de conteúdos da química, tais como separação de misturas, polaridade, interações intermoleculares e propriedade de funções orgânicas (Vieira Neto *et al.*, 2012; Ribeiro e Nunes, 2008). Também possibilita a contextualização dos assuntos abordados em sala de aula, proporcionando significado real e estabelecendo conexões entre teoria e prática (Salvadeo *et al.*, 2009). De mesmo modo, ao fazer uso de materiais alternativos,

oportuniza-se ao aluno o acesso ao experimento, bem como se minimiza os danos causados ao ambiente (Marques *et al.*, 2008) ao se reaproveitar substâncias ou usar produtos de baixo custo disponíveis no comércio. Na literatura, há relatos que divulgam a eficácia do desenvolvimento cromatográfico com materiais alternativos. É o caso, por exemplo, de Silva *et al.* (2006), que usaram açúcar refinado, talco ou pó de giz como fase estacionária na separação dos componentes da páprica. Nesse estudo, foi utilizado como fase móvel o éter de petróleo, um produto facilmente inflamável e nocivo. O giz também aparece como material aproveitável para desenvolver a cromatografia nos trabalhos de Paloschi *et al.* (1998) e Oliveira *et al.* (1998). Nesse último, faz-se uso do extrato de espinafre para separação de carotenos e clorofilas, sendo sugeridos, como fase móvel, solventes prejudiciais ao ambiente e ao homem, como a benzina, hexano ou éter de petróleo. Analogamente, a partir do extrato de espinafre, Fonseca *et al.* (2004) separaram pigmentos com rapidez e eficiência, com o uso de açúcar refinado e removedor de ceras. Ademais, em estudo de Celeghini e Ferreira (1998), a areia ou pó de mármore foram indicados para preparação da coluna cromatográfica e separação de pigmentos de tintas esferográficas. Embora tenha utilizado solventes mais apropriados como água, ou mistura de água e etanol, a preparação da fase estacionária exige tratamento, como a imersão da areia em ácido muriático, um reagente que pode causar graves queimaduras se manuseado incorretamente. Ainda é possível citar a pesquisa de Freitas *et al.* (2012), que desenvolveram com eficácia uma cromatografia em coluna com farinha de trigo e removedor de gordura, para obtenção de pigmentos do pimentão vermelho.

Nesse contexto, consideramos que, no processo de ensino-aprendizagem, a cromatografia é uma técnica relevante para ilustrar conceitos químicos e que, ainda, há possibilidade de grande variedade de combinações entre fases móveis e estacionárias a serem testadas, tornando a técnica extremamente versátil e de grande aplicação. Assim, o presente trabalho tem como objetivo propor três fases estacionárias alternativas para separar corantes alimentícios, por meio de cromatografia, em aulas do ensino médio ou laboratórios didáticos de cursos de graduação.

Procedimento Experimental

Preparação da amostra

No presente trabalho, os corantes sintéticos alimentícios foram adquiridos a granel, em loja comercial para confeitaria. Um grama de cada corante, nas cores verde, vermelho e amarelo, foi misturado e solubilizado em 30 mL de água. A mistura foi armazenada em frasco plástico e mantida na geladeira.

Preparação e desenvolvimento da coluna

Para utilização como fase estacionária, a casca do pinhão foi retirada e a amêndoa foi submetida à secagem em estufa, em temperatura aproximada de 280 °C, por cerca de 12 horas ou até se mostrar seca. Em seguida, o material foi moído em triturador de grãos manual. A quirera branca e a tapioca granulada foram adquiridas em supermercado. Em uma bureta de 50 mL, foi inserido, até a parte inferior, um pequeno chumaço de algodão, com a ajuda de um bastão de vidro ou algo similar. Em seguida, com o auxílio de um funil, introduziu-se na coluna a fase estacionária selecionada (pinhão, quirera branca ou tapioca granulada), imersa

[...] o presente trabalho tem como objetivo propor três fases estacionárias alternativas para separar corantes alimentícios, por meio de cromatografia, em aulas do ensino médio ou laboratórios didáticos de cursos de graduação.

em etanol (classificação do solvente: inflamável). A coluna foi mantida aberta. À medida que o material vai sendo transferido, é necessário golpear levemente com a mão a coluna pela parte externa, a fim de acomodar homogeneamente o material transferido e evitar a formação de bolhas. A fase estacionária deve

ser mantida sempre imersa no solvente e, para isso, pode-se reutilizar o solvente recolhido da coluna. Neste trabalho, o processo foi repetido até que a fase estacionária, junto com o solvente, ocupasse um volume total de 12 mL da bureta. Fecha-se a torneira após manter o solvente no limiar da superfície superior formada pela fase estacionária dentro da coluna. Adicionou-se gotas da amostra da solução de corantes à coluna, e se permitiu que o material adentrasse a fase estacionária, abrindo-se rapidamente a torneira da coluna e fechando-a logo em seguida. Foram transferidos 10 mL de etanol para a bureta, e se desenvolveu a cromatografia com a adição contínua de solvente até que o produto coletado não apresentasse mais qualquer coloração. Os corantes foram recolhidos em separado, em pequenos frascos ou tubos de ensaio, à medida que foram sendo arrastados pelo solvente. Posteriormente, também se introduziu água na coluna como fase móvel, para eluir os constituintes mais polares da mistura.

Mais detalhes sobre a técnica cromatográfica estão disponíveis em edição anterior de *Química Nova na Escola*, no relato de Fonseca e Gonçalves (2004). Na ausência de bureta, sugere-se o uso de seringa descartável, com fluxo de líquido controlado por *kit* “Equipo Soro”.

Resultados e Discussão

Utilizando etanol como fase móvel, e para todas as fases estacionárias alternativas propostas, a ordem de eluição dos corantes da coluna foi: primeiro o verde, e depois o amarelo. O corante vermelho só foi arrastado quando, ao final da eluição com etanol, foi utilizada a água como fase móvel. O processo cromatográfico pode ser interrompido em função de bolhas de ar que podem se formar no interior da coluna, impedindo o fluxo rápido do solvente. De qualquer modo,

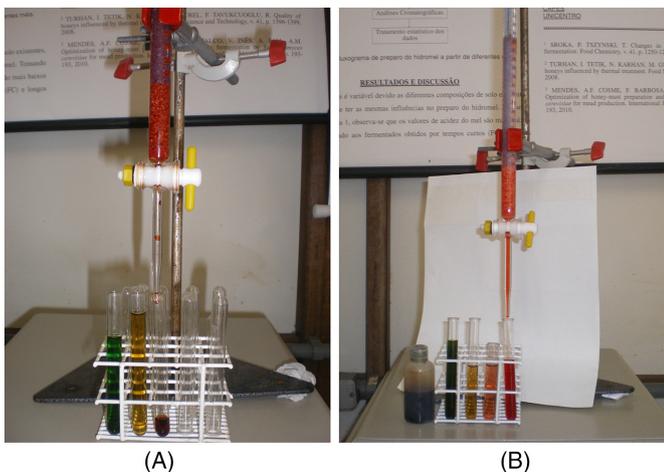


Figura 1: Coluna cromatográfica alternativa com a fase estacionária quirina e os pigmentos separados, respectivamente: verde; amarelo; vermelho escuro (A). Coluna cromatográfica alternativa com a fase estacionária tapioca e os pigmentos separados, respectivamente: verde; amarelo; vermelho claro; vermelho escuro. O frasco de plástico à esquerda refere-se à amostra preparada (B). Fonte: autoria própria, 2014.

foi possível coletar também o pigmento vermelho (Figura 1).

Para oportunizar a discussão dos resultados com os alunos, é fundamental a análise de algumas estruturas químicas presentes nos corantes alimentícios. Embora os corantes apresentem, em sua composição, uma mistura de vários compostos, para facilitar o entendimento dos fundamentos que regem a separação é possível dar destaque a uma ou outra estrutura química como, por exemplo, o Ponceau 4R ou Amaranto, que conferem coloração vermelha aos alimentos, a Tartrazina ou Amarelo Crepúsculo, que resultam na coloração amarela, ou, ainda, o corante Verde Rápido (Prado e Godoy, 2003). Desse modo, considerando o corante Ponceau 4R ($C_{20}H_{11}N_2Na_3O_{10}S_3$), Figura 2a, os alunos poderão observar que a estrutura contém quatro grupos polares, sendo três grupos sulfonatos (SO_3^-) e uma hidroxila, que conferem ao composto um elevado grau de solubilidade em água (25 g/100mL a 25 °C; Prado e Godoy, 2003). A água, também polar, foi introduzida no final da eluição cromatográfica e, portanto, mostrou ser uma fase móvel mais adequada para eluir esse corante que estava adsorvido no amido. Já o corante amarelo, representado pela Tartrazina ($C_{16}H_9N_4Na_3O_9S_2$, Figura 2b), tem um grupo sulfonato a menos que o Ponceau 4R; entretanto, o grupo carboxilato (CO_2^-) adicional é menos polar. Além disso, a Tartrazina também é um pouco menos solúvel em água (20 g/100 mL a 25 °C; Prado e Godoy, 2003), fazendo com que a polaridade do etanol seja suficiente para removê-la da coluna.

Para oportunizar a discussão dos resultados com os alunos, é fundamental a análise de algumas estruturas químicas presentes nos corantes alimentícios. Embora os corantes apresentem, em sua composição, uma mistura de vários compostos, para facilitar o entendimento dos fundamentos que regem a separação é possível dar destaque a uma ou outra estrutura química como, por exemplo, o Ponceau 4R ou Amaranto, que conferem coloração vermelha aos alimentos, a Tartrazina ou Amarelo Crepúsculo, que resultam na coloração amarela, ou, ainda, o corante Verde Rápido (Prado e Godoy, 2003).

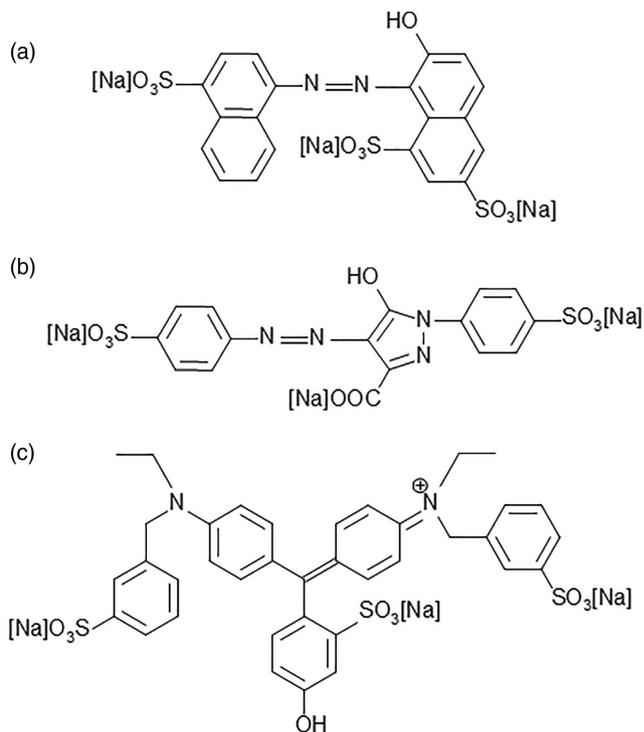


Figura 2: Estrutura química dos corantes Ponceau 4R (a), Tartrazina (b) e Verde Rápido (c)

O corante Verde Rápido ($C_{37}H_{34}N_2Na_2O_{10}S_3$), Figura 2c, foi o primeiro a ser eluído no processo cromatográfico. Embora também apresente grupos sulfonatos, sua estrutura mais complexa, de maior cadeia carbônica, e a presença do grupo amônio quaternário (NR_4^+) que pode neutralizar um grupo SO_3^- , aliada a pouca solubilidade em água (< 10 g/100 mL a 25 °C; Prado e Godoy, 2003), resulta em um composto com menor interação com a fase estacionária e maior afinidade com o etanol.

Além da compreensão do equilíbrio de distribuição que se estabelece entre a fase estacionária e a fase móvel, por meio da capacidade de adsorção e de solubilidade dos compostos orgânicos, cabe ressaltar que outros tópicos também podem ser destacados durante a discussão dos resultados, como o reconhecimento de grupos funcionais, grupos cromóforos, ligação azo e outros sólidos adsorventes úteis para a cromatografia. Igualmente notável seria se os alunos, com mediação do professor, tomassem a iniciativa de buscar mais conhecimentos sobre o emprego dos corantes, exemplos de corantes naturais e artificiais, o apelo do mercado sobre esses produtos, se apresentam valor nutricional e toxicidade, ou, ainda, como se deu a descoberta dos corantes ao longo dos séculos. Além disto,

existe uma ciência por trás do tema “cores”, que também pode ser pesquisada.

Considerações finais

O experimento com material alternativo, desenvolvido neste estudo, fornece subsídios suficientes para visualização e abordagem dos princípios básicos da cromatografia líquida em coluna. Assim sendo, o pinhão, a quirera e a tapioca tornam-se mais uma opção de material de baixo custo para uso como fase estacionária, contribuindo para a ampliação dos estudos nessa área. Ressalta-se que os procedimentos

apresentados nesse trabalho são bastante reprodutíveis, e que os materiais propostos não são nocivos e são de fácil acesso. Dessa maneira, considera-se essas opções tão atraídas quanto aquelas já divulgadas na literatura.

Elisa Aguayo da Rosa (elisaaguayo@yahoo.com.br), graduada em Química pela Universidade de São Paulo – São Carlos, mestre em Ensino de Ciências pela Universidade de São Paulo; Doutora em Química pela Universidade Estadual de Maringá; é professora de graduação e do Mestrado Profissional em Ensino de Ciências Naturais e Matemática na Universidade Estadual do Centro Oeste - UNICENTRO. Guarapuava, PR – BR. **Michelle Zanella Scheleder** (michely_mzs@hotmail.com), é aluna de graduação do curso de Bacharel em Química, da Universidade Estadual do Centro Oeste - UNICENTRO. Guarapuava, PR – BR.

Referências

CELEGHINI, R.M.S.; FERREIRA, L.H. Preparação de uma coluna cromatográfica com areia e mármore e seu uso na separação de pigmentos. *Química Nova na Escola*, n. 7, p. 39-41, 1998.

COLLINS, C.H.; BRAGA, G.L.; BONATO, P.S. *Fundamentos da Cromatografia*. Campinas: Ed. UNICAMP, 2006.

COLLINS, C.H. 2006 - Cem anos das palavras cromatografia e cromatograma. *Química Nova*, v. 29, n. 4, p. 889-890, 2006.

COSTA, F.J.O.G. Avaliação, caracterização de pinhão (sementes da *Araucaria angustifolia*) nativas do estado do Paraná e seu uso em produto alimentício. Tese – Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 143 f., 2014.

DIAS, L.T.; LEONEL, M. Caracterização físico-química de farinhas de mandioca de diferentes localidades do Brasil. *Ciência e Agrotecnologia*, v. 30, n. 4, p. 692-700, 2006.

FONSECA, S.F.; GONÇALVES, C.C.S. Extração dos pigmentos do espinafre e separação em coluna de açúcar comercial. *Química Nova na Escola*, n. 20, p. 55-58, 2004.

FREITAS, J.C.F.; FREITAS, J.J.R.; SILVA, L.P.; FILHO, J.R.F. Extração e separação cromatográfica de pigmentos de pimentão vermelho: experimento didático com utilização de materiais alternativos. *Revista Brasileira de Ensino de Ciência e Tecnologia*, v. 5, n. 1, p. 71-80, 2012.

MARQUES, J.Q.P.; CARNEIRO, J. S.; SOUZA, J. S.; LIMA, J. F.; MORAES, G. L.; RANIERI, H. S. C. Utilização de pigmentos vegetais de espécies amazônicas como indicadores do caráter ácido-base: uma alternativa metodológica significativa para o ensino de química. In: *48º Congresso Brasileiro de Química. Química na Proteção ao Meio Ambiente e à Saúde*. Rio de Janeiro, 2008.

OLIVEIRA, A.R.M.; SIMONELLI, F.; MARQUES, F.A. Cromatografando com giz e espinafre: um experimento de fácil

reprodução nas escolas do Ensino Médio. *Química Nova na Escola*, n. 7, p. 37-38, 1998.

PALOSCHI, R.; ZENI, M.; RIVERSOS, R. Experimentos Cromatográficos. *Química Nova na Escola*, n. 7, p. 35-36, 1998.

PONCIANO, N.J.; SOUZA, P.M.; REZENDE, A.M. Entraves da comercialização à competitividade do milho brasileiro. *Revista Paranaense de Desenvolvimento*, n.104, p.23-40, 2003.

PRADO, M.A.; GODOY, H.T. Corantes Artificiais em Alimentos. *Alimentos e Nutrição*, v.14, n. 2, p. 237-250, 2003.

RIBEIRO, N.M.; NUNES, C.R. Análise de Pigmentos de Pimentões por Cromatografia em Papel. *Química Nova na Escola*, n. 28, p. 34-37, 2008.

SALVADEGO, W. N. C.; LABURÚ, C. E. Uma Análise das Relações do Saber Profissional do Professor do Ensino Médio com a Atividade Experimental no Ensino de Química. *Química Nova na Escola*, v.31, n. 3, p. 216-223, 2009.

SILVA, L.B.; ALLES, I.M.; MOREL A.F.; DALCOL, I.I. Produtos Naturais no Ensino de Química: experimentação para o isolamento dos pigmentos do extrato de páprica. *Química Nova na Escola*, n. 23, p. 52-53, 2006.

VIEIRA NETO, A.E; SOUSA, A.F.; SANTOS, G.C.; BRITO, L.S.O.; PASSOS, C.C.O.; FÉLIX, J.E.M. Cromatografia radial com papel: uma aplicação alternativa de ensino prático nas escolas. In: *52º Congresso Brasileiro de Química. Química e Inovação: Caminho para a Sustentabilidade*. Recife, 2012.

Para saber mais

ENGEL, R.G.; KRIZ, G. S.; LAMPMAN, G.M.; PAVIA, D.L. *Química Orgânica Experimental. Técnicas de escola pequena*. São Paulo: Cengage Learning, p. 229-251, 2012.

LEAL, R.C.; NETO, J.M.M. Amido: entre a ciência e a cultura. *Química Nova na Escola*, v. 35, n.2, p. 75-78, 2013.

Abstract: Brazilian-pine seeds, Quirera and Tapioca: from the shelves to work benches of chemistry laboratories. Alternative materials for chromatographic tests have been studied in order to develop methods for experimental organic chemistry classes. Chromatography is a technique that allows separation of the components of a mixture and is therefore commonly used for purification of compounds and for discussing concepts such as polarity and molecular interactions. The aim of this work is to expand studies in this field and to adapt low-cost materials for the development of liquid column chromatography. In this paper, a mixture of food dyes was used as sample and Brazilian-pine (*Araucaria angustifolia*) seeds, white quirera (ground corn), and grained tapioca (starch extracted from cassava root) as stationary phases. The separation of the different pigments from the sample was observed, which makes the selected materials efficient for application in the teaching of chromatography.

Keywords: experiment; chromatography; organic chemistry