

**CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE  
MINAS GERAIS  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA  
CURSO DE QUÍMICA TECNOLÓGICA**

**DESENVOLVIMENTO DE METODOLOGIAS  
ALTERNATIVAS PARA OBTENÇÃO DA *N,N*-  
DIMETILTRIPTAMINA DE JUREMA-PRETA  
(*Mimosa tenuiflora*) COM FINS FORENSES**

**Ana Clara Borges Moreira**

**Belo Horizonte - MG  
2020**

**CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE  
MINAS GERAIS  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA  
CURSO DE QUÍMICA TECNOLÓGICA**

**DESENVOLVIMENTO DE METODOLOGIAS  
ALTERNATIVAS PARA OBTENÇÃO DA *N,N*-  
DIMETILTRIPTAMINA DE JUREMA-PRETA  
(*Mimosa tenuiflora*) COM FINS FORENSES**

**Ana Clara Borges Moreira**

Monografia apresentada ao Curso de Química Tecnológica do CEFET-MG como parte das exigências da disciplina Trabalho de Conclusão de Curso II (TCC II).

**Orientadora:** Prof<sup>a</sup>. Dra. Adriana Akemi Okuma.

**Coorientador:** Prof. Dr. Cleverson Fernando Garcia.

**Colaborador:** Perito Criminal Federal MSc. André Dias Cavalcanti (PF).

**Banca Examinadora:**

**Prof<sup>a</sup>. Dra. Ana Maria de Resende Machado  
Prof. Dr. Patterson Patrício de Souza**

**Monografia aprovada em 26 de março de 2021.**

**Belo Horizonte - MG  
2020**

## LISTA DE ABREVIATURAS

<b>CGL</b>	Cromatografia Gás-Líquido
<b>CGS</b>	Cromatografia Gás-Sólido
<b>CONAD</b>	Conselho Nacional de Políticas sobre Drogas
<b>DMT</b>	<i>N,N</i> -Dimetiltriptamina
<b>GC-MS</b>	<i>Gas Chromatography–Mass Spectrometry</i> (Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrometria de Massas)
<b>GMT</b>	Grupo Multidisciplinar de Trabalho
<b>HRL</b>	Harmalina
<b>HRM</b>	Harmina
<b>IMAO</b>	Inibidores da Monoaminaoxidase
<b>LLE</b>	<i>Liquid-Liquid Extraction</i> (Extração líquido-líquido)
<b>MAO</b>	Monoaminoxidase
<b>NIST</b>	<i>National Institute of Standards and Technology</i> (Instituto Nacional de Padrões e Tecnologia)
<b>SLE</b>	<i>Solid-Liquid Extraction</i> (Extração sólido-líquido)
<b>SNC</b>	Sistema Nervoso Central
<b>SPE</b>	<i>Solid Phase Extraction</i> (Extração em fase sólida)
<b>THH</b>	Tetraidro-harmina
<b>UDV</b>	União do Vegetal

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Árvore de Jurema-Preta. ....	5
Figura 2: Estrutura química da DMT e das $\beta$ -carbolinas.....	6
Figura 3: Estrutura química da serotonina (5-Hidroxitriptamina) .....	7
Figura 4: Montagem para filtração simples.....	8
Figura 5: Montagem para filtração sob vácuo .....	8
Figura 6: Funil de separação utilizado para a extração líquido-líquido .....	9
Figura 7: Funil de separação invertido para a remoção da pressão interior.....	10
Figura 8: Montagem para SPE .....	11
Figura 9: Etapas da SPE .....	11
Figura 10: Estrutura química das fases estacionárias Cyano® e Florisil® .....	13
Figura 11: Guia para escolha da fase sólida e solvente de eluição de analitos .....	14
Figura 12: Diagrama de blocos de um cromatógrafo a gás .....	16
Figura 13: Diagrama de blocos de um espectrômetro de massas.....	18
Figura 14: Analisador do tipo quadrupolo .....	19
Figura 15: Amostra de Jurema-Preta. ....	22
Figura 16: Fluxograma da extração sólido-líquido .....	24
Figura 17: Fluxograma da extração líquido-líquido .....	25
Figura 18: Fluxograma da extração em fase sólida.....	26
Figura 19: Separação de substâncias básicas .....	28
Figura 20: Estrutura química e valor do momento dipolar dos solventes orgânicos empregados na LLE .....	29
Figura 21: Éter a partir da desidratação intermolecular de álcoois .....	30
Figura 22: Estrutura química do acetato de etila.....	32
Figura 23: Proposta do caminho de fragmentação da DMT.....	33
Figura 24: GC do extrato orgânico (éter dietílico) .....	34
Figura 25: GC do extrato orgânico (acetato de etila) .....	35
Figura 26: Espectro de Massas (EI-MS) da DMT.....	35

## **LISTA DE TABELAS**

Tabela 1: Propriedades da DMT .....	7
Tabela 2: Rótulo da amostra de Jurema-Preta .....	22
Tabela 3: Condições de análise utilizadas no GC .....	27

## RESUMO

### DESENVOLVIMENTO DE METODOLOGIAS ALTERNATIVAS PARA OBTENÇÃO DA *N,N*-DIMETILTRIPTAMINA DE JUREMA-PRETA (*Mimosa tenuiflora*) COM FINS FORENSES.

MOREIRA, A. C. B.; OKUMA, A. A.; GARCIA, C. F.; CAVALCANTI, A. D.

A *N,N*-dimetiltriptamina (DMT) é a principal substância encontrada na bebida *Ayahuasca*, tradicionalmente utilizada por povos indígenas da Amazônia e que atualmente possui seu uso difundido em diversos países no mundo. A bebida é preparada por meio da decocção de folhas da *Psychotria viridis* com o cipó *Banisteriopsis caapi*. No entanto, a Jurema-Preta (*Mimosa tenuiflora*) é uma das plantas com a maior concentração de DMT, sendo utilizada no preparo do "Vinho da Jurema". A ingestão da *Ayahuasca* provoca no organismo um efeito serotoninérgico e seu uso fora de ambientes ritualísticos não é autorizado por lei e, nesta situação, pode vir a ser objeto de exames forenses. O presente trabalho teve como objetivo a obtenção de padrões analíticos de DMT, por meio do desenvolvimento de metodologias alternativas e eficazes com base nos princípios da Química Verde. O procedimento experimental consistiu em uma etapa de extração simples sólido-líquido da amostra pulverizada de Jurema-Preta em meio ácido diluído – sob condições brandas –, para a obtenção de um extrato aquoso, que posteriormente foi alcalinizado com hidróxido de amônio concentrado. Em seguida, foram executadas as seguintes metodologias: 1) extração simples líquido-líquido (LLE) com *salting out* e 2) extração em fase sólida (SPE). O produto final obtido foi analisado por Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrometria de Massas (GC-MS). Ambas as extrações adotadas apresentaram resultados promissores, com um elevado grau de pureza para DMT (>95,0%) quantificada por GC-MS e com a aplicação da Química Verde. Além disso, foi possível estabelecer qual a melhor condição a ser aplicada para as metodologias, envolvendo análises das concentrações e tipos de solventes utilizados. Por fim, observou-se que os resultados obtidos na SPE superaram os da LLE, em termos de tempo de execução do procedimento, quantidade de reagente e solvente empregados e grau de pureza da DMT.

**Palavras-chave:** DMT, Química Verde, Técnicas de Extração, Ciências Forenses.

# SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
<b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>3</b>
<b>2.1A bebida Ayahuasca.....</b>	<b>3</b>
<b>2.2N,N-dimetiltriptamina.....</b>	<b>5</b>
<b>2.3Extrações.....</b>	<b>8</b>
2.3.1 Extração sólido-líquido .....	8
2.3.2 Extração líquido-líquido .....	9
2.3.3 Extração em fase sólida .....	10
2.3.3.1 Tipos de fases sólidas .....	12
<b>2.4Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrometria de Massas .....</b>	<b>15</b>
<b>2.5Química Verde .....</b>	<b>19</b>
<b>3. MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>22</b>
<b>3.1Amostras .....</b>	<b>22</b>
<b>3.2Reagentes e solventes.....</b>	<b>23</b>
<b>3.3Materiais e equipamentos.....</b>	<b>23</b>
<b>3.4Metodologia.....</b>	<b>23</b>
3.4.1 Extração sólido-líquido .....	23
3.4.2 Extração líquido-líquido .....	24
3.4.3 Extração em fase sólida .....	25
<b>3.5Análise cromatográfica.....</b>	<b>26</b>
<b>3.6Elucidação estrutural.....</b>	<b>27</b>
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>28</b>
<b>4.1Extração sólido-líquido .....</b>	<b>28</b>
<b>4.2Extração líquido-líquido.....</b>	<b>29</b>
<b>4.3Extração em fase sólida .....</b>	<b>31</b>
<b>4.4Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrometria de Massas .....</b>	<b>32</b>
<b>5. CONSIDERAÇÕES FINAIS.....</b>	<b>37</b>
<b>6. REFERÊNCIAS .....</b>	<b>38</b>

<b>APÊNDICE A – IONIZAÇÃO DA MOLÉCULA DE DMT .....</b>	<b>44</b>
<b>APÊNDICE B – PROPOSTA DE FRAGMENTAÇÃO CORRESPONDENTE AO PICO BASE 45</b>	



# 1. INTRODUÇÃO

A ingestão de substâncias psicoativas pela espécie humana é datada em milênios, porém, somente no século passado houve um interesse pelo início do estudo do uso e de possíveis valores que os alucinógenos podem oferecer à sociedade moderna. Diversas culturas ao redor do mundo utilizam psicoativos com justificativas religiosas, terapêuticas, ritualísticas, afrodisíacas e, até mesmo, por questões recreativas (SCHULTES; HOFMANN; RÄTSCH, 1992).

Algumas plantas encontradas na natureza apresentam em sua composição, substâncias químicas capazes de provocarem alterações sensoriais no corpo humano. Mudanças visuais, olfativas, auditivas, táteis e gustativas podem ser observadas após a introdução no organismo, variando-se o tempo de manifestação de acordo com a quantidade e metabolismo de cada molécula.

A *Ayahuasca* é uma bebida preparada por meio da decocção de plantas, tradicionalmente utilizada por povos indígenas da Amazônia. Atualmente, seu uso encontra-se difundido em vários países do mundo, dentro de contextos religiosos e ritualísticos, a fim de se obter uma expansão da consciência. Seu uso fora de ambientes autorizados torna-se ilegal, sendo uma justificativa para exames forenses.

A principal substância presente nesta bebida é a *N,N*-dimetiltriptamina (DMT), uma triptamina responsável pelo efeito serotoninérgico. A DMT está presente em diversos gêneros de plantas, apresentando-se em variadas espécies com diferentes concentrações. A *Mimosa tenuiflora* ou "Jurema-Preta" – como é popularmente conhecida – possui um elevado teor de DMT sendo, por esse motivo, escolhida para uso nesse trabalho. A justificativa consiste na necessidade de padrões analíticos para comparação com amostras apreendidas pela Polícia Federal, além disso, ressalta-se que a aquisição da DMT atualmente é dificultada, devido às questões burocráticas envolvidas, custos de importação e impostos. Os procedimentos experimentais adotados apresentam propostas para obtenção dessa substância, baseados nos princípios da Química Verde.

A Química Verde emergiu no início da década de 1990, com o objetivo de aprimorar processos científicos e industriais baseados em conceitos de segurança e sustentabilidade. A sociedade passou a preocupar-se com a prevenção da geração de resíduos e com o tratamento dos mesmos, reduzindo o impacto da atividade química ao ambiente (LENARDÃO *et al.*, 2003).

Sendo assim, a obtenção de padrões analíticos de DMT com base nos princípios da Química Verde foi exposta no decorrer deste estudo, apresentando uma análise de metodologias alternativas e eficazes, capazes de fornecerem um produto com elevado grau de pureza.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 A bebida Ayahuasca

O termo *Ayahuasca* possui origem Quéchuá (povos indígenas da América do Sul) e refere-se à uma bebida que também é conhecida como “Cipó dos Mortos” e outros mais 40 tipos de nomes. Hoje em dia, existem cerca de 70 povos amazônicos que fazem o uso tradicional da bebida, espalhados por diversos países como o Brasil, Colômbia, Peru, Venezuela, Bolívia e Equador (LUNA, 1986; SCHULTES; HOFMANN; RÄTSCH, 1992). Além disso, também podem ser incluídos países europeus e norte-americanos que consomem a bebida, por exemplo (LOSONCZY; MESTURINI, 2018).

No Brasil, existem três grandes grupos religiosos que utilizam a *Ayahuasca*: o Santo Daime, a Barquinha e a União do Vegetal (UDV). Na cidade de Rio Branco, no Acre (AC), originou-se o Santo Daime, em meados de 1930. A religião foi fundada pelo maranhense Raimundo Irineu Serra, que migrou para o estado do Acre devido ao ciclo da borracha na região amazônica. Diante das dificuldades econômicas, problemas de saúde e necessidade de adaptar-se ao novo ambiente, Irineu buscou conhecimentos com os povos indígenas, com o intuito de aprender a ação terapêutica das plantas e conhecer melhor sobre a floresta e costumes locais, tendo seu primeiro contato com a bebida por volta de 1912 (OLIVEIRA, 2010). Em virtude dos anos de trabalhos espirituais em conjunto e incentivos recebidos pelo mestre Irineu, Daniel Pereira de Matos fundou a Barquinha em 1945, também em Rio Branco (MERCANTE, 2015).

Em 1961, a União do Vegetal foi fundada pelo baiano José Gabriel da Costa em Rondônia (REHEN, 2013). Atualmente, a UDV conta com 216 Núcleos e Distribuições Autorizadas de Vegetal em todos os estados brasileiros e em países como os Estados Unidos, Canadá, Reino Unido, Holanda, Suíça, dentre outros. Hoje em dia, existem cerca de 27 mil pessoas envolvidas com a fundação (UDV, 2021).

A busca pelo processo de expansão da consciência por meio do uso da *Ayahuasca* já enfrentou restrições ao longo dos anos no Brasil, devido ao seu efeito psicoativo, provocado pela DMT. Em 1985, ocorreu uma das primeiras restrições da bebida, na qual a *Ayahuasca* foi proibida e incluída na lista de substâncias psicotrópicas proscritas. Todavia, após dois anos, suspendeu-se definitivamente essa proibição, sendo autorizado o seu uso religioso (ANTUNES, 2014).

Em 2010, com o auxílio de pesquisas e relatórios elaborados pelo Grupo Multidisciplinar de Trabalho (GMT), o Conselho Nacional de Políticas sobre Drogas (CONAD) considerou definitivamente que a bebida constitui uma manifestação religiosa e cultural das instituições ayahuasqueiras. Conforme garantido pela Constituição Federal de 1988, os relatórios destacaram como justificativa os princípios de liberdade religiosa e de proteção do Estado às manifestações culturais populares indígenas e afro-brasileiras (ANTUNES, 2014).

Sendo assim, para o uso legal da bebida em ambientes autorizados, essa deve ser preparada por meio de uma decocção de plantas, sendo normalmente combinadas espécies do cipó *Banisteriopsis*, como o *Banisteriopsis caapi* (conhecido popularmente como Mariri ou Jagube e que possui  $\beta$ -carbolinas em sua composição), e outras plantas, como a *Psychotria viridis* (conhecida popularmente como Chacrona e contém DMT em sua composição) e a *Diplopterys cabrerana* (conhecida popularmente como Chaliponga) (DOS SANTOS, 2007). Entretanto, existem diversas plantas na natureza que também poderiam ser utilizadas, como é o caso da *Mimosa tenuiflora* (conhecida popularmente como Jurema-Preta).

A Jurema-Preta, de sinônimo botânico *Mimosa hostilis*, é facilmente encontrada em regiões semiáridas do Brasil, principalmente no Nordeste e frequentemente no bioma Caatinga. Trata-se de uma espécie arbórea-arbustiva pertencente à família *Fabaceae* e que possui um grande potencial como planta regeneradora de áreas degradadas. A sua altura atinge cerca de 4 a 6 metros e é uma planta resistente à falta de água, conforme ilustrado na Figura 1 (p. 5) (BAKKE, 2005; RODRIGUES; AMADOR, 2014; SANTIAGO, 2008).

O conhecido "Vinho da Jurema" é uma bebida preparada utilizando-se cascas, troncos e raízes da Jurema-Preta, sendo acrescida de outras plantas que atuam como inibidores da monoaminoxidase (IMAO), tornando a Jurema oralmente ativa. A bebida é popular entre as culturas indígenas, especialmente das tribos do Nordeste (SANTIAGO, 2008). Além disso, pode ser utilizada em rituais de umbanda e candomblé, em práticas dedicadas à entidade "caboclo", figura essa originada após o contato dos índios com os colonos portugueses e negros (CAMARGO, 2014).

Ressalta-se que ao ser ingerida, a bebida atua diretamente no sistema nervoso central (SNC), podendo ocasionar náuseas, vômitos, tontura e estados eufóricos (SCHULTES; HOFMANN; RÄTSCH, 1992).

Figura 1: Árvore de Jurema-Preta.



Fonte: DRUMOND (2010)

## 2.2 *N,N*-dimetiltriptamina

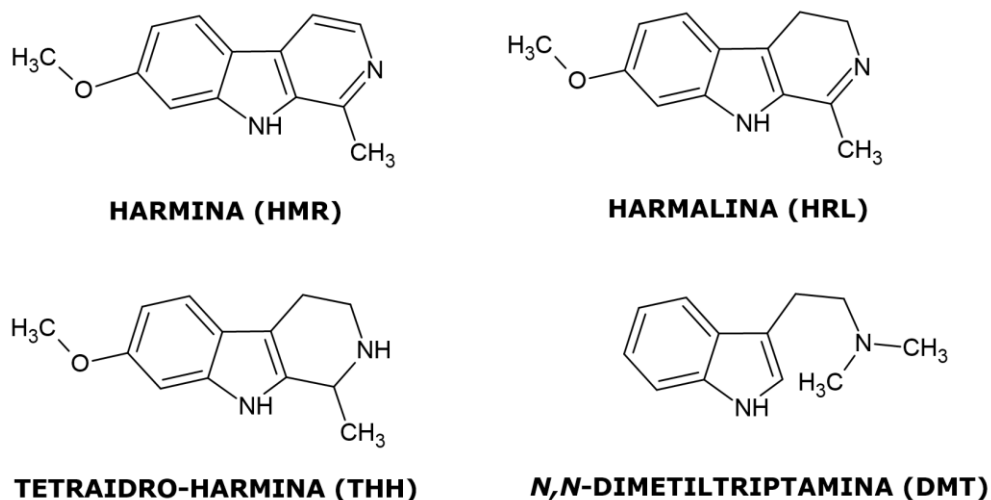
A *N,N*-dimetiltriptamina é uma substância endógena, isto é, produzida no interior do organismo humano. Ela pode ser encontrada na urina, cérebro, sangue e no fluido cefalorraquidiano. Além disso, a DMT ocorre em diversas plantas e no reino animal, apresentando-se em variadas concentrações. O médico especializado em psiquiatria, Dr. Rick Strassman, define-a como a “Molécula do Espírito”, uma vez que permite um profundo acesso à consciência humana (STRASSMAN, 2001). A DMT, na sua forma “pura”, é sujeita a controle especial e está inserida na LISTA F das substâncias de uso proscrito no Brasil (LISTA F2 – Substâncias Psicotrópicas).

Em 1931, a DMT foi sintetizada em laboratório e, somente 10 anos depois, foi descoberta sua presença em um vegetal, na Jurema-Preta. O professor Oswaldo Gonçalves de Lima iniciou seus estudos na década de 40 sobre a planta, isolando a DMT em 1946, a qual foi inicialmente denominada como “Nigerina” (CARNEIRO, 2004; GAUJAC, 2013). Dessa maneira, a substância tornou-se objeto de amplas pesquisas em diversas áreas do conhecimento (toxicologia, farmacologia,

psiquiatria, antropologia, química, dentre outras) assumindo, dessa forma, grande relevância social.

As substâncias psicoativas clássicas podem ser amplamente divididas em duas categorias: as indolalquilaminas e as fenilalquilaminas. Como parte de interesse deste trabalho, destaca-se apenas a categoria das indolalquilaminas, que por sua vez apresenta classes como as triptaminas (exemplo: DMT) e as  $\beta$ -carbolinas (exemplos: harmina (HMR), harmalina (HRL) e tetraidro-harmina (THH)) (GLENNON, 2006). Na Figura 2, estão representadas as estruturas químicas da DMT e das  $\beta$ -carbolinas.

Figura 2: Estrutura química da DMT e das  $\beta$ -carbolinas



Fonte: adaptado de TAVARES (2014)

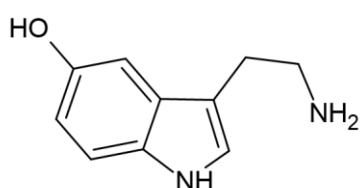
De forma a garantir o efeito desejado da *Ayahuasca*, a bebida requer a presença de ambas as classes de alcaloides indólicos (indolalquilaminas), pois quando a DMT é ministrada oralmente, a molécula é degradada no trato gastrointestinal, por meio da desaminação oxidativa. Conseqüentemente, não causa o efeito psicoativo, sendo necessária a presença das  $\beta$ -carbolinas para ativarem a substância (FOTIOU; GEARIN, 2019; TAVARES, 2014).

A explicação para esse fato consiste na presença de inibidores da monoaminoxidase (MAO) nos derivados das  $\beta$ -carbolinas. A monoaminoxidase (MAO) é uma enzima mitocondrial e pode ser encontrada no fígado e intestino (PIRES; OLIVEIRA; YONAMINE, 2010). Quando a MAO é inibida, a DMT é capaz de

acessar o sistema circulatório e o sistema nervoso central, produzindo os efeitos serotoninérgicos (TAVARES, 2014).

A DMT é considerada uma agonista parcial da serotonina, logo, apresenta afinidade pelos mesmos receptores, simulando os efeitos desse neurotransmissor por meio do estímulo da atividade fisiológica (GAUJAC, 2013). Existe uma similaridade entre a estrutura química da DMT e da serotonina, conforme representado na Figura 3.

Figura 3: Estrutura química da serotonina (5-Hidroxitriptamina)



**SEROTONINA  
(5-HIDROXITRIPTAMINA OU 5-TH)**

Fonte: adaptado de TAVARES (2014)

Na literatura, existem diversos estudos que foram conduzidos com os componentes da *Ayahuasca* acerca de seus efeitos terapêuticos. Existem relatos de casos que envolvem tratamentos para depressão, ansiedade e dependência química, por exemplo (MCKENNA, 2004). Ressalta-se que a ingestão das substâncias presentes na bebida não provoca dependência e/ou tolerância (DOS SANTOS, 2007). As propriedades da DMT estão representadas na Tabela 1.

**Tabela 1: Propriedades da DMT**

Nome IUPAC	<i>N,N</i> -dimetil-1H-indol-3-etanamina
Fórmula molecular	C <sub>12</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub>
Massa molar	188,27 g mol <sup>-1</sup>
Ponto de fusão	46 °C
Ponto de ebulição	60-80 °C

Fonte: (PUBCHEM, 2021)

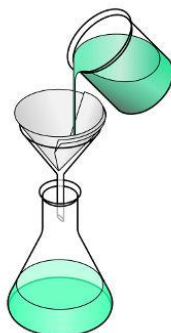
## 2.3 Extrações

A seguir, serão apresentados detalhadamente os três tipos de extrações envolvidas no presente trabalho para a obtenção da DMT.

### 2.3.1 Extração sólido-líquido

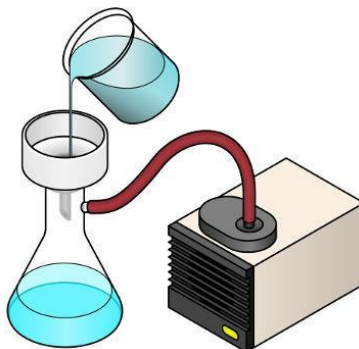
A extração sólido-líquido (SLE, do inglês *Solid-Liquid Extraction*) consiste na separação dos componentes solúveis de um sólido após o contato com o solvente líquido adequado. Geralmente, o material solúvel é o produto de interesse, enquanto que o sólido residual é um subproduto ou resíduo (DUTTA, 2009). Sendo assim, para se obter o composto de interesse, deve-se finalizar o procedimento por meio da realização de uma filtração simples ou filtração sob vácuo, conforme representado nas Figuras 4 e 5, respectivamente.

Figura 4: Montagem para filtração simples



Fonte: MANUAL DA QUÍMICA (2021)

Figura 5: Montagem para filtração sob vácuo



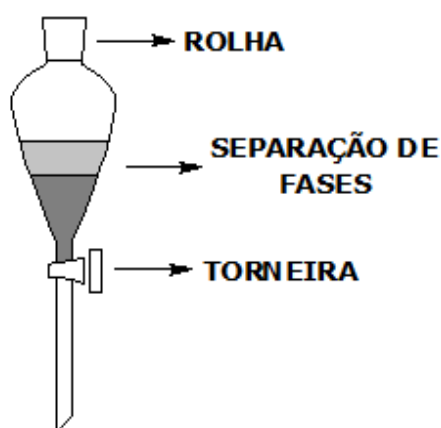
Fonte: MANUAL DA QUÍMICA (2021)



### 2.3.2 Extração líquido-líquido

Na extração líquido-líquido (LLE, do inglês *Liquid-Liquid Extraction*) ocorre a partição da amostra entre duas fases imiscíveis: orgânica e aquosa (QUEIROZ; COLLINS; JARDIM, 2001). Para a realização da extração da substância de interesse, deve-se adicionar o solvente extrator ao funil de separação, atentando-se sempre à sua capacidade e ao volume total empregado ao sistema. O funil de separação é o principal item para a realização da técnica e está representado na Figura 6.

Figura 6: Funil de separação utilizado para a extração líquido-líquido

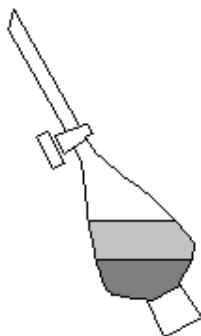


Fonte: ACD/ChemSketch 2020.2.0 (2021)

Após a inserção do solvente pela extremidade superior, deve-se tampar com a rolha e agitar cuidadosamente o funil de separação. Para a redução da pressão interna, eventualmente provocada pela agitação, deve-se inverter o funil e abrir lentamente a torneira (Figura 7, p. 10). Em seguida, de volta a posição inicial, realiza-se a extração da fase mais densa (porção inferior), separando-se assim as fases orgânica e aquosa.

Para a LLE, a escolha do solvente extrator é essencial para a eficiência do processo. Deve-se optar por uma substância que solubilize melhor o soluto do que o solvente onde este se encontra dissolvido ou suspenso. Além disso, o solvente extrator deve apresentar uma baixa temperatura de ebulição, pois esse será posteriormente evaporado (PINTO, 2011). Para isso, o ideal é que o procedimento seja realizado no interior de uma capela de exaustão.

Figura 7: Funil de separação invertido para a remoção da pressão interior



Fonte: ACD/ChemSketch 2020.2.0 (2021)

Em alguns casos é necessário o emprego da técnica "*salting-out*", que consiste na adição de sais para a redução da solubilidade da substância orgânica na fase aquosa. Essa situação ocorre quando a substância orgânica é ligeiramente solúvel em água e acaba permanecendo em ambas as fases. Sendo assim, para uma extração efetiva, comumente adiciona-se cloreto de sódio (NaCl) para amostras neutras ou básicas e sulfato de amônio ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) para amostras ácidas (SHARP; GOSNEY; ROWLEY, 1989).

Uma vantagem da extração líquido-líquido é a possibilidade de utilização de uma grande variedade de solventes, puros e que podem ser adquiridos no mercado, contribuindo com uma ampla faixa de solubilidade e seletividade. Dentre as desvantagens, podem ser consideradas o emprego de solventes orgânicos tóxicos, grandes volumes de amostras e solventes, formação de emulsões e adsorção dos analitos na vidraria, por exemplo (QUEIROZ; COLLINS; JARDIM, 2001).

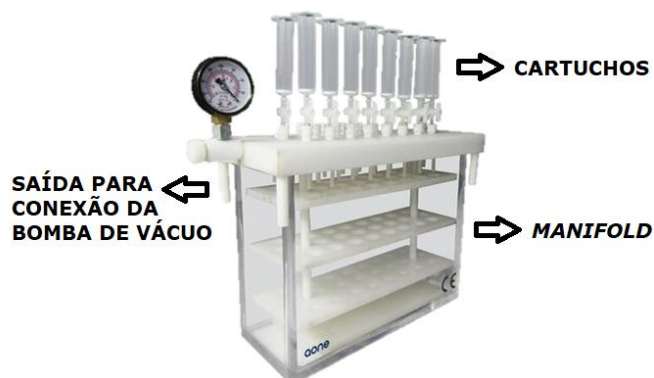
### 2.3.3 Extração em fase sólida

A necessidade de reduzir o uso de solventes orgânicos em laboratórios, como em extrações líquido-líquido, promoveu o desenvolvimento da extração em fase sólida (SPE, do inglês *Solid Phase Extraction*), sendo esse um dos métodos mais populares para a preparação de amostras (HENNION, 1999).

A extração em fase sólida tem como principais objetivos a remoção de interferentes da matriz e a concentração e isolamento de analitos (JARDIM, 2010). Tradicionalmente, são empregados cartuchos na forma de seringa, que são

recheados com sorventes e acoplados a um *manifold* ligado à bomba de vácuo, conforme indicado na Figura 8 (DOS SANTOS NETO; DE SIQUEIRA, 2005).

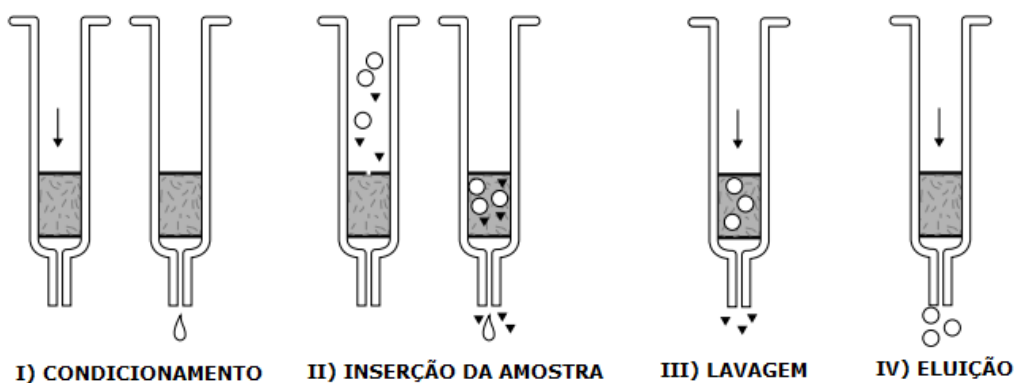
Figura 8: Montagem para SPE



Fonte: adaptado de AONE<sup>®</sup> (2021)

No geral, o procedimento para extração em fase sólida consiste em quatro etapas, sendo elas: I) condicionamento do cartucho, no qual haverá a ativação do sorvente, deixando os sítios disponíveis para interagir com os analitos e permitindo o ajuste das forças do solvente de eluição com o solvente da amostra; II) introdução da amostra sob vácuo, que permite a retenção dos analitos e, ocasionalmente, interferentes; III) lavagem da amostra para remoção dos interferentes e IV) eluição dos analitos que estavam retidos no sorvente, conforme representado na Figura 9.

Figura 9: Etapas da SPE



Fonte: adaptado de PAVIA *et al.* (2011)

Ressalta-se que o solvente empregado no condicionamento depende do tipo de sorvente a ser ativado e da matriz a ser processada, optando-se por um solvente com características semelhantes ao solvente no qual a amostra está dissolvida (JARDIM, 2010; LINGEMAN; HOEKSTRA-OUSSOREN, 1997; QUEIROZ; COLLINS; JARDIM, 2001).

Os principais mecanismos envolvidos na retenção dos analitos na fase sólida estão associados a processos químicos e físicos, sendo denominados como adsorção, partição (fase normal e fase reversa), troca iônica e exclusão. As forças atuantes entre as moléculas do analito e do sorvente são ligações de hidrogênio, interações dipolo-dipolo, dipolo-dipolo induzido, dipolo induzido- dipolo induzido e interações iônicas (LANÇAS, 2004).

O mecanismo de adsorção é um fenômeno no qual um sólido (adsorvente) fixa em sua superfície um líquido ou gás, através de interações como as forças de *Van Der Waals*. A partição baseia-se na diferença de solubilidade dos componentes da amostra, sendo assim, os componentes mais solúveis na fase estacionária são seletivamente separados por ela, enquanto os menos solúveis são conduzidos pela fase móvel. A troca iônica consiste na troca de íons de mesmo sinal entre uma solução e um material insolúvel em contato com ela. Já o mecanismo de exclusão consiste na separação de acordo com o tamanho das moléculas dos componentes da amostra em solução (DE AMORIM, 2019).

As vantagens da SPE incluem diminuição do tempo de análise, consumo reduzido de solventes, menor geração de resíduos, não formação de emulsões, alto potencial para automatização, maior sensibilidade e praticidade. Em contrapartida, a técnica apresenta como desvantagens a dificuldade na seleção do sorvente ideal; cartuchos e *manifolds* com custos elevados e possível emprego de solventes tóxicos para a dessorção dos analitos, por exemplo (BARRIONUEVO; LANÇAS, 2001; DOS SANTOS NETO; DE SIQUEIRA, 2005; JARDIM, 2010).

### 2.3.3.1 Tipos de fases sólidas

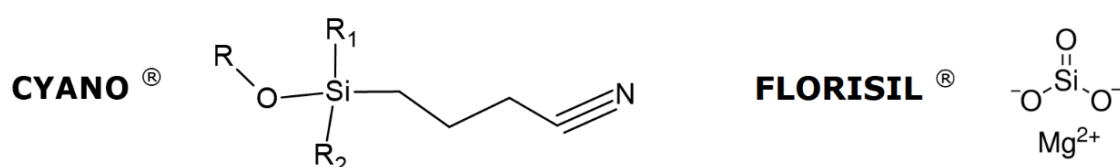
Os tipos de fases sólidas (sorventes) mais comumente utilizados para a SPE podem ser divididos em três categorias: I) fase normal, II) fase reversa e III) troca iônica. A sua escolha deve ser determinada de tal forma que a interação entre o

sorvente e o analito seja maior do que a interação entre o sorvente e a fase móvel (LINGEMAN; HOEKSTRA-OUSSOREN, 1997; PINTO, 2011).

Os sorventes de fase normal são polares, como a sílica e a alumina, sendo utilizados para extraírem compostos polares de uma fase móvel apolar, enquanto que os sorventes de fase reversa são apolares, como a sílica alquilada, sendo utilizados na extração de compostos apolares de uma fase móvel polar. Já os sorventes de troca iônica consistem em materiais carregados ou altamente polares e que permitem a extração de ânions e cátions (PAVIA *et al.*, 2011).

Comercialmente, os tipos de sorventes mais populares são os baseados em grupos orgânicos ligados quimicamente à sílica, como o C2, C8, C18, cianopropil, fenil e *Florisil*<sup>®</sup>, por exemplo. Existem também fases sólidas de materiais poliméricos, que se destacam pela maior capacidade de retenção de compostos polares quando comparadas às fases C18. A Figura 10 ilustra a estrutura química das fases estacionárias *Cyano*<sup>®</sup> (cianopropil) e *Florisil*<sup>®</sup>. As fases estacionárias cianopropil e *Florisil*<sup>®</sup> podem ser utilizadas na extração de analitos apolares e moderadamente polares, respectivamente (JARDIM, 2010).

Figura 10: Estrutura química das fases estacionárias *Cyano*<sup>®</sup> e *Florisil*<sup>®</sup>



Fonte: adaptado de *Sigma Aldrich*<sup>®</sup> (2021a, 2021b)

Para determinar o tipo de sorvente a ser utilizado, consideram-se a solubilidade da amostra, o solvente ao qual está dissolvida e a sua polaridade. Dessa forma, é possível escolher a fase sólida e o solvente que será empregado para a eluição dos analitos, conforme indicado na Figura 11 (p. 14) (JARDIM, 2010).

Figura 11: Guia para escolha da fase sólida e solvente de eluição de analitos

Solubilidade da amostra	solvente	Polaridade da amostra	Fase sólidas	Solventes para eluição dos analitos
Solúvel em água	não iônico — aquoso	apolar	Octadecil (C18) Octil (C8) Butil (C4) Dimetil (C2) Cicloexil (○) Fenil (⊙) Ciano (CN)	Hexano Diclorometano Acetonitrila Álcoois
		moderadamente polar	Sílica gel (SiO <sub>2</sub> ) Florisil (Mg <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> ) Alumina (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) Amino (NH <sub>2</sub> ) Dimetilaminopropil	Clorofórmio Diclorometano Acetato de etila Álcoois Água
		polar	Ciano (CN) Diol (COH COH) Amino (NH <sub>2</sub> ) Poliamida	Clorofórmio Diclorometano Acetato de etila Álcoois Água
	iônico — aquoso	catiônico	Ácido Carboxílico (COOH) Ácido Sulfônico (SO <sub>3</sub> H)	Ácidos Tampão
		aniônico	Amina quaternária (N <sup>+</sup> ) Amino (NH <sub>2</sub> ) Dimetilaminopropil	Bases Tampão
Solúvel em solvente orgânico	aquoso — apolar	apolar	Octadecil (C18) Octil (C8) Butil (C4) Dimetil (C2) Cicloexil (○) Fenil (⊙) Ciano (CN)	Hexano Diclorometano Acetonitrila Álcoois
		moderadamente polar	Sílica gel (SiO <sub>2</sub> ) Florisil (Mg <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> ) Alumina (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) Amino (NH <sub>2</sub> )	Clorofórmio Diclorometano Acetato de etila Álcoois
	orgânico — polar	polar	Ciano (CN) Diol (COH COH) Amino (NH <sub>2</sub> ) Dimetilaminopropil	Clorofórmio Diclorometano Acetato de etila Álcoois

Fonte: JARDIM (2010)

## 2.4 Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrometria de Massas

Em 1941, Archer J. P. Martin e Richard L. M. Synge publicaram um trabalho no qual aplicaram o conceito de altura equivalente a um prato teórico à cromatografia e anteciparam o surgimento da cromatografia gasosa. Em 1952, receberam o Prêmio Nobel de Química pelas suas contribuições ao desenvolvimento da cromatografia moderna (COLLINS; BRAGA; BONATO, 1997). O conceito de cromatografia gás-líquido foi enunciado pela primeira vez em 1941, porém, somente em 1955 surgiu no mercado o primeiro instrumento comercial que veio a ser empregado em laboratórios (SKOOG *et al.*, 2005).

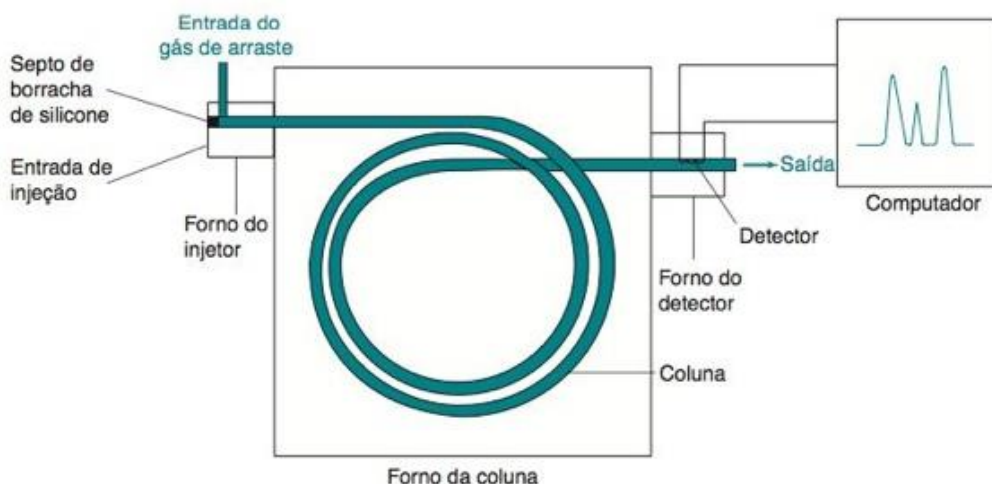
A cromatografia gasosa (GC, do inglês *Gas Chromatography*) é uma técnica de análise química de separação, identificação e quantificação de diferentes tipos de amostras de diversas áreas, como: produtos naturais, alimentícia, ambiental, forense, medicinal, dentre outras (AMARAL *et al.*, 2017). Dentre suas vantagens, pode-se citar a eficiência, a sensibilidade, a não utilização de solventes, o uso de uma pequena massa da amostra e o fornecimento de resultados com rapidez, por exemplo (MCNAIR; MILLER; SNOW, 2019).

O processo analítico consiste na separação de compostos voláteis e termicamente estáveis que são vaporizados e introduzidos em uma coluna cromatográfica. O fluxo da fase móvel gasosa inerte – denominada como gás de arraste – é responsável pela eluição da substância através de uma fase estacionária que pode ser líquida (CGL – Cromatografia Gás-Líquido) ou sólida (CGS – Cromatografia Gás-Sólido). Na CGL, a fase estacionária encontra-se retida na superfície de um sólido inerte por ligação química ou adsorção, enquanto que na CGS a fase estacionária é um sólido que retém os analitos por adsorção física. A separação da mistura ocorre com base na diferença da velocidade de migração entre os componentes da fase móvel (SKOOG *et al.*, 2005). A seguir, serão descritos os componentes típicos de um cromatógrafo a gás, conforme representado no diagrama de blocos da Figura 12 (p. 16).

O gás de arraste puro e inerte fica armazenado em um cilindro pressurizado. O gás hélio (He) é o principal componente empregado em um cromatógrafo a gás, pois é compatível com a maioria dos detectores. Todavia, o nitrogênio (N<sub>2</sub>), o hidrogênio (H<sub>2</sub>) e o argônio (Ar) também podem ser utilizados (HARRIS, 2012). Outro ponto a ser destacado são os efeitos que impurezas presentes no gás de arraste podem provocar. Quando há presença de oxigênio, a maioria das fases

estacionárias podem ser oxidadas. Já na presença de água, pode ocorrer hidrólise ou quebra de ligações entre a fase estacionária e a superfície do capilar (COLLINS; BRAGA; BONATO, 1997).

Figura 12: Diagrama de blocos de um cromatógrafo a gás



Fonte: HARRIS (2012)

A inserção da amostra ocorre com o auxílio de uma seringa calibrada, que irá introduzir o conteúdo através de um septo de borracha de silicone localizado na parte superior da coluna, em uma entrada previamente aquecida por um forno com uma temperatura de aproximadamente 50 °C acima da última temperatura de ebulição do componente menos volátil da amostra. A maneira como a amostra se apresenta e sua forma de injeção influenciarão na eficiência da análise. No caso de amostras com massa molar elevada e injeções lentas, haverá um espalhamento das bandas, comprometendo a resolução do cromatograma, que por sua vez é definida como a habilidade da coluna em separar os analitos conforme a distância das bandas entre si em comparação com as suas larguras (SKOOG *et al.*, 2005).

As colunas cromatográficas dividem-se em dois tipos: recheadas e capilares. As colunas recheadas possuem comprimento entre 1,0 m a 6,0 m, são preenchidas com um sólido pulverizado e permitem a injeção de uma maior quantidade de amostra. As colunas capilares possuem paredes internas recobertas com um filme fino e comprimento entre 10,0 m a 100,0 m (SKOOG *et al.*, 2005). Uma melhor separação da mistura pode relacionar-se com o número de pratos teóricos, os quais normalmente são proporcionais ao comprimento da coluna e responsáveis



pelo equilíbrio entre duas fases. Como desvantagem, as colunas recheadas podem apresentar alargamentos de bandas, devido a irregularidades durante o seu enchimento. Sendo assim, é válido ressaltar que as colunas capilares são mais amplamente utilizadas em relação às recheadas, uma vez que apresentam resultados mais rápidos e eficientes (COLLINS; BRAGA; BONATO, 1997).

Os fornos presentes no diagrama de blocos são termostatizados, pois o controle de temperatura do sistema é essencial e deve ser constante. O ajuste da temperatura depende do grau de separação desejado e da temperatura de ebulição dos analitos nas amostras (SKOOG *et al.*, 2005). É possível programar uma rampa de aquecimento gradual na análise por cromatografia gasosa, obtendo-se um cromatograma com menores tempos de retenção e picos mais finos, garantido uma melhor resolução (HARRIS, 2012).

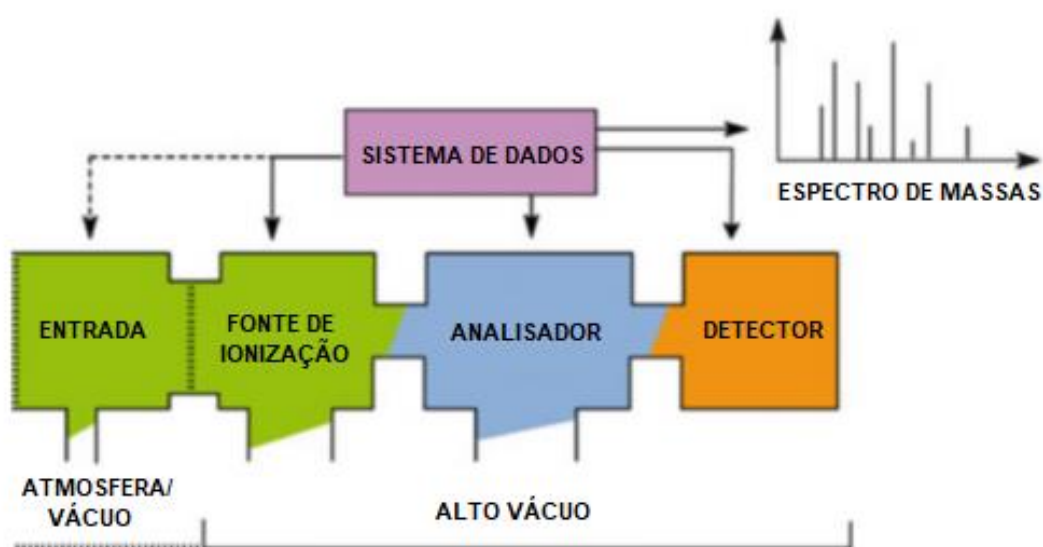
Um detector apresenta uma série de características gerais, são elas: detecção de pequenas quantidades de amostras, estabilidade e reprodutibilidade satisfatórias, facilidade de uso, alta confiabilidade, sensibilidade adequada, tempo de resposta curto e deve operar em temperaturas de ambiente até 400 °C. (PEDROSO, 2011). Existem diversos tipos de detectores, como: ionização em chama (FID, do inglês *Flame Ionization Detector*), espectrômetro de massas (MS, do inglês *Mass Spectrometry*), condutividade térmica (TCD, do inglês *Thermal Conductivity Detector*) e captura de elétrons (ECD, do inglês *Electron Capture Detector*), por exemplo (SPARKMAN; PENTON; KITSON, 2011). No entanto, o presente trabalho focará apenas no espectrômetro de massas.

A espectrometria de massas é uma ferramenta analítica indispensável para a química, bioquímica, farmácia, medicina e diversos ramos da ciência. Trata-se de uma técnica de identificação de substâncias que mede, de maneira qualitativa ou quantitativa, a razão massa/carga ( $m/z$ ) de íons provenientes de compostos orgânicos ou inorgânicos (GROSS, 2017). A Figura 13 (p. 18) representa o diagrama de blocos de um espectrômetro de massas.

O processo de detecção por espectrometria de massas consiste na inserção da amostra em um sistema de entrada e, posteriormente, na ionização de suas moléculas pela fonte de ionização, sendo transformadas em íons em fase gasosa. Os métodos de ionização mais comuns são ionização por elétrons (EI, do inglês *Electron Ionization*), ionização química (CI, do inglês *Chemical Ionization*), ionização por eletrospray (ESI, do inglês *Electrospray Ionization*) e ionização por

dessorção (FAB, do inglês *Fast Atom Bombardment*). As análises apresentadas neste trabalho foram desenvolvidas utilizando-se uma fonte de ionização do tipo EI, na qual ocorre a quebra das ligações químicas pelo bombardeamento de um feixe de elétrons à 70 eV através de um filamento aquecido. A partir disso, ocorre a formação de cátions devido a colisão entre os elétrons e o fluxo de moléculas da entrada. Através de placas repelentes positivas, esses cátions são guiados para uma placa aceleradora de íons positivos (PAVIA *et al.*, 2015).

Figura 13: Diagrama de blocos de um espectrômetro de massas



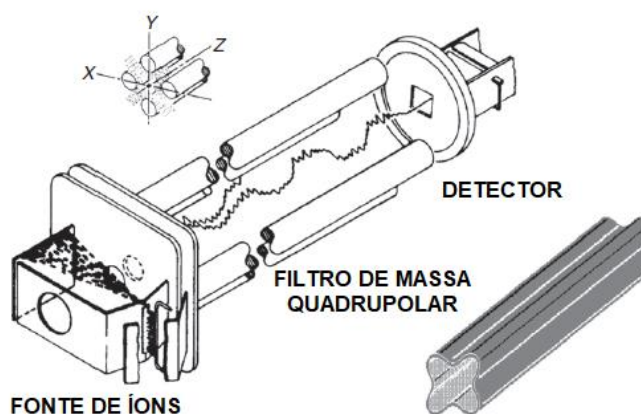
Fonte: adaptado de GROSS (2017)

Em seguida, haverá a seleção dos íons de acordo com os valores  $m/z$  pelo analisador do tipo quadrupolo. Conforme ilustrado na Figura 14 (p. 19), esse analisador consiste em quatro barras paralelas arranjadas em pares de potenciais elétricos opostos, que por sua vez geram um campo eletrostático oscilante. Os íons com razão  $m/z$  incorreta são direcionados às barras do quadrupolo, enquanto que os íons com razão  $m/z$  correta atravessam o analisador para chegar ao detector (PAVIA *et al.*, 2015).

Ao chegarem ao detector de íons, os fragmentos serão analisados e o sistema de dados fornecerá um gráfico contendo a intensidade do sinal gerado pelo íon *versus*  $m/z$  (SKOOG *et al.*, 2005).

Por fim, o computador apresentará os resultados obtidos por meio de um cromatograma, relacionando o sinal do detector com o tempo de retenção de cada substância. E, cada pico do cromatograma, estará vinculado a um espectro de massas gerado pelo detector correspondente.

Figura 14: Analisador do tipo quadrupolo



Fonte: adaptado de SPARKMAN; PENTON e KITSON (2011)

## 2.5 Química Verde

Nas últimas décadas, a deterioração do meio ambiente gerou a necessidade de buscar novas alternativas para a condução da preservação ambiental. Dessa maneira, a Química Verde emergiu no início dos anos 90, com o objetivo de aprimorar processos científicos e industriais, baseando-se em conceitos de segurança e sustentabilidade. Além disso, o emprego de tecnologias mais limpas permitiu com que as empresas mitigassem os efeitos associados às suas atividades (CASTRO; VERBEL, 2011; EPA, 2021).

De acordo com a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (U.S. - EPA), define-se Química Verde como:

A Química Verde é o projeto de produtos e processos químicos que reduzem ou eliminam o uso ou a geração de substâncias perigosas. A Química Verde aplica-se a todo o ciclo de vida de um produto químico, incluindo seu projeto, fabricação, uso e descarte final. A Química Verde também é conhecida como química sustentável (EPA, 2021).

Em 1998, Paul T. Anastas e John C. Warner introduziram os 12 princípios norteadores da Química Verde, são eles (ANASTAS; EGHBALI, 2010; LENARDÃO *et al.*, 2003):

1. Prevenção: é melhor e mais econômico prevenir a formação de resíduos, do que tratá-los posteriormente.
2. Economia atômica: as rotas sintéticas devem tentar incorporar o maior número de átomos possíveis dos reagentes no produto final.
3. Reações com substâncias de menor toxicidade: sempre que possível, deve-se optar por substâncias menos tóxicas para a saúde humana e para o meio ambiente.
4. Desenvolvimento de substâncias seguras: os produtos químicos projetados para preservar a eficácia da função, minimizando a toxicidade.
5. Diminuição do uso de solventes e auxiliares: o uso de substâncias auxiliares (solventes, agentes de separação, secantes, etc.) precisa, sempre que possível, tornar-se desnecessário e, quando utilizadas, estas substâncias devem ser inócuas.
6. Eficiência energética: sempre que possível, os métodos sintéticos devem envolver condições de temperatura e pressão normais, de modo a reduzir o impacto ambiental e econômico.
7. Uso de substâncias renováveis: o uso de matérias-primas renováveis em detrimento das fontes não renováveis deve ser escolhido, desde que seja economicamente viável.
8. Redução da formação de derivados: a derivatização, como a incorporação de grupos protetores/bloqueadores, por exemplo, deve ser minimizada ou, se possível, evitada, uma vez que requer reagentes adicionais ao processo e pode gerar desperdícios.
9. Catálise: em geral, as sínteses catalíticas, devido à elevada seletividade, são mais eficientes, limpas e econômicas, além de permitirem a redução da quantidade de reagentes.
10. Desenvolvimento de substâncias degradáveis: os produtos químicos produzidos não devem persistir no ambiente e, após o desempenho da sua função, devem fragmentar-se em produtos de degradação.

11. Análise em tempo real para a prevenção da poluição: o monitoramento e controle em tempo real dos processos físicos/químicos deverão ser viabilizados. A possibilidade de formação de substâncias tóxicas deverá ser detectada antes de sua geração.

12. Química segura para a prevenção de acidentes: a escolha das substâncias – bem como a forma de uso destas – deve ser realizada de modo a minimizar potenciais acidentes, como vazamentos, incêndios e explosões, por exemplo.

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

A seguir, serão apresentados as amostras, reagentes, solventes, materiais, equipamentos e a metodologia empregada para a obtenção da DMT com base nos princípios da Química Verde.

#### 3.1 Amostras

A amostra de *Mimosa tenuiflora* (Jurema-Preta) (Figura 15) utilizada neste trabalho foi fornecida pelo setor Técnico-Científico da Polícia Federal em Minas Gerais. As informações contidas no rótulo estão dispostas na Tabela 2.

Figura 15: Amostra de Jurema-Preta.



Fonte: acervo pessoal (2019).

**Tabela 2: Rótulo da amostra de Jurema-Preta**

Origem	Paraíba/Brasil
Peso líquido	400 g
Coleta	08/2012

Fonte: autoria própria.

### 3.2 Reagentes e solventes

Acetato de etila P.A. ( $C_4H_8O_2$ ) (Marca: Êxodo Científica; Teor: 99,5%), diclorometano P.A. ( $CH_2Cl_2$ ) (Marca: Neon Comercial; Teor: 99,5%), éter dietílico P.A. ( $C_4H_{10}O$ ) (Marca: Synth; Teor: 98,0%), hexano P.A. ( $C_6H_{14}$ ) (Marca: Neon Comercial; Teor: não informado), hidróxido de amônio P.A. ( $NH_4OH$ ) (Marca: Quimibras; Teor: 28-30%); sulfato de sódio anidro P.A. ( $Na_2SO_4$ ) (Marca: Neon Comercial; Teor: 99,0%); água destilada ( $H_2O$ ); soluções aquosas de ácido clorídrico  $0,01 \text{ mol L}^{-1}$  ( $HCl$ ) (Marca: Anidrol; Teor: 36,5%-38,0%) e ácido sulfúrico  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $1,5 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $2,5 \text{ mol L}^{-1}$  e  $5,0 \text{ mol L}^{-1}$  ( $H_2SO_4$ ) (Marca: Synth; Teor: 95-98%) e solução aquosa saturada de cloreto de sódio ( $NaCl$ ) (Marca: Anidrol; Teor: 99,0%) – preparadas no laboratório do CEFET-MG. Os reagentes e solventes não foram purificados previamente para uso experimental.

### 3.3 Materiais e equipamentos

- Balança semi-analítica (Marca: Bel Engineering; 220 V);
- Bomba a vácuo (Marca: Quimis Aparelhos Científicos Ltda; Modelo: 089 CAL; 110-220 V; 550 W);
- *Manifold* para SPE com cartucho *Florisil*<sup>®</sup> 500 mg/3 mL (Marca: Agilent Technologies);
- Tira universal de pH (Marca: KASVI; Faixa de pH: 0-14)
- Ultrassom (Marca: Quimis Aparelhos Científicos Ltda; Modelo: Q3350; 90-240 V; 70 W);
- Termômetro (Marca: Incoterm; Faixa de temperatura: 0-300°C);
- Cromatógrafo a Gás com detector seletivo de massas (GC-MS) (Marca: Agilent Technologies; Modelos: 7890A – GC system – e 5975C inert MSD with Triple-Axis Detector).

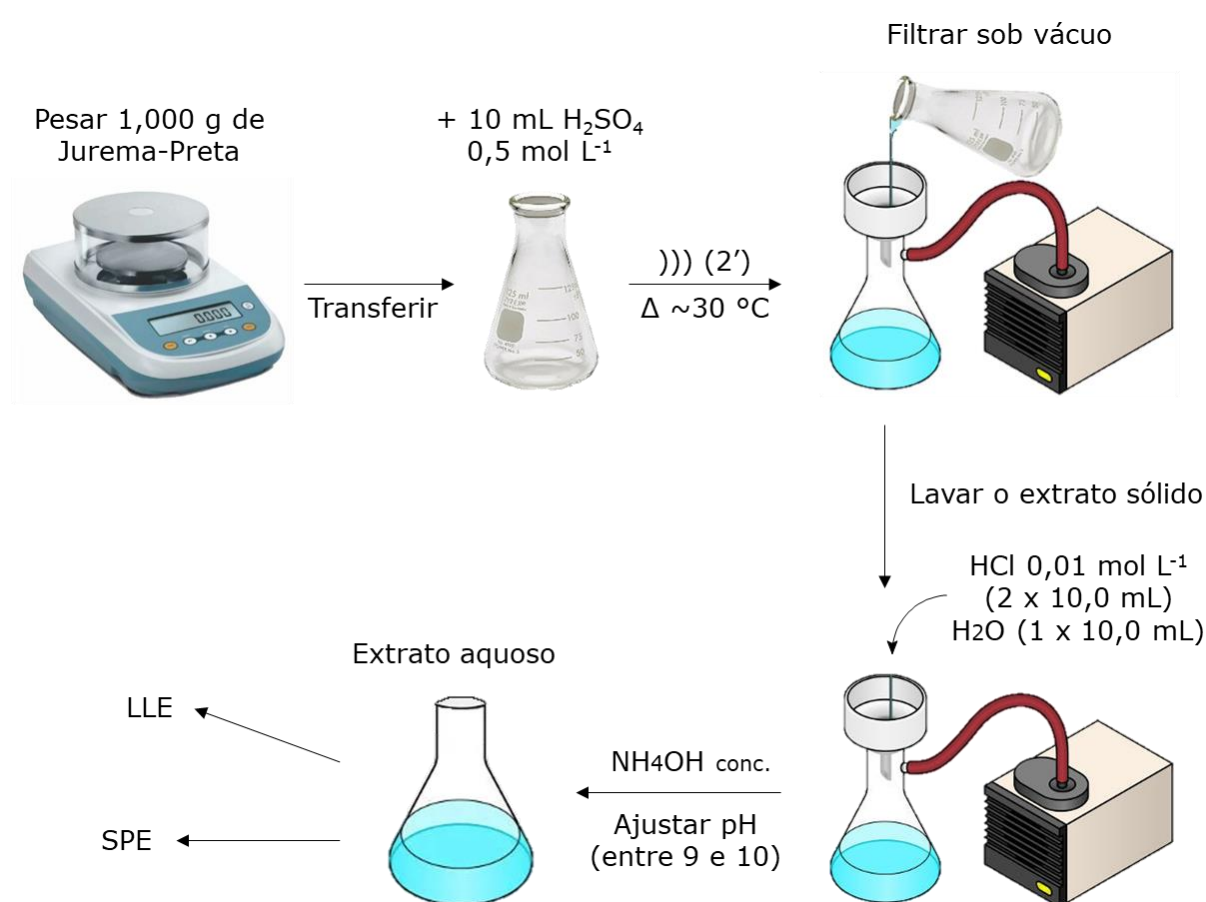
### 3.4 Metodologia

#### 3.4.1 Extração sólido-líquido

Mediu-se em uma balança semi-analítica 1,000 g da amostra pulverizada de Jurema-Preta com o auxílio de um vidro de relógio. Transferiu-se a amostra para um Erlenmeyer de 125 mL e adicionou-se 10,0 mL de uma solução aquosa de

ácido sulfúrico  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  (OKUMA; LUCAS; SANTOS, 2017). Promoveu-se aquecimento ( $\sim 30^\circ\text{C}$ ) por sonicação durante 2 minutos e depois realizou-se uma filtração sob vácuo. Lavou-se o extrato sólido com solução aquosa de ácido clorídrico  $0,01 \text{ mol L}^{-1}$  (dois volumes de  $10,0 \text{ mL}$ ) e água destilada ( $10,0 \text{ mL}$ ). Ao extrato aquoso proveniente da filtração, adicionou-se hidróxido de amônio concentrado e, com o auxílio de uma tira universal de pH, ajustou-se o pH entre 9 e 10. A Figura 16 representa o fluxograma da extração sólido-líquido.

Figura 16: Fluxograma da extração sólido-líquido



Fonte: autoria própria (2021).

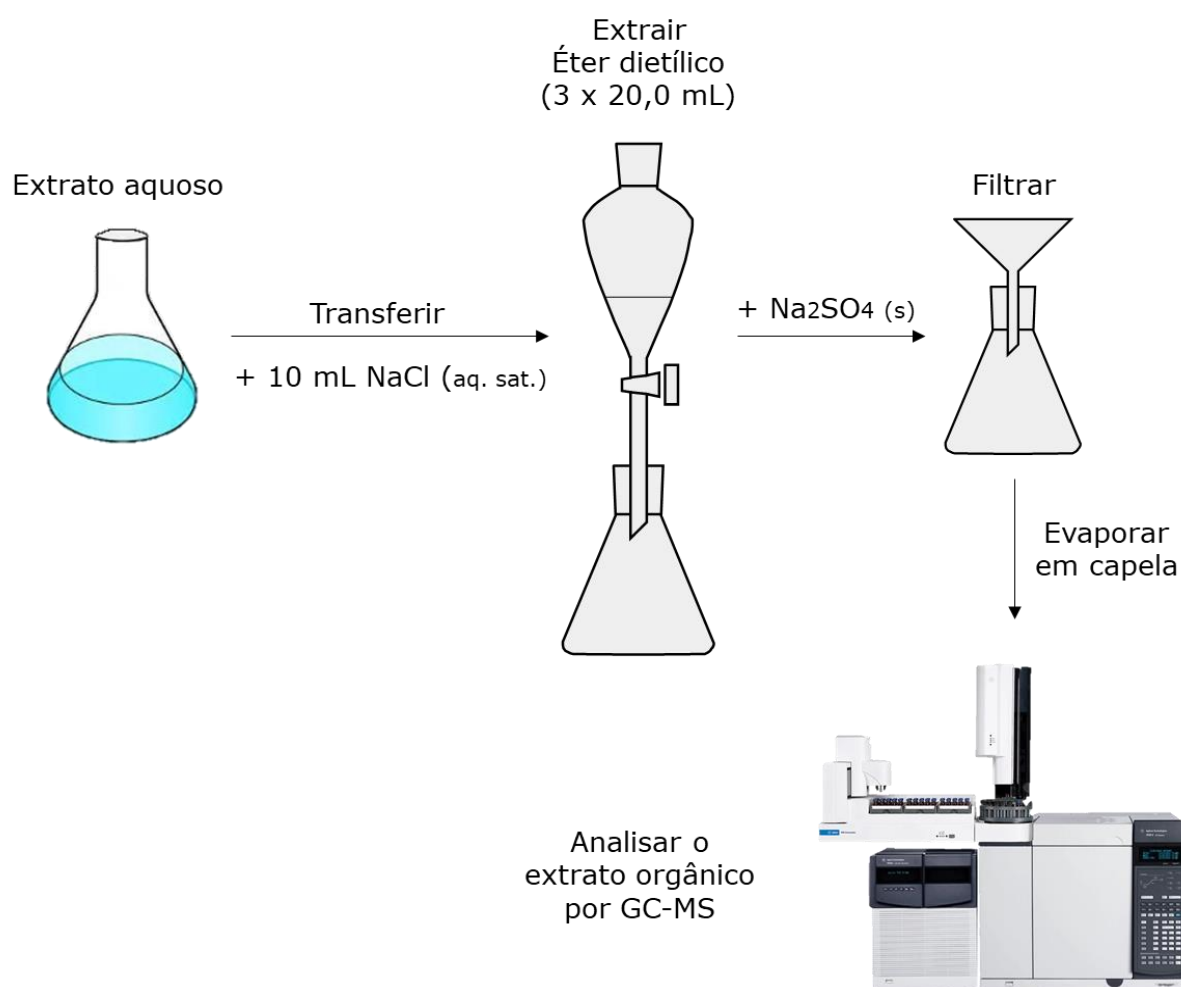
### 3.4.2 Extração líquido-líquido

Após a obtenção do extrato aquoso proveniente da extração sólido-líquido (tópico 3.4.1), realizou-se o *salting out* com a adição de  $10,0 \text{ mL}$  de solução aquosa saturada de cloreto de sódio e, em seguida, transferiu-se a mistura resultante para um funil de decantação. Realizou-se a extração líquido-líquido com a adição de



éter dietílico (três volumes de 20,0 mL), adicionou-se sulfato de sódio anidro à fase orgânica e, por fim, realizou-se uma filtração simples da mistura, deixando-se o filtrado em repouso para evaporação do solvente em capela de exaustão (OKUMA; LUCAS; SANTOS, 2017). Por fim, o extrato orgânico obtido foi analisado por GC-MS. A Figura 17 representa o fluxograma da extração líquido-líquido.

Figura 17: Fluxograma da extração líquido-líquido



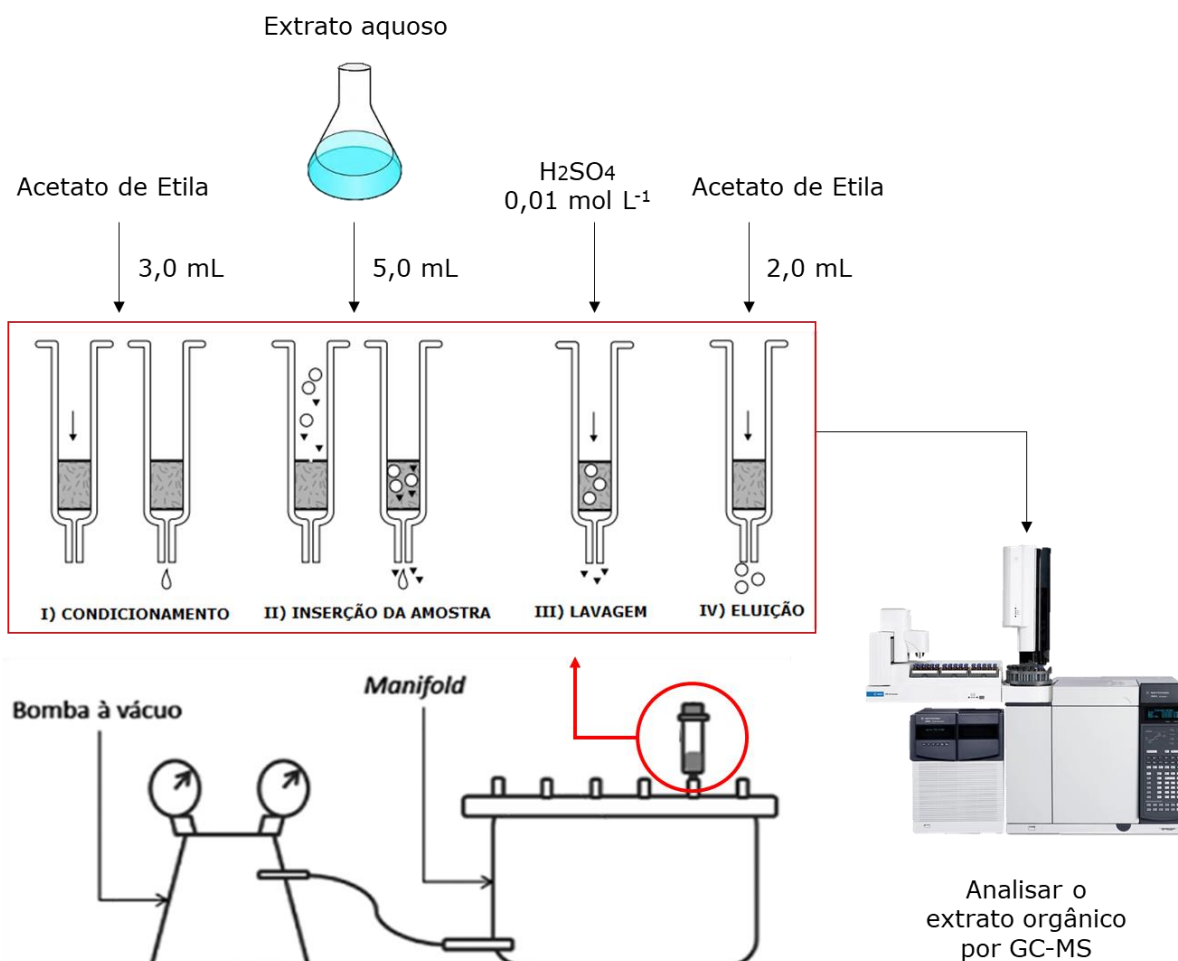
Fonte: autoria própria (2021).

### 3.4.3 Extração em fase sólida

Após a obtenção do extrato aquoso proveniente da extração sólido-líquido (tópico 3.4.1), prosseguiu-se à extração em fase sólida utilizando-se o cartucho *Florisil*<sup>®</sup>. A extração foi dividida em quatro etapas: I) condicionamento com 3,0 mL de acetato de etila; II) extração de 5,0 mL amostra; III) lavagem com ácido

sulfúrico diluído 0,01 mol L<sup>-1</sup> e IV) eluição com 2,0 mL de acetato de etila (JARDIM, 2010). Por fim, o extrato orgânico obtido foi analisado por GC-MS. A Figura 18 representa o fluxograma da extração em fase sólida.

Figura 18: Fluxograma da extração em fase sólida



Fonte: autoria própria (2021).

### 3.5 Análise cromatográfica

A análise cromatográfica foi realizada utilizando-se as seguintes condições experimentais: gás de arraste hélio e coluna cromatográfica HP-5MS (5% fenilmetilpolisiloxano, 30 m de comprimento, 0,250 mm de diâmetro interno e 0,25 µm de espessura do filme). As condições complementares de análise estão dispostas na Tabela 3 (p. 27).

**Tabela 3: Condições de análise utilizadas no GC**

Temperatura do injetor	250 °C
Volume de amostra injetado	1 µL
Modo <i>Split</i>	100:1
Pressão do gás de arraste	17,808 psi
Programa de temperatura do forno	140 °C (isoterma de 1 min); 10 °C min <sup>-1</sup> até 280 °C (isoterma de 5 min)

Fonte: autoria própria.

As condições de análise utilizadas na análise espectrométrica foram: A) Modo *Scan*; B) *Solvent delay*: 2,30 minutos; C) Tensão: 2.329 V; D) Parâmetros do *Scan*: *m/z* de 25 à 550 e E) Temperatura de trabalho: 150-240 °C.

### **3.6 Elucidação estrutural**

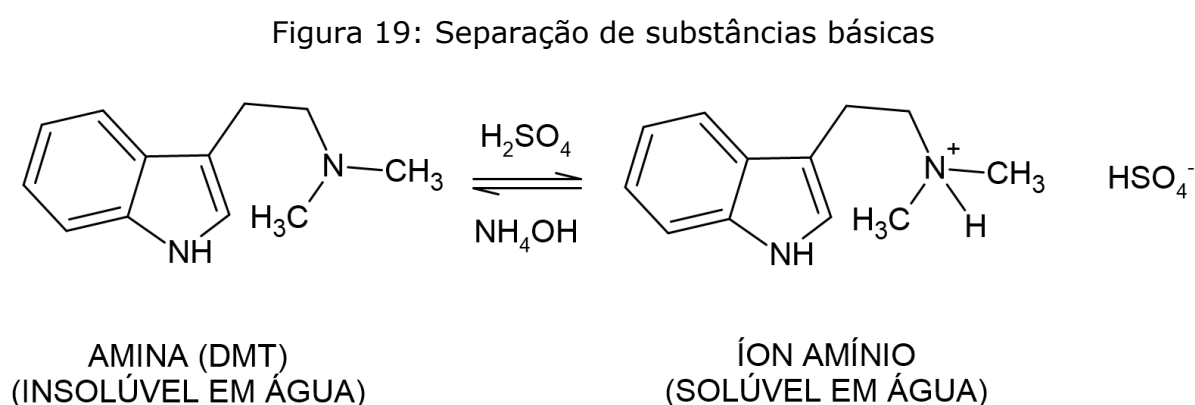
As estruturas químicas dos mecanismos de reação foram elaboradas utilizando-se o software *ACD/ChemSketch 2020.2.0*. A elucidação estrutural foi realizada mediante interpretação dos espectros de massas dos produtos analisados por GC-MS com o uso da biblioteca *NIST*, não havendo um padrão prévio de DMT como referência.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A seguir serão apresentados e discutidos os resultados obtidos para cada um dos tipos de extrações e o tipo de análise instrumental empregada para a identificação da DMT.

### 4.1 Extração sólido-líquido

A extração sólido-líquido é a etapa anterior às extrações líquido-líquido ou em fase sólida. Considerando-se que a DMT é uma amina pouco solúvel em água, a extração sólido-líquido foi realizada com a adição de uma solução de ácido sulfúrico diluído à amostra pulverizada de Jurema-Preta. Neste momento, ocorreu a formação de um sal solúvel em água (íon amônio) e insolúvel em solventes orgânicos pouco polares ou apolares. Em seguida, a fase aquosa foi tratada com hidróxido de amônio (houve uma mudança de coloração avermelhada para acinzentado), com o objetivo de regenerar a amina na forma livre e torná-la solúvel em líquidos de baixa polaridade, permitindo ser extraída com éter, por exemplo (GAUJAC, 2013; SOLOMONS; FRYHLE; SNYDER, 2018b). O equilíbrio químico envolvido no processo de separação da DMT está representado na Figura 19.



Fonte: adaptado de SOLOMONS, FRYHLE e SNYDER (2018b)

Ressalta-se que antes da escolha pelo ácido sulfúrico diluído, foram realizados testes variando-se as concentrações, sendo elas:  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $1,5 \text{ mol}$

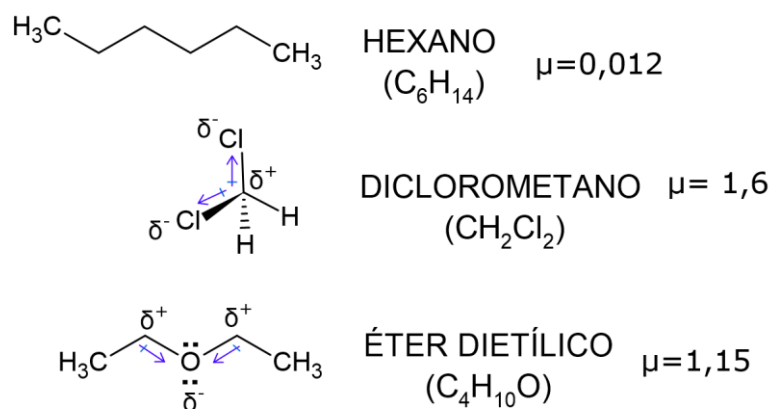
L<sup>-1</sup>, 2,5 mol L<sup>-1</sup> e 5,0 mol L<sup>-1</sup>. Dos quatro testes realizados, somente a menor concentração não degradou a molécula de DMT, uma vez que foi a única solução que confirmou a presença de DMT observado pelas análises GC-MS.

Para a continuação da metodologia com a LLE ou SPE, removeu-se o resíduo sólido de Jurema-Preta através de uma filtração sob vácuo em um curto período de tempo, contribuindo para a praticidade do procedimento.

## 4.2 Extração líquido-líquido

Os solventes empregados na extração da DMT foram selecionados de acordo com a polaridade. Como a DMT apresenta baixa polaridade, os solventes extratores utilizados foram o hexano, o diclorometano e o éter dietílico, sendo que somente o último apresentou resultados positivos para DMT observado pelas análises GC-MS. As estruturas químicas e os valores do momento dipolar ( $\mu$ ) (HUNT, 2014; WIKIPEDIA, 2021) dos solventes utilizados estão representados na Figura 20.

Figura 20: Estrutura química e valor do momento dipolar dos solventes orgânicos empregados na LLE



Fonte: ACD/ChemSketch 2020.2.0 (2021)

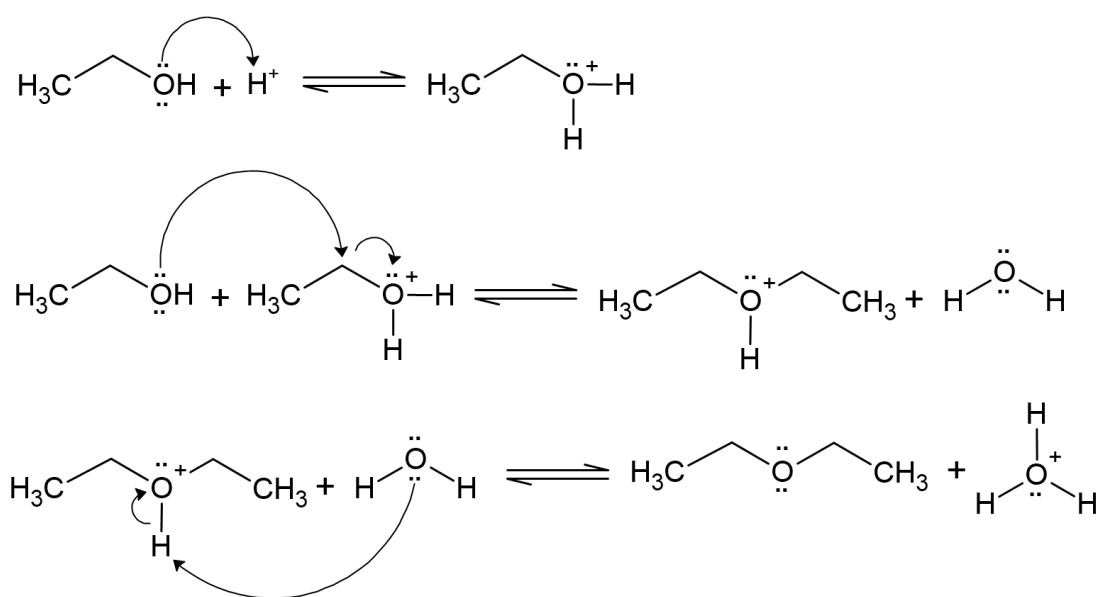
O momento dipolar do hexano ( $\mu=0,012$ ) (HUNT, 2014) apresenta um valor inferior quando comparado às moléculas de diclorometano ( $\mu=1,6$ ) (HUNT, 2014) e éter dietílico ( $\mu=1,15$ ) (WIKIPEDIA, 2021). Isso pode ser justificado devido a

ligação pouco polar entre carbono-hidrogênio presente na molécula, em decorrência da pequena diferença de eletronegatividade entre os átomos ligantes. Já as moléculas do diclorometano e éter dietílico possuem ligações covalentes polares entre carbono-cloro e carbono-oxigênio, respectivamente, apresentando valores maiores na diferença de eletronegatividade.

Além disso, a solubilidade das substâncias orgânicas também é influenciada por outros fatores, como a geometria molecular. Em determinadas moléculas, o momento dipolar resultante pode ser nulo e a molécula será apolar. Isso pode ser justificado devido a simetria, no qual as polaridades individuais das ligações se cancelam (MARTINS; LOPES; DE ANDRADE, 2013).

A escolha do éter dietílico (temperatura de ebulição = 34,6 °C) (LABSYNTH, 2017) como solvente extrator para a extração da DMT sob condições brandas atende aos princípios de Química Verde, uma vez que esse composto pode ser obtido por meio da desidratação intermolecular de álcoois (Figura 21) (SOLOMONS; FRYHLE; SNYDER, 2018a), promovendo uma reação com substâncias mais seguras, diminuição no uso de solventes e reagentes e a redução da formação de derivados (Princípios 3, 5 e 8 da Química Verde expostos no tópico 2.5, respectivamente).

Figura 21: Éter a partir da desidratação intermolecular de álcoois



Fonte: adaptado de SOLOMONS, FRYHLE e SNYDER (2018a)

A reação inicial é do tipo ácido-base, na qual o álcool recebe um próton do ácido, tornando-se um eletrófilo. Em seguida, outra molécula de álcool ataca o álcool protonado por meio de uma reação de substituição nucleofílica bimolecular ( $S_N2$ ), liberando a água como grupo de saída. Por fim, ocorre a transferência de um próton da molécula de éter protonada para a molécula de água, formando o éter e liberando o cátion hidrônio (SOLOMONS; FRYHLE; SNYDER, 2018a).

Uma vez que DMT encontrava-se dissolvida na fase aquosa e desejava-se extrair a mesma com um solvente orgânico, durante o processo de extração líquido-líquido foi adicionada uma solução aquosa de cloreto de sódio ao extrato aquoso, com o intuito de se obter uma solução aquosa saturada. Esse fenômeno é denominado *salting out*, em que ocorre a diminuição da solubilidade da DMT na água e a transferência da mesma para a fase orgânica, com maior eficiência e rendimento. A extração não é seletiva, ou seja, além da DMT também são extraídas outras substâncias que apresentem perfil químico similar.

Após a separação do extrato orgânico para análise em GC-MS, adicionou-se um agente secante, o sulfato de sódio anidro, para a remoção da água residual. É válido ressaltar que o agente secante deve possuir uma capacidade de secagem rápida e efetiva, não deve reagir quimicamente com nenhum composto da mistura e não deve dissolver-se na mistura (CORSO; LOPES, 2010). Em seguida, o extrato foi filtrado para remoção do sulfato de sódio anidro e posterior evaporação do solvente em capela. A amostra coletada apresentou um aspecto viscoso e coloração marrom escuro.

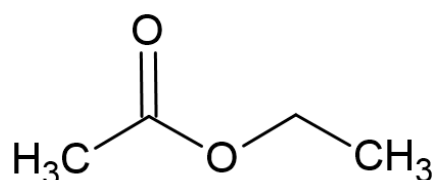
### **4.3 Extração em fase sólida**

Tendo em vista o guia para escolha da fase sólida apresentado na Figura 11 (p. 14) e considerando-se que a DMT é uma substância com baixa polaridade, optou-se por um cartucho com fase sólida polar, o *Florisil*® (composição química: metassilicato de magnésio –  $MgSiO_3$ ), e por um solvente de condicionamento do cartucho e eluição do analito um pouco menos polar, o acetato de etila, cuja estrutura química está representada na Figura 22 (p. 32).

Para a etapa de lavagem, optou-se por uma solução que removesse os interferentes retidos no cartucho, sem arrastar os analitos. Para tanto, essa solução deve conter um menor teor de solvente orgânico, menor concentração

salina ou encontrar-se em um pH ideal para eluição apenas dos interferentes (JARDIM, 2010). Escolheu-se então o ácido sulfúrico diluído, solvente esse proveniente da extração sólido-líquido e presente na própria amostra.

Figura 22: Estrutura química do acetato de etila



Fonte: *ACD/ChemSketch 2020.2.0* (2021)

O acetato de etila não pôde eluir os interferentes que não foram eliminados na lavagem, ficando retidos na fase estacionária *Florisil*®. Além disso, ressalta-se que deve ser inserida uma pequena quantidade do solvente para a eluição da DMT, com o intuito de se obter uma amostra com concentração ideal para análise por GC-MS. Ao contrário do que foi feito com os interferentes, na última etapa da extração deve-se aumentar o teor do solvente orgânico ou aumentar a concentração salina (JARDIM, 2010).

O procedimento da SPE foi realizado de forma miniaturizada, empregando-se uma pequena quantidade de solvente e extrato, seguindo princípios da Química Verde. Além disso, o processo eliminou a formação de emulsões, que são comuns na LLE. A amostra coletada foi imediatamente utilizada na análise por GC-MS, apresentando-se de forma líquida e incolor (característico do acetato de etila), por estar dissolvida no próprio eluente.

#### **4.4 Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrometria de Massas**

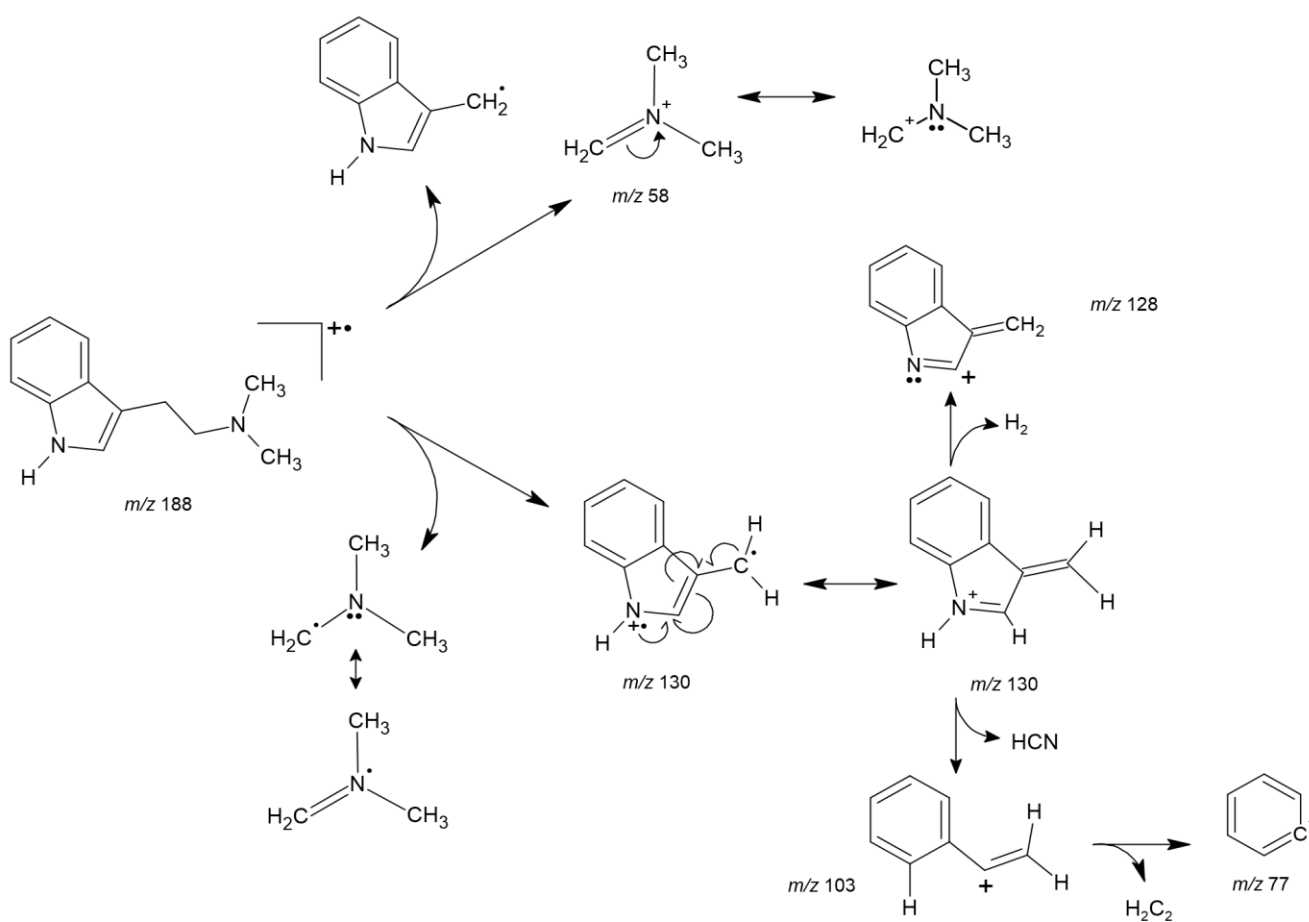
A análise por GC-MS é considerada uma técnica analítica verde, uma vez que é possível utilizar uma quantidade mínima de solventes e auxiliares, realizar análises em tempo real e também se trata de uma técnica segura, garantindo a segurança do operador (Princípios 5, 11 e 12 da Química Verde, respectivamente). Além disso, é uma técnica analítica hifenada, ou seja, fornece dois resultados



analíticos a partir de uma amostra, em um único procedimento, economizando tempo e reagentes, por exemplo.

Antes da realização das análises dos extratos orgânicos provenientes da extração líquido-líquido e da extração em fase sólida, propôs-se um caminho de fragmentação da DMT, conforme representado na Figura 23.

Figura 23: Proposta do caminho de fragmentação da DMT

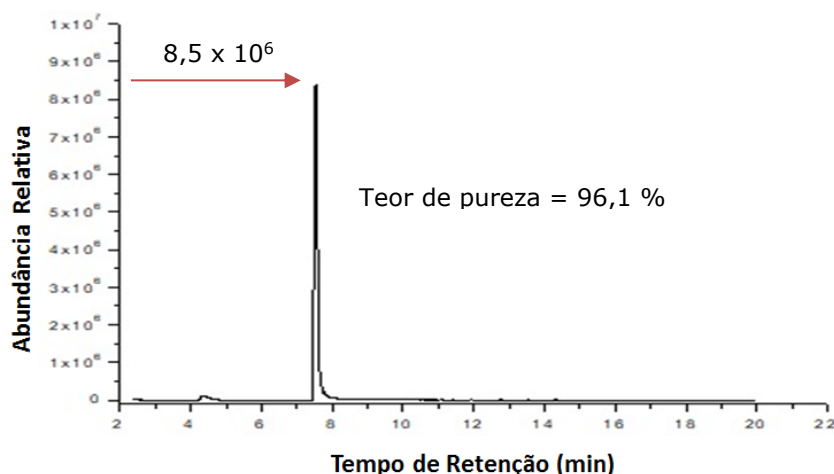


Fonte: adaptado de GAUJAC (2013)

Cromatogramas correspondem à representação gráfica da abundância relativa dos sinais *versus* o tempo de retenção (minutos) correspondente. A Figura 24 (p. 34) evidencia um cromatograma vinculado a uma amostra obtida por meio da extração líquido-líquido com éter dietílico, indicando a presença da DMT. O método analítico é considerado rápido e eficiente, pois o tempo de retenção é

próximo de 8 minutos, capaz de separar satisfatoriamente o sinal da DMT e com uma excelente abundância relativa. O método de extração, por sua vez, se mostrou satisfatório tendo em vista o alto grau de pureza (96,1%) da DMT quantificada por GC-MS.

Figura 24: GC do extrato orgânico (éter dietílico)

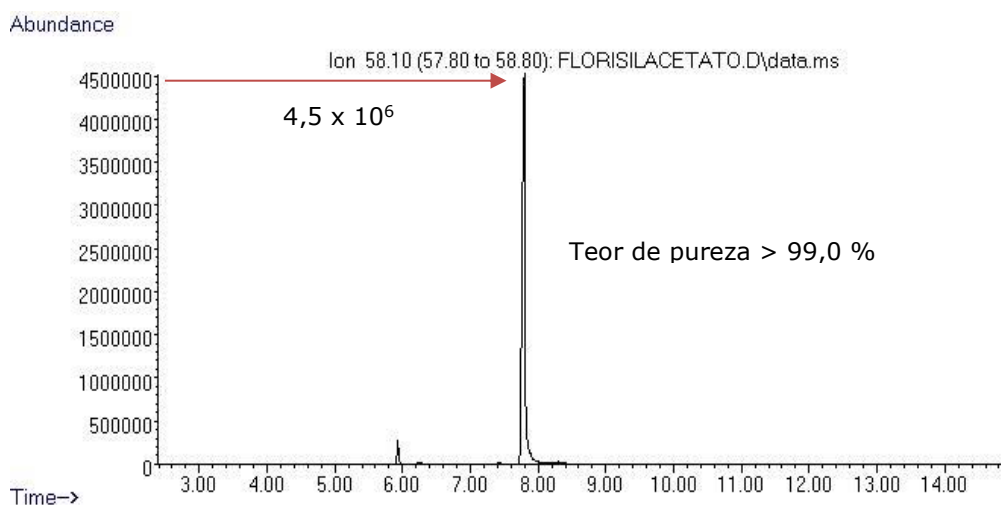


Fonte: autoria própria (2019)

Já a Figura 25 (p. 35) representa o cromatograma de uma amostra obtida via extração em fase sólida com o cartucho *Florisil*® e acetato de etila, diferindo-se do cromatograma da LLE no teor de pureza e na intensidade relativa, sendo superior a 99,0% quantificado por GC-MS e igual a  $4,5 \times 10^6$ , respectivamente. Ressalta-se que a SPE apresentou resultados melhores do que a LLE, sendo eles: procedimento mais rápido; teor de pureza superior e menor quantidade de solvente empregado para a extração (utilizou-se menos acetato de etila em comparação ao éter dietílico).

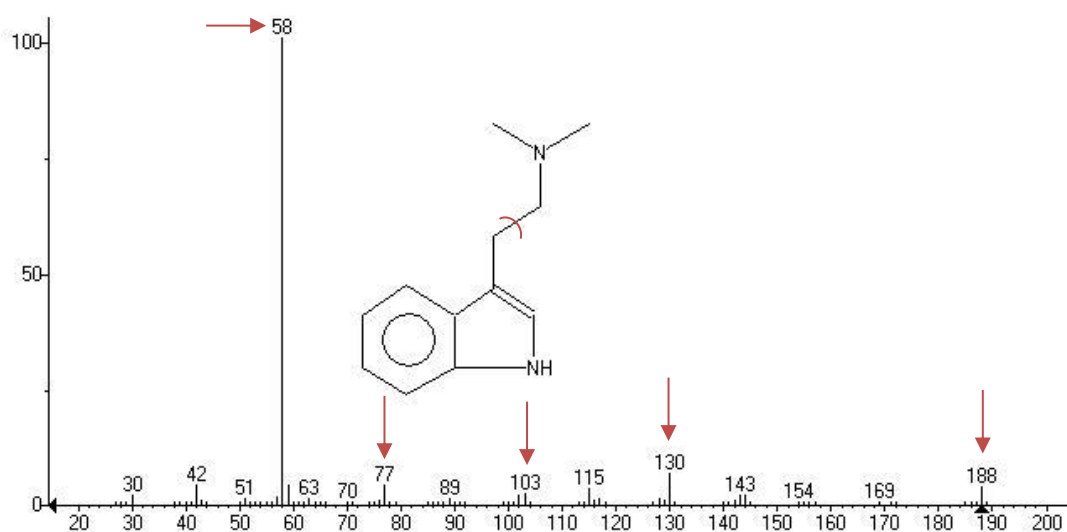
Após a proposta do caminho de fragmentação da Figura 23 (p. 33), pôde-se apresentar os possíveis picos de íon molecular e pico base esperados, com base em fatores como estabilidade e dados da Biblioteca *NIST*. Dessa forma, a Figura 26 (p. 35) apresenta o espectro de massas obtido após a análise das amostras adquiridas por meio das extrações e que correspondem aos cromatogramas dos extratos orgânicos.

Figura 25: GC do extrato orgânico (acetato de etila)



Fonte: autoria própria (2019)

Figura 26: Espectro de Massas (EI-MS) da DMT



Fonte: autoria própria (2019)

Observa-se que há uma equivalência com o que fora previsto e com o que se obteve experimentalmente. Nota-se a presença do íon molecular em  $m/z$  188, pico base em  $m/z$  58 e os demais fragmentos compatíveis com a estrutura da DMT, como os íons com razão  $m/z$  iguais à 77, 103 e 130, por exemplo.

No Apêndice A (p. 44) é possível observar a ionização da molécula de DMT e no Apêndice B (p. 45) observa-se a proposta de fragmentação correspondente ao pico base por meio de setas curvas.

## 5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

As metodologias alternativas propostas resultaram na extração e purificação da DMT com alto grau de pureza, quantificado por GC-MS e com tempo de retenção próximo de 8 minutos, permitindo o desenvolvimento de um método de obtenção da DMT à partir de fontes vegetais. Os procedimentos experimentais adotados para as extrações sólido-líquido (promovida por sonicação), líquido-líquido e em fase sólida foram simples, eficazes e sob condições brandas, atendendo também à diversos princípios da Química Verde, como o uso de solventes e técnicas analíticas verdes, que também contribuem para a segurança do operador e na geração de resíduos menos tóxicos.

Ressalta-se que a SPE apresentou vantagens consideráveis em relação à LLE, como a redução do uso de solventes e tempo, assim como resultados melhores. Outro ponto importante é que a LLE pode formar emulsões, situação essa que não ocorre durante a SPE. Em contrapartida, o cartucho utilizado na SPE apresenta preços elevados para aquisição no mercado e sua viabilidade deve ser mensurada como um todo.

Como perspectivas futuras para a continuação do trabalho, propõe-se a inclusão da etapa de cristalização do produto, utilizando-se uma quantidade mínima de solvente para dissolução da amostra e obtendo-se uma solução saturada de DMT que poderá servir como padrão analítico durante análises de materiais apreendidos pela Polícia Federal. Além disso, recomenda-se determinar o índice de *Kovats* para a verificação do grau de confiabilidade das análises e também avaliar a possibilidade do emprego de fases sólidas diferentes durante a SPE, como o *Amino*<sup>®</sup> e *Cyano*<sup>®</sup>, uma vez que esses apresentaram resultados promissores em testes preliminares, sendo impossibilitados de serem repetidos pela falta de acesso aos laboratórios da instituição.

## 6. REFERÊNCIAS

ACD/ChemSketch (Freeware). Versão 2020.2.0. [S.l.]: Advanced Chemistry Development, 1994-2021.

AMARAL, A. C. F. et al. An Analysis of Toxic Alkaloids of Forensic Interest via Gas Chromatography. In: WARREN, V. **Gas Chromatography: Analysis, Methods and Practices**. New York: Nova Science Publishers, 2017. p. 1-44.

ANASTAS, P.; EGHBALI, N. Green Chemistry: Principles and Practice. **Chemical Society Reviews**, v. 39, p. 301-312, 2010.

ANTUNES, H. F. Disputando categorizações e normatividades: uma comparação entre os processos de regulamentação da ayahuasca no Brasil e nos EUA. **29ª Reunião Brasileira de Antropologia (RBA)**, Natal, p. 1-12, 2014. Disponível em:

<[http://www.29rba.abant.org.br/resources/anais/1/1401716471\\_ARQUIVO\\_Artigo-HenriqueFernandesAntunes.pdf](http://www.29rba.abant.org.br/resources/anais/1/1401716471_ARQUIVO_Artigo-HenriqueFernandesAntunes.pdf)>. Acesso em: 29 jan. 2021.

AONE. SPE Vacuum Manifold, Solid Phase Extraction, 12 , 24 , 48 Port. **Indiamart**, 2021. Disponível em: <<https://www.indiamart.com/proddetail/spe-vacuum-manifold-solid-phase-extraction-12-24-48-port-17917732130.html>>. Acesso em: 04 fev. 2021.

BAKKE, I. A. **Potencial de acumulação de fitomassa e composição bromatológica da Jurema-Preta (Mimosa tenuiflora (Willd.) Poiret.) na região semi-árida da Paraíba**. Universidade Federal da Paraíba: Centro de Ciências Agrárias - Programa de Pós-Graduação em Agronomia. Areia, p. 104. 2005.

BARRIONUEVO, W. R.; LANÇAS, F. M. Extração em Fase Sólida (SPE) e Micro Extração em Fase sólida (SPME) de piretróides em água. **Química Nova**, v. 24, n. 2, p. 172-175, 2001.

CAMARGO, M. T. L. D. A. Contribuição ao estudo Etnofarmacobotânico da bebida ritual de religiões afrobrasileiras denominada "Vinho da Jurema" e seus aditivos psicoativos. **Revista Nures**, n. 26, p. 1-20, Janeiro-Abril 2014.

CARNEIRO, H. As plantas sagradas na história da América. **Varia História**, n. 32, p. 102-119, 2004.

- CASTRO, N. P. P.; VERBEL, J. T. O. Química Verde: Un Nuevo Reto. **Ciencia e Ingeniería Neogranadina**, Bogotá, v. 21, n. 2, p. 169-182, 2011.
- COLLINS, C. H.; BRAGA, G. L.; BONATO, P. S. **Introdução a Métodos Cromatográficos**. 7ª. ed. Campinas: Editora da UNICAMP, 1997.
- CORSO, D. L. S.; LOPES, E. C. D. S. **Química Orgânica Experimental I: Extração e Purificação da Cafeína**. UNESP. Araraquara. 2010.
- DE AMORIM, A. F. V. **Métodos Cromatográficos**. 1ª. ed. Fortaleza: Editora da Universidade Estadual do Ceará - EdUECE, 2019.
- DOS SANTOS NETO, A. J.; DE SIQUEIRA, M. E. P. B. Análise de praguicidas organofosforados em água por extração em fase sólida (SPE) utilizando discos C18 e cromatografia em fase gasosa: avaliação da contaminação do reservatório de Furnas (MG - Brasil). **Química Nova**, v. 28, n. 5, p. 747-750, 2005.
- DOS SANTOS, R. G. Ayahuasca: neuroquímica e farmacologia. **SMAD: Revista Eletrônica Saúde Mental Álcool e Drogas**, Ribeirão Preto, v. 3, n. 1, fev. 2007.
- DRUMOND, M. A. Jurema-Preta. **Agência Embrapa de Informação Tecnológica**, 2010. Disponível em: <[http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/bioma\\_caatinga/arvore/CONT000g798rt3o02wx5ok0wtedt3vnsuiaie.html](http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/bioma_caatinga/arvore/CONT000g798rt3o02wx5ok0wtedt3vnsuiaie.html)>. Acesso em: 26 mar. 2021.
- DUTTA, B. K. **Principles of Mass Transfer and Separation Process**. New Delhi: PHI Learning Private Limited, 2009.
- EPA. Basics of Green Chemistry. **United States Environmental Protection Agency**, 2021. Disponível em: <<https://www.epa.gov/greenchemistry/basics-green-chemistry#definition>>. Acesso em: 20 jan. 2021.
- FOTIOU, E.; GEARIN, A. K. Purging and the body in the therapeutic use of ayahuasca. **Social Science & Medicine**, v. 239, 2019.
- GAUJAC, A. **Estudos sobre o psicoativo N,N-dimetiltriptamina (DMT) em Mimosa tenuiflora (Willd.) Poiret e em bebidas consumidas em contexto religioso**. Universidade Federal da Bahia - Instituto de Química: Programa de Pós Graduação em Química. Salvador. 2013.
- GLENNON, R. A. Classical Hallucinogens: An Introductory Overview. **NIDA Research Monograph**, v. 146, p. 4-32, 2006.
- GROSS, J. H. **Mass Spectrometry: A Textbook**. 3ª. ed. [S.l.]: Springer, 2017.
- HARRIS, D. C. **Análise Química Quantitativa**. 8ª. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2012.

HENNION, M. C. Solid-phase extraction: method development, sorbents, and coupling with liquid chromatography. **Journal of Chromatography A**, v. 856, p. 3-54, 1999.

HUNT, K. Momento Dipolar: Deducción de Estructuras Moleculares. **Slide Serve**, 2014. Disponível em: <<https://www.slideserve.com/kenyon-hunt/momento-dipolar-deduci-n-de-estructuras-moleculares>>. Acesso em: 04 mar. 2021.

JARDIM, I. C. S. F. Extração em Fase Sólida: Fundamentos Teóricos e Novas Estratégias para Preparação de Fases Sólidas. **Scientia Chromatographica**, Campinas, v. 2, n. 1, p. 13-25, 2010.

LABSYNTH. Ficha de Informação de Segurança de Produtos Químicos (FISPQ) - Éter Dietílico. **Labsynth**, 2017. Disponível em: <<http://downloads.labsynth.com.br/fispq/rv2012/FISPQ-%20Eter%20Etilico.pdf>>. Acesso em: 22 fev. 2021.

LANÇAS, F. M. **Extração em Fase Sólida (SPE)**. São Carlos: Rima, 2004.

LENARDÃO, E. J. et al. "Green Chemistry" - Os 12 princípios da química verde e sua inserção nas atividades de ensino e pesquisa. **Química Nova**, São Paulo, v. 26, n. 1, p. 123-129, 2003.

LINGEMAN, H.; HOEKSTRA-OUSSOREN, S. J. F. Particle-loaded membranes for sample concentration and/or clean-up in bioanalysis. **Journal of Chromatography B**, v. 689, p. 221-237, 1997.

LOSONCZY, A. -M.; MESTURINI, S. Por que a ayahuasca? Da internacionalização de uma prática ritual ameríndia. **Anuário Antropológico**, v. 36, n. 1, p. 9-30, 2018.

LUNA, L. E. **Vegetalismo - Shamanism Among the Mestizo Population of the Peruvian Amazon**. Estocolmo: Almqvist & Wiksell International, 1986.

MANUAL DA QUÍMICA. Filtração. **Manual da Química**, 2021. Disponível em: <<https://www.manualdaquimica.com/quimica-geral/filtracao.htm>>. Acesso em: 05 fev. 2021.

MARTINS, C. R.; LOPES, W. A.; DE ANDRADE, J. B. Solubilidade das Substâncias Orgânicas. **Química Nova**, v. 36, n. 8, p. 1248-1255, 2013.

MCKENNA, D. J. Clinical investigations of the therapeutic potential of ayahuasca: rationale and regulatory challenges. **Pharmacology & Therapeutics**, v. 102, p. 111-129, 2004.



MCNAIR, H. M.; MILLER, J. M.; SNOW, N. H. **Basic gas chromatography**. 3ª. ed. Hoboken: Wiley, 2019.

MERCANTE, M. S. Barquinha: Religião ayahuasqueira, afro-brasileira ou afro-amazônica? **Plura, Revista de Estudos de Religião**, v. 6, n. 2, p. 100-115, 2015.

NIST. N,N-Dimethyltryptamine. **NIST**, 2021. Disponível em: <<https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C61507&Units=SI>>. Acesso em: 25 fev. 2021.

OKUMA, A. A.; LUCAS, E. M. F.; SANTOS, M. S. D. Apostila de Laboratório de Química Orgânica. **Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais (CEFET-MG)**, Belo Horizonte, p. 22-24, 2017.

OLIVEIRA, I. L. Breve histórico da ressignificação da Ayahuasca na religião Santo Daime. **Revista Internacional Interdisciplinar Interthesis**, Florianópolis, v. 7, n. 2, p. 316-342, 2010.

PAVIA, D. L. et al. **A small scale approach to organic laboratory techniques**. [S.l.]: Brooks/Cole, Cengage Learning, v. 3ª, 2011.

PAVIA, D. L. et al. **Introdução à Espectroscopia**. 2ª. ed. São Paulo: Cengage Learning, 2015.

PEDROSO, M. P. Detecção em cromatografia gasosa rápida e cromatografia gasosa bidimensional abrangente. **Scientia Chromatographica**, São Carlos, v. 3, n. 2, p. 145-154, 2011.

PINTO, M. M. M. **Manual de trabalhos laboratoriais de química orgânica e farmacêutica**. 1ª. ed. [S.l.]: Lidel, 2011.

PIRES, A. P. S.; OLIVEIRA, C. D. R.; YONAMINE, M. Ayahuasca: uma revisão dos aspectos farmacológicos e toxicológicos. **Revista de Ciências Farmacêuticas Básica e Aplicada**, v. 31, n. 1, p. 15-23, 2010.

PUBCHEM. N,N - Dimethyltryptamine. **PubChem**, 2021. Disponível em: <<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/6089#section=Color-Form>>. Acesso em: 06 mar. 2021.

QUEIROZ, S. C. N.; COLLINS, C. H.; JARDIM, I. C. S. F. Métodos de extração e/ou concentração de compostos encontrados em fluidos biológicos para posterior determinação cromatográfica. **Química Nova**, São Paulo, v. 24, n. 1, p. 68-76, 2001.

REHEN, L. K. F. Música e Ayahuasca em duas religiões brasileiras. **Religião e Sociedade**, Rio de Janeiro, v. 33, n. 1, p. 195-203, 2013.

RODRIGUES, R. R. V.; AMADOR, M. B. M. Estudo das utilizações da Jurema-Preta (*Mimosa tenuiflora*) no espaço agrário de São João - PE na perspectiva sistêmica. **Revista Diálogos**, v. 11, p. 127-144, Abril - Maio 2014.

SANTIAGO, I. M. F. L. A Jurema Sagrada da Paraíba. **Qualitas**, Campina Grande, v. 7, n. 1, p. 1-14, 2008.

SCHULTES, R. E.; HOFMANN, A.; RÄTSCH, C. **Plants of The Gods: their Sacred, Healing, and Hallucinogenic Powers**. 2ª. ed. Rochester: Healing Arts Press, 1992.

SHARP, J. T.; GOSNEY, I.; ROWLEY, A. G. **Practical Organic Chemistry: a student handbook of techniques**. 1ª. ed. London: Chapman and Hall, 1989.

SIGMA ALDRICH. 3-Cyanopropyltriethoxysilane. **Sigma Aldrich**, 2021a. Disponível em: <[https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/374156?lang=pt&region=BR&cm\\_sp=Insite-\\_-caSrpResults\\_srpRecs\\_srpModel\\_cyanopropyl-\\_-srpRecs3-1](https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/374156?lang=pt&region=BR&cm_sp=Insite-_-caSrpResults_srpRecs_srpModel_cyanopropyl-_-srpRecs3-1)>. Acesso em: 26 mar. 2021.

SIGMA ALDRICH. Florisil® Adsorbent for Chromatography. **Sigma Aldrich**, 2021b. Disponível em: <[https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sial/46385?lang=pt&region=BR&cm\\_sp=Insite-\\_-caSrpResults\\_srpRecs\\_srpModel\\_florisil-\\_-srpRecs3-1](https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sial/46385?lang=pt&region=BR&cm_sp=Insite-_-caSrpResults_srpRecs_srpModel_florisil-_-srpRecs3-1)>. Acesso em: 26 mar. 2021.

SKOOG, D. A. et al. **Fundamentos de Química Analítica**. 8ª. ed. São Paulo: Cengage Learning, 2005.

SOLOMONS, T. W. G.; FRYHLE, C. B.; SNYDER, S. A. **Química Orgânica**. 12ª. ed. Rio de Janeiro: LTC, v. 1, 2018a.

SOLOMONS, T. W. G.; FRYHLE, C. B.; SNYDER, S. A. **Química Orgânica**. 12ª. ed. Rio de Janeiro: LTC, v. 2, 2018b.

SPARKMAN, O. D.; PENTON, Z. E.; KITSON, F. G. **Gas chromatography and mass spectrometry: a practical guide**. 2ª. ed. [S.l.]: Academic Press, 2011.

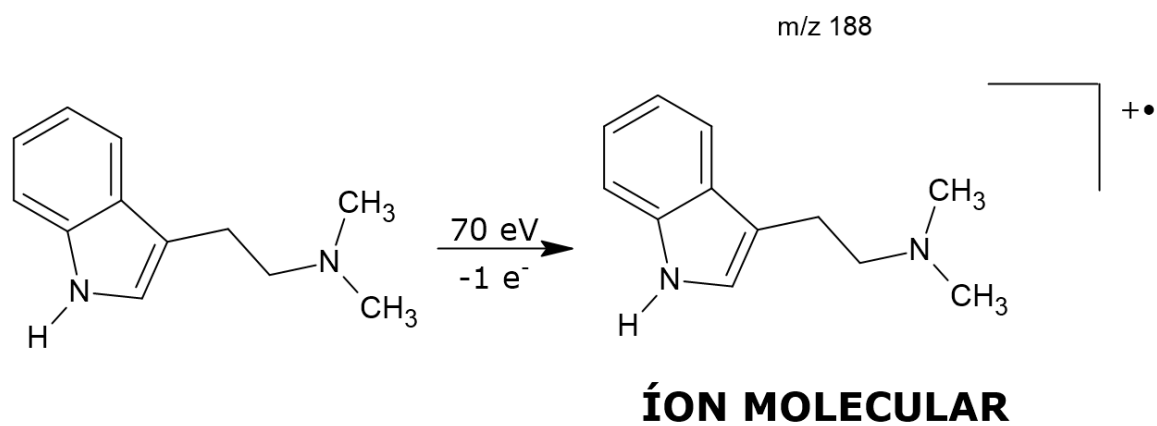
STRASSMAN, R. **DMT: The Spirit Molecule - A Doctor's Revolutionary Research into the Biology of Near-Death & Mystical Experiences**. Rochester: Park Street Pres, 2001.

TAVARES, L. S. **Investigação de alcaloides  $\beta$ -carbolinas, Triptaminas presentes na Ayahuasca (Santo Daime) em amostras de suor.** Universidade de São Paulo - Faculdade de Ciências Farmacêuticas de Ribeirão Preto. Ribeirão Preto. 2014.

UDV. Quem somos. **Centro Espírita Beficente União do Vegetal**, 2021. Disponível em: <<https://udv.org.br/a-uniao-do-vegetal/>>. Acesso em: 06 fev. 2021.

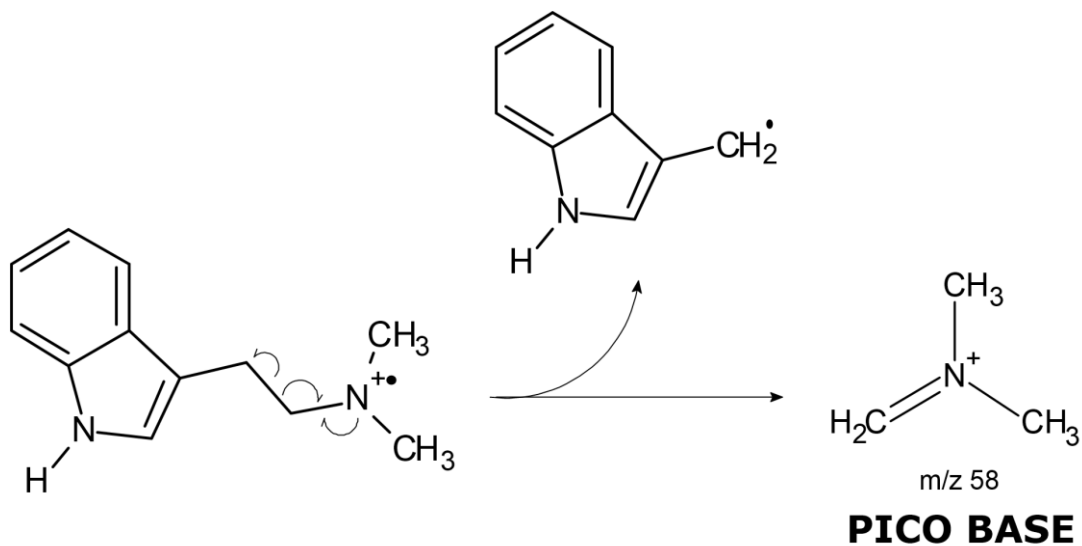
WIKIPEDIA. Éter Etílico. **Wikipedia**, 2021. Disponível em: <[https://pt.wikipedia.org/wiki/%C3%89ter\\_et%C3%ADlico](https://pt.wikipedia.org/wiki/%C3%89ter_et%C3%ADlico)>. Acesso em: 04 mar. 2021.

## APÊNDICE A – IONIZAÇÃO DA MOLÉCULA DE DMT



Fonte: adaptado de GAUJAC (2013), PAVIA *et al.* (2011) e PAVIA *et al.* (2015)

## APÊNDICE B - PROPOSTA DE FRAGMENTAÇÃO CORRESPONDENTE AO PICO BASE



Fonte: adaptado de GAUJAC (2013), PAVIA *et al.* (2011) e PAVIA *et al.* (2015)