

Síntese de Compostos Organofosforados com Potencial Ação Fungicida na Cultura de Mamão (*CARICA PAPAYA L.*)

*Henriqueta Talita Guimarães Barboza¹
Antonio Gomes Soares²
João Batista Neves da Costa³*

Introdução

Há muito tempo os produtos químicos são utilizados no controle de pragas da agricultura com a intenção de aumentar a produtividade agrícola. No início, utilizava-se apenas um pequeno número de compostos inorgânicos, principalmente aqueles cujas formulações envolviam os elementos químicos cobre e arsênio (VEIGA et al., 2006). Suas funções básicas na agricultura incluem a elevação da produção com aumento da produtividade, a melhoria da qualidade dos produtos e a redução do trabalho (COUTINHO et al., 2005).

O aumento de rendimento das culturas teve como consequência êxitos comerciais imediatos nos Estados Unidos da América e na Europa. Sempre que se manifestava uma escassez de mão-de-obra ou a mesma era muito dispendiosa, o uso de herbicidas poupava o trabalho fatigante de controle das ervas daninhas (infestantes), o que se traduzia em ganho de tempo para o agricultor. A partir de então os pesticidas têm sido vastamente aceitos como

essenciais na produção de alimentos para uma população global em expansão (BOLAND et al., 2005).

Só mais tarde, quando a comunidade científica passou a conhecer melhor os mecanismos de atuação dos agrotóxicos organoclorados no meio ambiente e seus efeitos à saúde humana, foi que sua utilização começou a ser substituída por agrotóxicos não inibidores da acetilcolinesterase. Os compostos organoclorados são caracterizados pela persistência no meio ambiente e pela tendência de acumulação na cadeia trófica (EL NEMR; ABD-ALLAH, 2004).

Com essa evolução científica, os agrotóxicos organoclorados, que até então cumpriam um papel fundamental no controle de pragas, foram gradativamente substituídos por compostos organofosforados e carbamatos (VEIGA et al., 2006). Ao contrário dos organoclorados, os organofosforados apresentam a vantagem de serem mais biodegradáveis e terem menor tempo de residência no meio ambiente.

¹ *Química Industrial, M.Sc. em Síntese Orgânica, analista da Embrapa Agroindústria de Alimentos, Rio de Janeiro, RJ, htalita@ctaa.embrapa.br*

² *Engenheiro Químico, D.Sc. em Ciência de Alimentos, pesquisador da Embrapa Agroindústria de Alimentos, Rio de Janeiro, RJ, agomes@ctaa.embrapa.br*

³ *Químico Industrial, D.Sc. em Síntese Orgânica, professor da Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, dacosta@ufrj.br*

Há mais de 100 anos, os organofosforados e as hidrazonas vêm sendo sintetizados com uma ampla gama de compostos com diferentes substituintes. Apesar de quimicamente distintos, os organofosforados e as hidrazonas possuem um amplo e semelhante espectro de aplicações. Esta afirmativa pode ser atribuída ao fato de ambos serem utilizados em áreas variadas, compreendendo desde o ramo agrícola, como pesticidas, passando pelo setor industrial, como, por exemplo, antioxidantes, até a aplicação na medicina. Na área medicinal, tanto os compostos organofosforados quanto as hidrazonas têm sido destaque nas últimas décadas, apresentando ação contra as mais variadas patologias. Como exemplo, pode-se citar os bisfosfonatos, que têm sido utilizados com sucesso no tratamento de doenças ósseas (FERNANDES; LEITE; LANÇAS, 2005), assim como alguns fosforamídeos e fosfatos, que têm apresentado ação eficaz como antirretrovirais (VENKATACHALAM et al., 2005).

Já as hidrazonas têm sido relatadas como substâncias com potencial atividade analgésica, antimicrobiana, antitumoral, dentre outras (BARREIRO et al., 2002).

O mamoeiro (*Carica papaya L.*) é uma das fruteiras mais comuns em quase todos os países da América tropical, amplamente conhecido no Oriente já no início do século XVII, sendo, agora, largamente cultivado na Índia, Sri Lanka, Arquipélago Malaio e em muitos países da América do Sul, América Central e Antilhas, bem como na África tropical, Havaí e Austrália (SILVA et al., 2007).

Responsável por 47,5% da produção mundial de mamão, o Brasil se destaca entre os três maiores exportadores deste fruto, com 3,3 milhões de toneladas/ano. Os países que ocupam os primeiros lugares são Nigéria e Índia, respectivamente (TATAGIBA et al., 2007).

Embora o Brasil seja o 3.º maior produtor mundial, exporta menos de 1% de sua produção, que corresponde a 11% do comércio internacional de mamão, em 1999. Um dos principais fatores limitantes à exportação de mamão são as doenças pós-colheita, principalmente a antracnose, causada por *Colletotrichum gloeosporioides* e a podridão peduncular, causada por diversos fungos, principalmente por *C. gloeosporioides* e *Phoma caricae-papayae* (Tar) Punith. (*Ascochyta caricae* Pat.).

O mamoeiro pode ser afetado por diversas doenças, que constituem o principal fator limitante da cultura, exigindo medidas adequadas de controle, sem as quais

podem ocorrer grandes danos durante a produção e a comercialização. Os níveis de incidência e severidade são usualmente tão altos que o controle das doenças é imprescindível para se obter produções rentáveis e aceitáveis pelo mercado. Em frutos de mamão, os fitopatógenos causam consideráveis perdas pós-colheita, podendo atingir 75% na fase de comercialização do mamão, estando associadas a efeitos físicos ou danos mecânicos, a causas de origem fisiológica e bioquímica e a ação de agentes microbianos (DANTAS et al., 2003).

O objetivo do presente trabalho foi obter novos compostos a base de fosforilhidrazonas, que possam substituir os fungicidas comerciais utilizados para controle de podridões e doenças pós-colheita, em mamão.

Este trabalho é parte integrante de projeto de pesquisa que visa desenvolver compostos que possam substituir os fungicidas organoclorados aplicados à cultura do mamão. A contaminação dos alimentos é alarmante; produtos como carne, leite, cereais, frutas e hortaliças não são monitorados sistematicamente para detecção de resíduos tóxicos. Há alguns estudos isolados, como o realizado pelo Instituto Biológico de São Paulo, entre 1997 e 1998, que apontam que 27% das frutas comercializadas estão contaminadas por agrotóxicos e, dessas, 20% com resíduos proibidos. Nas hortaliças, a contaminação ainda foi mais elevada, 44% das amostras apresentaram resíduos tóxicos (GORENSTEIN, 2000).

Material e Métodos

Todos os solventes utilizados nas reações e nos métodos de purificação foram previamente destilados. Os pontos de fusão, não corrigidos, foram determinados em aparelho Buchi 510.

A técnica de cromatografia em camada fina foi realizada utilizando-se placas de alumínio Kiessel Gel 60 F 254, com 0,2 mm de espessura, sendo reveladas em lâmpada ultravioleta com comprimento de onda de 254 nm.

Na técnica de cromatografia em coluna aberta utilizou-se como adsorvente gel sílica 60, Merck, com partículas de 35-70 mesh. A remoção dos solventes foi feita em evaporador rotatório Fisatom modelo 820.

Os equipamentos utilizados para a caracterização dos compostos foram:

✓ Cromatógrafo de fase gasosa acoplado a espectrômetro de massas, modelo Saturn 2000-

Varian. As condições de análise foram: coluna VF-5ms (30 x 0,25 x 0,25mm); temperatura 150-180°C/1' - 10°C/min - 290°C/10'; injetor 270°C; EM trap 220°C, manifold 60°C trxline 250°C ionização EI (70eV);

✓ Espectrômetro de ressonância magnética nuclear de ^1H (400MHz), ^{13}C (50MHz) e ^{31}P (162MHz) Bruker modelo AC-200 e Avance. Os espectros foram obtidos utilizando-se tetrametilsilano (TMS) ou o próprio solvente como referência para os núcleos de ^1H e ^{13}C . Para o núcleo de ^{31}P , foi utilizado o ácido fosfórico 85% como referência externa. Os solventes deuterados são especificados em cada caso, sendo os deslocamentos químicos medidos em ppm e as constantes de acoplamento em Hertz (Hz).

Síntese dos fosfonatos de dialquila

A síntese dos fosfonatos de dialquila foi realizada segundo Kosolapoff e Maier (1973). Em um balão bitubulado de 200 mL, equipado com um funil de adição contínua, condensador de refluxo e munido de um borbulhador, capaz de impedir a entrada de umidade e ao mesmo tempo permitir a saída do ácido clorídrico (HCl) liberado na reação, adicionou-se o álcool correspondente. Em seguida, através de funil de adição, gotejou-se cuidadosamente o tricloreto de fósforo (PCl_3) recém destilado, sob agitação magnética, mantendo-se a mistura reacional a uma temperatura em torno de 0 °C. Quando cerca da metade do PCl_3 tinha sido adicionado, observou-se forte desprendimento de HCl.

Ao término da adição, submeteu-se o conteúdo do balão a um aquecimento (50 °C) por aproximadamente 1 hora. Finalmente, colocou-se a mistura reacional sob vácuo a fim de que fosse retirado todo o HCl residual.

O manuseio do PCl_3 deve ser extremamente cuidadoso, pois o mesmo é instável por ser facilmente hidrolisado, através de uma reação altamente exotérmica. Isto é devido ao poder eletrofílico do átomo de fósforo, que está ligado a três átomos de cloro (COTTON, 1988).

Síntese das dialquilfosforilidrazinas

A síntese das dialquilfosforilidrazinas foi realizada de acordo com Ji et al. (1988). Em um balão bitubulado de 100 mL, munido de condensador de refluxo e funil de adição contínua, adiciona-se quantidades estequiométricamente calculadas de hidrazina e hidróxido de sódio dissolvida em volumes iguais de água destilada e álcool etílico.

No funil de adição é colocado o respectivo fosfonato

de dialquila e tetracloreto de carbono com excesso de 40%. Com o balão imerso em banho de gelo e sob agitação magnética, começa-se a adição, gota a gota, do conteúdo do funil. Ao funil da adição, deixa-se a mistura reacional sob agitação até que o banho atinja a temperatura ambiente e em seguida por mais 1 hora a 50 °C.

Ao término da reação, adiciona-se ao balão cloreto de metileno (CH_2Cl_2) e igual volume de água destilada. Transfere-se todo o conteúdo do balão para um funil de separação de tamanho adequado. A fase orgânica é então separada da fase aquosa. Este procedimento de extração é repetido por mais duas vezes. Finalmente, adiciona-se à fase orgânica sulfato de magnésio (MgSO_4) anidro, agita-se por alguns segundos, filtrando-se em seguida e evaporando-se o solvente através de um rotavapor.

Síntese das dialquilfosforilidrazonas

Em um balão monotubulado de 50 mL adiciona-se a fosforilidrazina solubilizada em 3 mL de EtOH, o aldeído correspondente previamente dissolvido em 3 mL de EtOH seguidos de duas 2 gotas de HCl 37%. Mantém-se a mistura reacional sob agitação a temperatura ambiente. Terminado o tempo de reação, o meio reacional é vertido em água destilada gelada e deixada em banho de gelo por meia hora, depois filtrado a vácuo e seco ao ar.

Cálculo do rendimento

O rendimento de cada reação foi realizado através da estequiometria da reação. Através desta podemos calcular quanto de produto seria obtido através da reação. O rendimento então é calculado em relação a esta quantidade considerada como 100%. Desta forma, teremos:

$$\text{Rendimento (\%)} = (m_p \times 100) \times m_c^{-1}$$

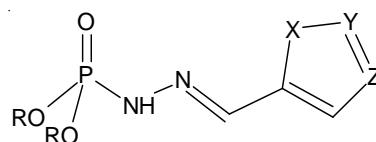
onde:

m_p - massa obtida do produto sintetizado.

m_c - massa calculada do produto sintetizado.

Resultados e Discussão

Os compostos sintetizados possuem a seguinte estrutura (Figura 1):



No funil de adição é colocado o respectivo fosfonato

R – Etil; propil; isopropil e isobutil.
 X = O, Y e Z = CH;
 X = S, Y e Z = CH;
 X = NH, Y e Z = CH;
 X = NH, Y = NH e Z = CH;
 X = NH, Y = CH e Z = NH.

Figura 1. Estrutura dos compostos sintetizados.

O processo de síntese ocorreu em três etapas, a rota sintética é apresentada na Figura 2. A primeira etapa é a síntese do fosfonato de dialquila. A segunda etapa é a formação das dialquifosforilidrazinas. A terceira e última etapa foi a obtenção da dialquifosforilidrazonas.

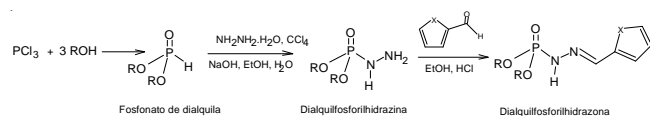


Figura 2. Etapas de obtenção das dialquifosforilidrazonas.

Síntese dos fosfonatos de dialquila

Na Tabela 1 observa-se os rendimentos dos fosfonatos de dialquila simétricos após 4 horas no evaporador rotatório. Verifica-se que os compostos 2 e 4 obtiveram rendimentos de 80% e 90%, respectivamente. Embora os rendimentos dos compostos 1 e 3 sejam inferiores, tais percentuais são considerados satisfatórios em se tratando de síntese química. Estes compostos são intermediários na obtenção das dialquifosforilidrazonas. Todos os compostos obtidos nesta primeira etapa possuem aspecto líquido incolor.

Tabela 1 - Rendimentos dos fosfonatos de dialquias obtidos.

| Compostos N.º | R | Rendimento (%) |
|---------------|--|----------------|
| 1 | -CH ₂ CH ₃ | 65 |
| 2 | -CH ₂ CH ₂ CH ₃ | 80 |
| 3 | -CH(CH ₃) ₂ | 72 |
| 4 | -CH ₂ CH(CH ₃) ₂ | 90 |

A formação dos fosfonatos de dialquila envolve um sistema de reações do tipo SN₂ (KOSOLAPOFF; MAIER, 1973), onde ocorre o ataque do álcool ao tricloreto de fósforo gerando o fosfito de trialquila. Como o meio reacional estava ácido, ocorreu a protonação do fosfito de trialquila, através dos pares de elétrons do oxigênio, formando um cátion trivalente, que é então atacado pelo cloreto no carbono do grupo alquila, formando o fosfonato de dialquila e o cloreto de

alquila correspondente (Figura 3).

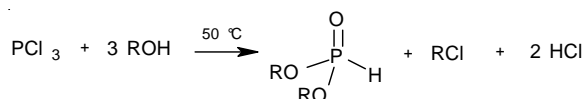


Figura 3 - Obtenção do fosfonato de dialquila.

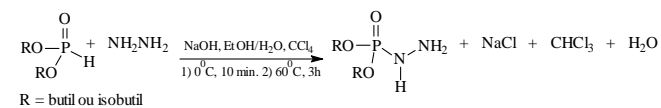
Síntese das dialquifosforilidrazinas

Na Tabela 2, verifica-se que há uma variação entre 65% e 91% no rendimento das dialquifosforilidrazinas. Três compostos apresentaram rendimentos superiores a 80%. Somente um composto apresentou rendimento de aproximadamente 65%. Entretanto, este rendimento também é considerado satisfatório, em se tratando de síntese química. Nesta segunda etapa, observou-se que todos os compostos obtidos também possuem aspecto líquido incolor.

Tabela 2 – Rendimentos das dialquifosforilidrazinas.

| Compostos Nº | R | Rendimento (%) |
|--------------|--|----------------|
| 5 | -CH ₂ CH ₃ | 65 |
| 6 | -CH ₂ CH ₂ CH ₃ | 91 |
| 7 | -CH(CH ₃) ₂ | 85 |
| 8 | -CH ₂ CH(CH ₃) ₂ | 90 |

A síntese das dialquifosforilidrazinas, também denominadas ácido fosforidrazídico éster de dialquila, ocorreu segundo a reação de Todd-Atherton modificada (ATHERTON; OPENSHAW; TODD, 1945; ATHERTON; TODD, 1947; JI et al., 1988). As sínteses destes compostos envolvem um sistema bifásico onde são utilizados tetracloreto de carbono, água e etanol em meio alcalino segundo a reação de Todd-Atherton modificada, conforme o esquema a seguir (Figura 4). A água e o etanol funcionam como solventes, já que a hidrazina é solúvel em ambos os solventes e o tetracloreto de carbono é o eletrófilo.



R = butil ou isobutil

R = Etil, propil, isopropil e isobutil.

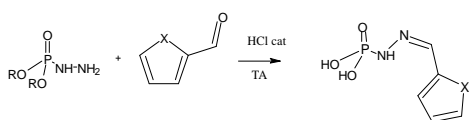
Figura 4 – Obtenção das dialquifosforilidrazinas.

Síntese dos dialquifosforilidrazonas

A partir do intermediário chave (dialquifosforilidrazinas), os derivados fosforilidrazônicos foram obtidos explorando a clássica condensação catalisada por ácido com os respectivos aldeídos, à temperatura ambiente (Figura 5).

Observa-se variação de rendimento de 21% a 95%. Esta variação está relacionada com o aldeído utilizado

na reação, onde se obteve menores rendimentos quando utilizou-se X = (4,5) NH e x = (2) NH. Das 14 substâncias, somente 4 são líquidas, onde 3 possuem alta viscosidade e intensa coloração (Tabela 3). Após a reação de síntese, foram obtidos cinco compostos com aspecto líquido e nove com aspecto sólido.



R = Etil (5), propil (6), isopropil (7), isobutil (8).

X = O, S, NH

R = etil (5) - X= O (5a), etil (5) - X= NH (5b), etil (5) - X= (4,5) NH (5c).

R = propil (6) - X= O (6a), propil (6) - X= S (6b), propil (6) - X= NH (6c), propil (6) - X= (4,5) NH (6d).

R = isopropil (7) - X= O (7a), propil (7) - X= S (7b).

R = isobutil (8) - X= O (8a), isobutil (8) - X= S (8b), isobutil (8) - X= NH (8c).

R = isobutil (8) - X= (2) NH (8d), isobutil (8) - X= (4,5) NH (8e).

Figura 5 – Obtenção das dialquilfosforilidrazonas

Tabela 3 - Dados de massa molecular, rendimento, ponto de fusão e aspecto físico dos compostos sintetizados.

| N.º | Massa Molecular | Rend.(%) | P.F.(°C) | Aspecto físico |
|-----|-----------------|----------|----------|-----------------------|
| 5a | 246 | - | - | Líquido castanho |
| 5b | 231 | 61,4 | - | Líquido viscoso vinho |
| 5c | 246 | 23,3 | - | Sólido branco |
| 6a | 274 | 85,9 | 58-61 | Sólido marrom |
| 6b | 290 | 92,3 | 71-73 | Sólido amarelo |
| 6c | 273 | - | - | Líquido viscoso preto |
| 6d | 274 | 21,0 | - | Sólido castanho |
| 7a | 274 | 70,2 | 144- 146 | Sólido marrom |
| 7b | 290 | 57,5 | - | Líquido castanho |
| 8a | 302 | 84,0 | 79-81 | Sólido amarelo |
| 8b | 318 | 81,3 | 92-94 | Sólido amarelo |
| 8c | 301 | - | - | Líquido viscoso preto |
| 8d | 302 | 31,7 | - | Sólido branco |
| 8e | 302 | 35,7 | - | Sólido branco |

Conclusão

Foram sintetizadas 14 novas substâncias através de três etapas facilmente reprodutíveis em nível laboratorial e industrial.

Vale destacar que estas substâncias devem ser avaliadas em relação aos seus potenciais como fungicidas contra fitopatógenos da cultura de mamão, os quais atacam os frutos e ocasionam elevadas perdas na pós-colheita.

Referências

ATHERTON, F. R.; OPENSHAW, H. T.; TODD, A. R. Studies on phosphorylation. Part II. The reaction of dialkyl phosphites with polyhalogen compounds in presence of bases. A new method for the phosphorylation of amines. **Journal of the Chemical**

Society, p. 660-663, 1945.

ATHERTON, F. R.; TODD, A. R. Studies on phosphorylation. Part III. Further observations on the reaction of phosphites with polyhalogen compounds in presence of bases and its application to the phosphorylation of alcohols. **Journal of the Chemical Society**, p. 674-678, 1947.

BARREIRO, E. J.; FRAGA, C. A. M.; MIRANDA, A. L. P.; RODRIGUES, C. R. A química medicinal de N-Acilidrazonas: novos compostos-protótipos de fármacos analgésicos, antiinflamatórios e anti-trombóticos. **Química Nova**, São Paulo, v. 25, n. 1, p. 129-148, 2002.

BOLAND, J.; KOOMEN, I.; JEUDE, J. van L. de; OUDEJANS, J. **Pesticidas: compostos, usos e perigos**. Wageningen: Fundação Agromisa, 2005. 122 p. (Agrodok, 29).

COTTON, F. A. **Advanced inorganic chemistry**. 5th ed. New York: J. Wiley, 1988.

COUTINHO, C. F. B.; TANIMOTO, S. T.; GALLI, A.; GARBELLINI, G. S.; TAKAYAMA, M.; AMARAL, R. B. do; MAZO, L. H.; AVACA, L. A.; MACHADO, S. A. S. Pesticidas: mecanismo de ação, degradação e toxidez. **Pesticidas: revista de ecotoxicologia e meio ambiente**, Curitiba, v. 15, p. 65-72, jan./dez. 2005.

DANTAS, S. A. F.; OLIVEIRA, S. M. A.; MICHEREFF, S. J.; NASCIMENTO, L. C.; GURGEL, L. M. S.; PESSOA, W. R. L. S. Doenças fúngicas pós-colheita em mamões e laranjas comercializados na Central de Abastecimento do Recife. **Fitopatologia Brasileira**, v. 28, n. 5, p. 528-533, set./out.2003.

EL NEMR, A.; ABD-ALLAH, A. M. A. Organochlorine contamination in some marketable fish in Egypt. **Chemosphere**, v. 54, n. 10, p. 1401-1406, mar. 2004.

FERNANDES, C.; LEITE, R. S.; LANÇAS, F. M. Bisfosfonatos: síntese, análises químicas e aplicações farmacológicas. **Química Nova**, São Paulo, v. 28, n. 2, p. 274-280, 2005.

GORENSTEIN, O. Uma abordagem sobre resíduos de agrotóxicos em alimentos frescos. **Informações Econômicas**, São Paulo, v. 30, n. 2, p. 37-44, mar. 2000. Disponível em: <<http://www.iea.sp.gov.br/out/verTexto.php?codTexto=7742>>. Acesso em: 14 out. 2009.

JI, G.-J.; XUE, C.-B.; ZENG, J.-N.; LI, L.-P.; CHAI, W.-G.; ZHAO, Y.-F.; Synthesis of N-(diisopropoxyphosphoryl) amino acids and peptides. **Synthesis**, Stuttgart, n. 6, p. 444, 1988.

KOSOLAPOFF, G. M.; MAIER, L. (Ed.). **Organic**

phosphorus compounds. New York: Wiley-Interscience, 1973. v. 3.

SILVA, A. A. da; CAETANO, E.; JESUS JUNIOR, N. S. de; CUNHA NETO, F. R. da; STURIÃO, W. P.; PINTO, C. de A. Produção de mudas de mamoeiro 'TAINUNG 01' em diferentes substratos. In: MARTINS, D. dos S.; COSTA, A. N.; COSTA, A. de F. S. da (Ed.).

Papaya Brasil: manejo, qualidade e mercado do mamão. Vitória: Incaper, 2007. p. 330-333.

TATAGIBA, J. da S.; CARON, E. S.; FERRAÇO, M.; IMBERTI, J.; RAMOS, L. B.; FULLIN, E. A. Efeito da aplicação do Fitofos K Plus e do Fitamin Cab na cultura do mamão. In: MARTINS, D. dos S.; COSTA, A. N.; COSTA, A. de F. S. da (Ed.). **Papaya Brasil: manejo, qualidade e mercado do mamão.** Vitória: Incaper, 2007. p. 402-404.

VEIGA, M. M.; SILVA, D. M.; VEIGA, L. B. E.; FARIA, M. V. de C. Análise da contaminação dos sistemas hídricos por agrotóxicos numa pequena comunidade rural do sudeste do Brasil. **Cadernos de Saúde Pública**, Rio de Janeiro, v. 22, n. 11, p. 2391-2399, nov. 2006.

VENKATACHALAM, T. K.; SAMUEL, P.; QAZI, S.; UCKUN, F. M. Effect of change in nucleoside structure on the activation and antiviral activity of phosphoramidate derivatives. **Bioorganic & Medicinal Chemistry**, v. 13, n. 18, p. 5408-5423, sept. 2005.

Comunicado Técnico, 157

Ministério da Agricultura,
Pecuária e Abastecimento

Exemplares desta edição podem ser adquiridos na:
Embrapa Agroindústria de Alimentos
Endereço: Av. das Américas, 29.501 - Guaratiba
23020-470 - Rio de Janeiro - RJ
Fone: (0XX21) 3622-9600
Fax: (0XX21) 2410-1090 / 2410-9713
Home Page: <http://www.ctaa.embrapa.br>
E-mail: sac@ctaa.embrapa.br

1ª edição

1ª impressão (2009): tiragem (50 exemplares)

Comitê de publicações

Presidente: *Virgínia Martins da Matta*
Membros: *Marcos José de Oliveira Fonseca, Marília Penteado Stephan, Renata Torrezan, Ronoel Luiz de O. Godoy, Nilvanete Reis Lima e André Luis do Nascimento Gomes*

Secretária: *Michele Belas Coutinho*

Supervisor editorial: *Comitê de Publicações*

Revisão de texto: *Edson Watanabe*

Normatização bibliográfica: *Luciana S. de Araújo*

Editoração eletrônica: *Riane Rodrigues Tovar, Marcos Moulin, André Luis do N. Gomes*

Expediente