



# **MEIO AMBIENTE, SUSTENTABILIDADE E AGROECOLOGIA 4**

Tayronne de Almeida Rodrigues

João Leandro Neto

Dennyura Oliveira Galvão

(Organizadores)

**Tayronne de Almeida Rodrigues**  
**João Leandro Neto**  
**Dennyura Oliveira Galvão**  
(Organizadores)

# **Meio Ambiente, Sustentabilidade e Agroecologia 4**

**Atena Editora**  
**2019**

2019 by Atena Editora

Copyright © da Atena Editora

**Editora Chefe:** Profª Drª Antonella Carvalho de Oliveira

**Diagramação e Edição de Arte:** Lorena Prestes e Geraldo Alves

**Revisão:** Os autores

#### **Conselho Editorial**

Prof. Dr. Alan Mario Zuffo – Universidade Federal de Mato Grosso do Sul

Prof. Dr. Álvaro Augusto de Borba Barreto – Universidade Federal de Pelotas

Prof. Dr. Antonio Carlos Frasson – Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Prof. Dr. Antonio Isidro-Filho – Universidade de Brasília

Profª Drª Cristina Gaio – Universidade de Lisboa

Prof. Dr. Constantino Ribeiro de Oliveira Junior – Universidade Estadual de Ponta Grossa

Profª Drª Daiane Garabeli Trojan – Universidade Norte do Paraná

Prof. Dr. Darllan Collins da Cunha e Silva – Universidade Estadual Paulista

Profª Drª Deusilene Souza Vieira Dall'Acqua – Universidade Federal de Rondônia

Prof. Dr. Elio Rufato Junior – Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Prof. Dr. Fábio Steiner – Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul

Prof. Dr. Gianfábio Pimentel Franco – Universidade Federal de Santa Maria

Prof. Dr. Gilmei Fleck – Universidade Estadual do Oeste do Paraná

Profª Drª Girelene Santos de Souza – Universidade Federal do Recôncavo da Bahia

Profª Drª Ivone Goulart Lopes – Istituto Internazionale delle Figlie di Maria Ausiliatrice

Profª Drª Juliane Sant'Ana Bento – Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Prof. Dr. Julio Candido de Meirelles Junior – Universidade Federal Fluminense

Prof. Dr. Jorge González Aguilera – Universidade Federal de Mato Grosso do Sul

Profª Drª Lina Maria Gonçalves – Universidade Federal do Tocantins

Profª Drª Natiéli Piovesan – Instituto Federal do Rio Grande do Norte

Profª Drª Paola Andressa Scortegagna – Universidade Estadual de Ponta Grossa

Profª Drª Raissa Rachel Salustriano da Silva Matos – Universidade Federal do Maranhão

Prof. Dr. Ronilson Freitas de Souza – Universidade do Estado do Pará

Prof. Dr. Takeshy Tachizawa – Faculdade de Campo Limpo Paulista

Prof. Dr. Urandi João Rodrigues Junior – Universidade Federal do Oeste do Pará

Prof. Dr. Valdemar Antonio Paffaro Junior – Universidade Federal de Alfenas

Profª Drª Vanessa Bordin Viera – Universidade Federal de Campina Grande

Profª Drª Vanessa Lima Gonçalves – Universidade Estadual de Ponta Grossa

Prof. Dr. Willian Douglas Guilherme – Universidade Federal do Tocantins

<b>Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP) (eDOC BRASIL, Belo Horizonte/MG)</b>
---

M514 Meio ambiente, sustentabilidade e agroecologia 4 [recurso eletrônico]  
/ Organizadores Tayronne de Almeida Rodrigues, João Leandro Neto, Dennyra Oliveira Galvão. – Ponta Grossa (PR): Atena Editora, 2019. – (Meio Ambiente, Sustentabilidade e Agroecologia; v. 4)

Formato: PDF

Requisitos de sistema: Adobe Acrobat Reader

Modo de acesso: World Wide Web

Inclui bibliografia

ISBN 978-85-7247-330-9

DOI 10.22533/at.ed.309191604

1. Agroecologia – Pesquisa – Brasil. 2. Meio ambiente – Pesquisa – Brasil. 3. Sustentabilidade. I. Rodrigues, Tayronne de Almeida. II. Leandro Neto, João. III. Galvão, Dennyra Oliveira. IV. Série.

CDD 630

<b>Elaborado por Maurício Amormino Júnior – CRB6/2422</b>
---

O conteúdo dos artigos e seus dados em sua forma, correção e confiabilidade são de responsabilidade exclusiva dos autores.

2019

Permitido o download da obra e o compartilhamento desde que sejam atribuídos créditos aos autores, mas sem a possibilidade de alterá-la de nenhuma forma ou utilizá-la para fins comerciais.

## APRESENTAÇÃO

A obra Meio Ambiente, Sustentabilidade e Agroecologia vem tratar de um conjunto de atitudes, de ideias que são viáveis para a sociedade, em busca da preservação dos recursos naturais.

Em sua origem a espécie humana era nômade, e vivia integrada a natureza, sobreviviam da caça e da colheita. Ao perceber o esgotamento de recursos na região onde habitavam, migravam para outra área, permitindo que houvesse uma reposição natural do que foi destruído. Com a chegada da agricultura o ser humano desenvolveu métodos de irrigação, além da domesticação de animais e também descobriu que a natureza oferecia elementos extraídos e trabalhados que podiam ser transformados em diversos utensílios. As pequenas tribos cresceram, formando cidades, reinos e até mesmo impérios e a intervenção do homem embora pareça benéfica, passou a alterar cada vez mais negativamente o meio ambiente.

No século com XIX as máquinas a vapor movidas a carvão mineral, a Revolução Industrial mudaria para sempre a sociedade humana. A produção em grande volume dos itens de consumo começou a gerar demandas e com isso a extração de recursos naturais foi intensificada. Até a agricultura que antes era destinada a subsistência passou a ter larga escala, com cultivos para a venda em diversos mercados do mundo. Atualmente esse modelo de consumo, produção, extração desenfreada ameaça não apenas a natureza, mas sua própria existência. Percebe-se o esgotamento de recursos essenciais para as diversas atividades humanas e a extinção de animais que antes eram abundantes no planeta. Por estes motivos é necessário que o ser humano adote uma postura mais sustentável.

A ONU desenvolveu o conceito de sustentabilidade como desenvolvimento que responde as necessidades do presente sem comprometer as possibilidades das gerações futuras de satisfazer seus próprios anseios. A sustentabilidade possui quatro vertentes principais: ambiental, econômica, social e cultural, que trata do uso consciente dos recursos naturais, bem como planejamento para sua reposição, bem como no reaproveitamento de matérias primas, no desenvolvimento de métodos mais baratos, na integração de todos os indivíduos na sociedade, proporcionando as condições necessárias para que exerçam sua cidadania e a integração do desenvolvimento tecnológico social, perpetuando dessa maneira as heranças culturais de cada povo. Para que isso ocorra as entidades e governos precisam estar juntos, seja utilizando transportes alternativos, reciclando, incentivando a permacultura, o consumo de alimentos orgânicos ou fomentando o uso de energias renováveis.

No âmbito da Agroecologia apresentam-se conceitos e metodologias para estudar os agroecossistemas, cujo objetivo é permitir a implantação e o desenvolvimento de estilos de agricultura com maior sustentabilidade, como bem tratam os autores desta obra. A agroecologia está preocupada com o equilíbrio da natureza e a produção de alimentos sustentáveis, como também é um organismo vivo com sistemas integrados

entre si: solo, árvores, plantas cultivadas e animais.

Ao publicar esta obra a Atena Editora, mostra seu ato de responsabilidade com o planeta quando incentiva estudos nessa área, com a finalidade das sociedades sustentáveis adotarem a preocupação com o futuro. Tenham uma excelente leitura!

Tayronne de Almeida Rodrigues

João Leandro Neto

Dennyura Oliveira Galvão

## SUMÁRIO

<b>CAPÍTULO 1 .....</b>	<b>1</b>
SYNTHESIS OF TRANSITION METAL NITRIDE AT LOW TEMPERATURE FROM COMPLEXED PRECURSOR	
Rayane Ricardo da Silva	
Carlson Pereira de Souza	
André Luís Lopes Moriyama	
<b>DOI 10.22533/at.ed.3091916041</b>	
<b>CAPÍTULO 2 .....</b>	<b>8</b>
TÉCNICAS ASSOCIADAS DE REMEDIAÇÃO DE CONTAMINAÇÃO DA ÁGUA E DO SOLO POR HIDROCARBONETOS: ESTUDO DE CASO EM POSTO DE COMBUSTÍVEL	
José Eduardo Taddei Cardoso	
Paulo Cesar Lodi	
Ana Maria Taddei Cardoso de Barros	
<b>DOI 10.22533/at.ed.3091916042</b>	
<b>CAPÍTULO 3 .....</b>	<b>17</b>
TÉCNICAS DE MANEJO PARA RECUPERAÇÃO DE POMAR DE CUPUAÇUZEIRO COM HISTÓRICO DE ALTA INFESTAÇÃO DA DOENÇA VASSOURA-DE-BRUXA	
Hyanameyka Evangelista de Lima Primo	
Teresinha Silveira Costa Albuquerque	
Alcides Galvão dos Santos	
Rosiere Fonteles de Araújo	
Ezequiel Souza Queiroz	
Raimundo Silva Araújo	
<b>DOI 10.22533/at.ed.3091916043</b>	
<b>CAPÍTULO 4 .....</b>	<b>26</b>
TELECONEXÕES ENTRE O EL NIÑO OSCILAÇÃO SUL E O MODO ANULAR AUSTRAL EM EVENTOS EXTREMOS DE ONDA NAS REGIÕES OCEÂNICAS SUL E SUDESTE DO BRASIL	
Luthiene Alves Dalanhese	
Thaís Lobato Sarmento	
André Luiz Belém	
<b>DOI 10.22533/at.ed.3091916044</b>	
<b>CAPÍTULO 5 .....</b>	<b>38</b>
TOPOSPLICER® SOFTWARE FOR BIOINSPIRATION USING DOD INKJET PRINTING: FROM AFM IMAGE OF LEAFS TEMPLATES TO A PVB REPLICA OF NON-WETTING SURFACES	
Rosely Santos de Queiroz	
Elibe Silva Souza Negreiros	
Silvio Barros de Melo	
Severino Alves Júnior	
Petrus d'Amorim Santa Cruz Oliveira	
<b>DOI 10.22533/at.ed.3091916045</b>	

**CAPÍTULO 6 .....** ..... 45**UTILIZAÇÃO DO SOFTWARE PROSIMPLUS© PARA SIMULAÇÃO DE UMA ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE ESGOTO CONVENCIONAL**

Tatiana da Silva Sant'Ana  
Thaís Cardozo Almeida  
Sávio de Meneses Leite Asevedo  
Isabella Muniz Monteiro Neves  
Elisa Barbosa Marra  
Camilla Rocha de Oliveira Fontoura  
Moisés Teles Madureira  
Cristiane de Souza Siqueira Pereira

**DOI 10.22533/at.ed.3091916046**

**CAPÍTULO 7 .....** ..... 54**REMOÇÃO DE CIANOTOXINAS DE ÁGUA DE ABASTECIMENTO PÚBLICO POR ADSORÇÃO EM CARVÃO ATIVADO**

Maria Virgínia da Conceição Albuquerque  
Amanda da Silva Barbosa Cartaxo  
Ana Alice Quintans de Araújo  
Regina Wanessa Geraldo Cavalcanti Lima  
Kely Dayane Silva do Ó  
Wilton Silva Lopes

**DOI 10.22533/at.ed.3091916047**

**CAPÍTULO 8 .....** ..... 65**REMOÇÃO DE EFLUENTE AZUL DE METILENO A PARTIR DA INCLUSÃO DO ADSORVENTE FORMADO POR ÓXIDO DE GRAFITE MISTURADO EM AREIA**

Daniel Mantovani  
Aline Takaoka Alves Baptista  
Luís Fernando Cusioli  
Paulo Cardozo Carvalho Araújo  
Renan Araújo De Azevedo

**DOI 10.22533/at.ed.3091916048**

**CAPÍTULO 9 .....** ..... 73**REPRODUÇÃO E PREFERÊNCIA DE *Callosobruchus maculatus* (FABRICIUS) (COLEOPTERA: BRUCHIDAE) SUBMETIDOS A EXTRATOS DE *Caesalpinia pyramidalis* Tul**

Delzuite Teles Leite  
Adcleia Pereira Pires  
Fabricio Chagas Sobrinho  
Claudia Oliveira dos Santos  
Edson Braz Santana

**DOI 10.22533/at.ed.3091916049**

**CAPÍTULO 10 .....** ..... 79**SOLUÇÃO BIOTECNOLÓGICA APLICADA EM REDE DE TRANSPORTE DE ESGOTO PARA REDUÇÃO DE GÁS ODORÍFICO ( $H_2S$ )**

Abraão Evangelista Sampaio  
Almira dos Santos França Carvalho  
Marylia Albuquerque Braga  
Marcius Guimarães Pinheiro de Lemos

**DOI 10.22533/at.ed.30919160410**

**CAPÍTULO 11 .....** ..... 89

PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS ARGILLO-POLIMÉRICOS PARA O REUSO DE ÁGUA

Roberto Rodrigues Cunha Lima  
Gabriela Medeiros dos Santos  
Paulla Beatriz França de Sousa  
Paulo Douglas Santos de Lima

**DOI 10.22533/at.ed.30919160411**

**CAPÍTULO 12 .....** ..... 101

ANÁLISE DE FALHAS E RISCOS AMBIENTAIS: O USO DA FERRAMENTA FMEA NA IDENTIFICAÇÃO E AVALIAÇÃO DOS ASPECTOS E IMPACTOS AMBIENTAIS NO CAMPUS JOÃO PESSOA DO IFPB

Jéssica Silva Ramalho  
Adriano Lucena da Silva  
Maria Deise da Dores Costa Duarte

**DOI 10.22533/at.ed.30919160412**

**CAPÍTULO 13 .....** ..... 111

ANÁLISE DE EFICIENCIA DE UM COLETOR SOLAR PVT POR SIMULAÇÃO NUMÉRICA COM BASE NO MAPA SOLARIMETRICO DE MINAS GERAIS

Geisiane Aparecida de Lima  
Fábio Moreira Teixeira  
Marcos Vinícius da Silva  
Rudolf Huebner  
Lucas Paglioni Pataro Faria

**DOI 10.22533/at.ed.30919160413**

**CAPÍTULO 14 .....** ..... 120

ANÁLISE DE FOURIER PARA IDENTIFICAÇÃO DOS PERÍODOS DOMINANTES INTRADIÁRIOS DO FLUXO DE DIÓXIDO DE CARBONO NA FLORESTA DE TRANSIÇÃO EM SINOP-MT

Stéfano Teixeira Silva  
Sergio Roberto de Paulo  
Adriel Martins Lima  
Leomir Batista Neres  
Ricardo Vanjura Ferreira

**DOI 10.22533/at.ed.30919160414**

**CAPÍTULO 15 .....** ..... 134

LEVANTAMENTO DAS ETNOVARIEDADES DE MANDIOCA (*MANIHOT ESCULENTA CRANTZ*) NOS ECOSISTEMAS DE TERRA FIRME NAS COMUNIDADES DO LAGO DO ANTÔNIO, PROJETO DE ASSENTAMENTO AGROEXTRATIVISTA SÃO JOAQUIM –HUMAITÁ/AM

Erika Micheilla Brasil  
Aurelio Diaz  
Sonia Maria Bezerra

**DOI 10.22533/at.ed.30919160415**

**CAPÍTULO 16 ..... 141**

MONITORAMENTO DA CONCENTRAÇÃO DE DIÓXIDO DE NITROGÊNIO NA ATMOSFERA POR AMOSTRAGEM PASSIVA COMO PARTE DA GESTÃO AMBIENTAL EM INSTITUIÇÃO DE ENSINO SUPERIOR

Karina Stella da Silva Ferreira dos Santos  
Aurora Mariana Garcia de Franca Souza

**DOI 10.22533/at.ed.30919160416**

**CAPÍTULO 17 ..... 148**

NANOGERADORES TRIBOELÉTRICOS: NOVOS DISPOSITIVOS PARA ENERGY HARVESTING

Nilsa Toyoko Azana  
Pei Jen Shieh  
Talita Mazon  
Natanael Lopes Dias  
Antônio Carlos Camargo do Amaral

**DOI 10.22533/at.ed.30919160417**

**CAPÍTULO 18 ..... 157**

NANOTUBOS DE TITANATO DE SÓDIO E NANOPARTÍCULAS DE DIÓXIDO DE TITÂNIO: SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO É APLICAÇÃO NA REMEDIAÇÃO DE EFLUENTES CONTENDO O CORANTE RODAMINA B

Francisco Xavier Nobre  
Rosane dos Santos Bindá  
Elton Ribeiro da Silva  
Rodrigo Muniz de Souza  
José Milton Elias de Matos  
Lizandro Manzato  
Yurimiler Leyet Ruiz  
Walter Ricardo Brito  
Paulo Rogério da Costa Couceiro

**DOI 10.22533/at.ed.30919160418**

**CAPÍTULO 19 ..... 175**

CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA E MICROESTRUTURAL EM HIDROXIAPATITA COMERCIAL E SINTETIZADA PELO MÉTODO SOL-GEL UTILIZANDO CASCA DE OVO DE GALINHA COMO PRECURSOR

Marcelo Vitor Ferreira Machado  
José Brant de Campos  
Marilza Sampaio Aguilar  
Vitor Santos Ramos

**DOI 10.22533/at.ed.30919160419**

**CAPÍTULO 20 ..... 184**

BATERIAS LI-O<sub>2</sub> E A INFLUÊNCIA DE ESTRUTURAS CATALÍTICAS AO ELETRODO DE OXIGÊNIO

Gustavo Doubek  
Letícia Frigerio Cremasco  
André Navarro de Miranda  
Lorrane Cristina Cardozo Bonfim Oliveira

**DOI 10.22533/at.ed.30919160420**

**CAPÍTULO 21 .....** ..... 197

BIOSENSORES À BASE DE ÓXIDOS METÁLICOS TRANSPARENTES:  
TRANSISTORES DE EFEITO DE CAMPO (FETS) E NANOFIOS

Cleber Alexandre de Amorim

Kate Cristina Blanco

Ivani Meneses Costa

Adenilson José Chiquito

**DOI 10.22533/at.ed.30919160421**

**CAPÍTULO 22 .....** ..... 214

CARACTERÍSTICAS FÍSICAS E TÉRMICAS DE BLENDAS POLIMÉRICAS DE PHBV  
COM ELASTÔMEROS

Fernanda Menezes

Thais Ferreira da Silva

Fábio Roberto Passador

Ana Paula Lemes

**DOI 10.22533/at.ed.3091916042122**

**CAPÍTULO 23 .....** ..... 227

CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS DE FRUTOS DE TAMARILHO EM FUNÇÃO  
DO ENSACAMENTO

Fábio Oseias dos Reis Silva

José Darlan Ramos

Nathalia Vallery Tostes

Iago Reinaldo Cometti

Alexandre Dias da Silva

Letícia Gabriela Ferreira de Almeida

Renata Amato Moreira

Miriã Cristina Pereira Fagundes

Verônica Andrade dos Santos

Giovani Maciel Pereira Filho

**DOI 10.22533/at.ed.3091916042123**

**CAPÍTULO 24 .....** ..... 233

CARACTERIZAÇÃO BIOMÉTRICA E QUALIDADE FISIOLÓGICA EM SEMENTES  
DE JACARANDÁ-DA-BAHIA (*Dalbergia nigra* (VELL.) FR. ALL. EX BENTH.)

Tatiana Reis dos Santos Bastos

Jacqueline Rocha Santos

Cleidiane Barbosa dos Santos

Jerffson Lucas Santos

Otoniel Magalhães Morais

**DOI 10.22533/at.ed.3091916042124**

**CAPÍTULO 25 .....** ..... 239

ESTUDO COMPARATIVO DE PEROVSKITAS CATALÍTICAS OBTIDAS POR  
MÉTODOS QUÍMICOS MOLHADOS PARA CONVERSÃO DOS COV'S

Cássia Carla de Carvalho

Anderson Costa Marques

Alexandre de Souza Campos

Felipe Olobardi Freire

Filipe Martel de Magalhães Borges

**CAPÍTULO 26 .....** ..... **249**

AVALIAÇÃO DE METAIS EM SEDIMENTOS DA MICRO BACIA TIETÊ BATALHA  
POR MEIO DO SISTEMA DE INFORMAÇÃO GEOGRÁFICA (SIG)

Ana Maria Taddei Cardoso de Barros

Paulo Cesar Lodi

José Eduardo Taddei Cardoso

DOI 10.22533/at.ed.3091916042126

**CAPÍTULO 27 .....** ..... **261**

AVALIAÇÃO DOS IMPACTOS AMBIENTAIS NA ZONA INDUSTRIAL DO MENDANHA,  
CAMPO GRANDE, RJ

Ana Cláudia Pimentel de Oliveira

Alessandra Matias Alves

Aron da Silva Gusmão

Devyd de Oliveira da Silva

Tatiane Vieira de Menezes Coelho

DOI 10.22533/at.ed.3091916042127

**CAPÍTULO 28 .....** ..... **271**

AVALIAÇÃO ECOTÓXICOLOGICA DE EFLUENTES NA ZONA INDUSTRIAL DE  
SANTA CRUZ, RJ

Ana Cláudia Pimentel de Oliveira

Tatiane Vieira de Menezes Coelho

Sirléia Conceição de Medeiros

DOI 10.22533/at.ed.3091916042128

**CAPÍTULO 29 .....** ..... **283**

INFLUENCE OF DIFFERENT PERCENTAGES OF ALUMINA ADDITION IN THE  
HIGH ENERGY BALL MILLING PROCESS OF THE AISI 52100 STEEL

Bruna Horta Bastos Kuffner

Gilbert Silva

Carlos Alberto Rodrigues

Geovani Rodrigues

DOI 10.22533/at.ed.3091916042129

**CAPÍTULO 30 .....** ..... **290**

ON THE ASSESSMENT OF DYE RETENTION IN QUARTZ-BASED CERAMIC  
POROUS MATERIAL BY OPTICAL FIBER SENSOR

Marco César Prado Soares

Murilo Ferreira Marques Santos

Egont Alexandre Schenkel

Beatriz Ferreira Mendes

Gabriel Perli

Samuel Fontenelle Ferreira

Eric Fujiwara

Carlos Kenichi Suzuki

DOI 10.22533/at.ed.3091916042130

**CAPÍTULO 31 .....** ..... **296**  
**APLICAÇÃO DE ÓXIDOS CONDUTORES TRANSPARENTES PARA DETECÇÃO**  
**DE PRODUTOS ENZIMÁTICOS MICROBIANOS**

Cleber Alexandre de Amorim  
Kate Cristina Blanco

**DOI 10.22533/at.ed.3091916042131**

**SOBRE OS ORGANIZADORES.....** ..... **311**

# CAPÍTULO 1

## SYNTHESIS OF TRANSITION METAL NITRIDE AT LOW TEMPERATURE FROM COMPLEXED PRECURSOR

**Rayane Ricardo da Silva**

Department of Graduation in Materials Science and Engineering, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, Brazil.

**Carlson Pereira de Souza**

Department of Graduation in Chemical Engineering, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, Brazil.

**André Luís Lopes Moriyama**

Department of Graduation in Chemical Engineering, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, Brazil.

**KEYWORDS:** Niobium nitride, gas solid reaction, single-phase, precursor mass.

### 1 | INTRODUCTION

Transition metal nitrides have special physical and chemical properties that make them promising candidates for new technical applications. Among these nitrides, the niobium nitride stands out due to its high hardness, wear resistance, melting point and electrical conductivity [1,2].

Different methods are cited at literature to preparation the niobium nitride, as the mixture of metal chloride and sodium nitrate using the reaction technique on autogenous pressure and high temperature (RAPET) [3], sintering of the powder with temperature above 1300°C [4], benzene-thermal reaction of  $\text{NbCl}_5$  and  $\text{NaN}_3$  in autoclave [5] and using amorphous niobium pentoxide under the ammonia gas flow [6].

In this present study, we propose a new method of synthesis with the use of nontoxic gases, not yet reported in the literature for the production of nitrites. Niobium nitride was synthesized from the niobium oxalic complex. The use of this precursor was proposed because of its greater reactivity compared to the commercial niobium pentoxide. The synthesis

**ABSTRACT:** Niobium nitride ( $\text{NbN}$ ) nanomaterials were successfully synthesized via gas solid reaction from oxalic niobium precursor. The effects of synthesis conditions of crystalline  $\text{NbN}$ , including reaction temperature, reaction time and quantities of precursors, were systematically investigated. The synthesized samples were characterized by X-ray diffraction and scanning electron microscopy. It was observed that with the increase of the flow rate and isotherm time the phase change of niobium oxide to niobium nitride occurs. We further showed that reduction precursor mass favored the formation single-phase of the  $\text{NbN}$ . The morphology of the calcined powders consists of agglomerated nanoparticles 30 to 60 nm crystallite size.

conditions interfered in the crystalline structure of the produced niobium nitride, in the grain size and in the purity related to the presence of its oxides.

## 2 | MATERIALS AND METHODS

### 2.1 Synthesis of the niobium oxalic precursor

The hydrated ammonium tris(oxalate) oxyniobate precursor was used as the main reagent for the synthesis of niobium nitride. For the precursor's preparation, initially the mixture of the  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (99,99%, CBMM, Brazil) and  $\text{KHSO}_4$  (99%, Synth) powders at 1:7wt. ratio was melted. The product fused was triturated and then kept under stirring and heating (65°C) in deionized water and  $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  was formed. Subsequently, the material was filtered and washed with hot water to remove the potassium and sulfate ions. Then, the material was dissolved in an equimolar mixture of oxalic acid (99%, Synth) and ammonium oxalate (99%, Synth) at 1:3wt. ratio, under continuous heating until total evaporation of water. The resulting white powder was then dried in the oven for 24h at 80°C [7].

### 2.2 Synthesis of niobium nitride

The  $\text{H}_2$  was used as reducing gas,  $\text{N}_2$  as nitrogen source gas, and argon (Ar) the balance. The reaction between the precursor and the gases ( $\text{H}_2 + \text{N}_2$ ) was held on a fixed bed reactor placed inside a resistive furnace. A known amount of the precursor (1g or 2g) was used. The furnace was set to heat to 1100°C for 180min and 300min at a rate of  $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ , and the reacting mixture of gases containing 53%  $\text{N}_2$  and 47%  $\text{H}_2$  passed through the reactor on a flow set from  $19.2\text{L} \cdot \text{h}^{-1}$  to  $57.6\text{L} \cdot \text{h}^{-1}$ . After the reaction, the powder was allowed to cool to room temperature under a flow of Ar in substitution to the reacting gases.

### 2.3 Characterization of the materials obtained

Thermogravimetric and differential thermal analysis were performed on SDT-600 TA instrument. The sample was heated from room temperature to 800°C on a  $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$  rate under  $50\text{ml} \cdot \text{min}^{-1}$  of nitrogen flow. The samples crystalline structure was recorded by a Shimadzu-7000 XRD x-ray diffractometer equipped with  $\text{CuK}\alpha$  radiation (30mA, 30kV,  $\lambda=1,5418\text{\AA}$ ). Morphologic characterization was held on a Vega 3 TM scanning electron microscopic (SEM) using 15kV.

## 3 | RESULTS AND DISCUSSION

Thermogravimetric curve of the precursor in Fig.1 (a) show two small mass

losses at 90°C and 175°C which correspond to typical dehydration, that are normally associated with recrystallization. From 175°C to 320°C occurs the greater loss of mass (approximately 42% of total loss of mass experienced by the precursor). That loss of mass takes place in two distinct rates that are easily identified by the two peaks on the derivative thermogravimetric curve. Those peaks point to the temperatures of 210°C and 255°C as the temperature of maximum rate of loss of mass. The first peak is attributed to the liberation of gaseous ammonia, and the second to CO/CO<sub>2</sub> liberation, as expected,



However, this step is not the decomposition of the precursor [8]. Then, this event is a desorption of the CO<sub>2</sub> gas, which was produced at low temperature and was adsorbed on the surface of the material. In the temperature above 610°C, correspond to stability and formation of the precursor. Further on, no other weight loss event can be noted, and one can say that all volatile matter was eliminated.

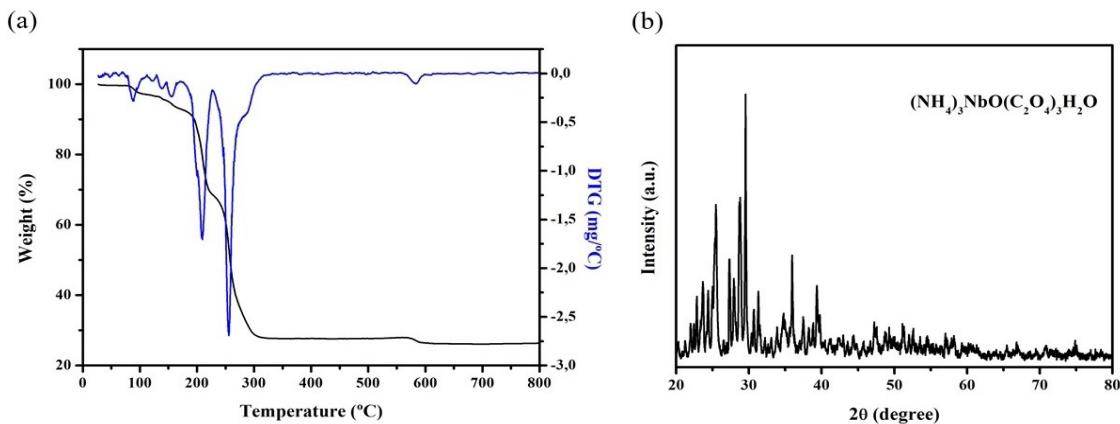


Fig. 1. (a) TG/DTG and (b) XRD for the oxalic niobium precursor.

The X-ray powder diffraction pattern of the precursor is shown in Fig. 1 (b). The XRD pattern presents several intense peaks, characteristic of crystalline materials, while presenting also an amorphous part [9].

In the synthesis of nanocrystalline NbN through the gas solid reaction using the precursor, influencing factors of the reaction have been studied. Fig. 2 shows the XRD patterns of samples synthesized at various parameters listed in Table 1.

Sample	Time (min)	Total Flow (L.h <sup>-1</sup> )	Mass Precursor (g)
A1	300	57.6	1
A2	300	57.6	2
A3	300	32	2
A4	300	19.2	2
A5	180	19.2	2

Table 1. Condition of the reaction parameters

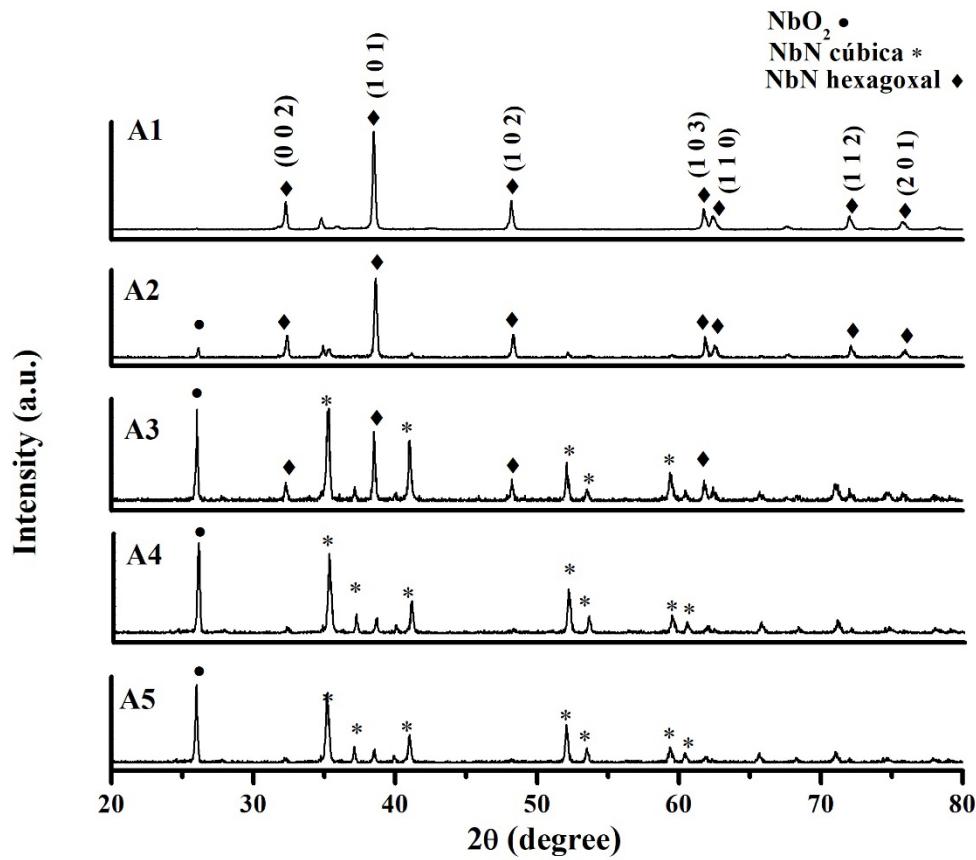


Fig. 2. XDR pattern for the niobium nitride.

Fig.2 (A1) shows the graph with lower precursor mass. It is possible to observe the absence of the niobium dioxide and the single-phase formation of the NbN hexagonal phase in accordance with pattern N°.03-065-3417. This process can be explained because the reaction depends on the diffusion of the gases that come in and out powder layer. Therefore, the gas passage time in the sample will be less and the decomposition-reduction process will have a complete conversion of the niobium dioxide into niobium nitride.

Fig.2 (A2) shows the sample XRD pattern with increasing precursor mass. It was verified that the growth of the niobium dioxide phase, however, the  $\text{NbO}_2$  and NbN phases coexist in the sample. The position of the peak ( $2\theta=25.98^\circ$ ) refers to niobium dioxide with tetragonal structure according to XRD pattern No.01-824-1142.

Fig.2 (A3) shows the sample XRD pattern with gaseous flow reduction. It was verified the appearance of the cubic phase in the structure (No.01-074-1218) and the increase in the intensity of the niobium dioxide. This indicates that the formation of the single-phase NbN cannot be completed under this condition with a flow of  $32\text{L.h}^{-1}$ .

In Fig.2 (A4) is shown characteristics peaks of niobium nitride with cubic structure and niobium dioxide during 300 min. Fig.2 (A5) shows the peaks representing the reaction for 180 min. It is important to note that the diffraction patterns of Fig.2 (A4) and (A5) present similar crystalline structure, but the intensity of the XRD peaks reduced with the processing time indicating to a smaller amount of the nitride phase [10].

The crystallite size was calculated from the XRD data by the Scherrer equation:

$$D = \frac{K \cdot \lambda}{B \cdot \cos \theta} \quad (2)$$

Where D is the size of the crystallite, K is the shape correction factor (1),  $\lambda$  is the wavelength used,  $\theta$  is the Bragg diffraction angle measured hkl peak and  $\beta$  represent the FWHM (Full width at half maximum) in radians on the  $2\theta$  scale. The crystallite size of nanoparticles of the niobium nitride presented a value from 30 to 60 nm with increase the isotherm time.

The optimum conditions for NbN formation are the both highest flow rate and isotherm time using 1g of the precursor. It was observed the presence of  $\text{NbO}_2$  at flow rates lower than 56.7 L.h<sup>-1</sup>. The reduction of the precursor mass was very important, once it accelerated the diffusion kinetics and allowed the formation of the crystalline phase NbN without impurities [11].

The nitriding reactions to NbN formation occur in two steps. In the first one the precursor reduction leads to obtaining of niobium dioxide and the second involves the formation of niobium nitride with a reaction between  $\text{NbO}_2$  and nitrogen, according to the following chemical equations:



The morphology of the niobium nitride obtained under the optimum conditions of synthesis is shown in Fig. 3. It is observed that the resulting powder presents a cluster of particles and varied sizes, consisting of some crystallites with quadratic formats. The SEM images amplified at 100kx show agglomerated grains with linear angles and quadratic formats that consist of small particles in nanoscale.

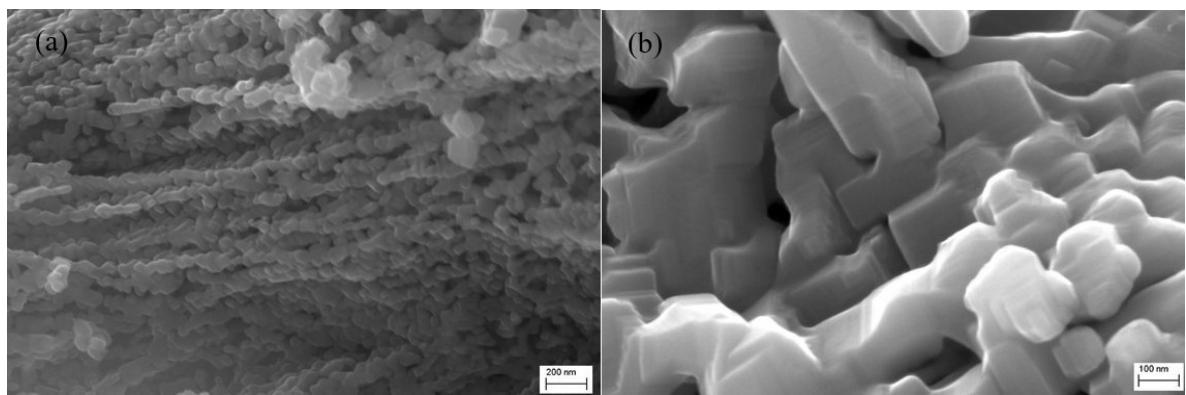


Fig. 3. SEM images of the niobium nitride, (a) 50kx and (b) 100kx.

## 4 | CONCLUSION

The studied synthesis' method has proved to be effective to produce the niobium

nitride. In this process, hexagonal-phase NbN can be obtained by the nitridation of oxalic niobium precursor powder in N<sub>2</sub> e H<sub>2</sub> flow gas. NbN powders with particle sizes in the range of 30–60 nm has been obtained. Prolonging the nitridation time and increasing the nitridation flow rate are successful in obtaining NbN powder. However, the precursor mass reduction is beneficial to obtaining of the high purity material.

## ACKNOWLEDGEMENTS

This study was financed in part by the Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Finance Code 001 and to the Graduate Program in Materials Science and Engineering (PPGCEM-UFRN).

## REFERENCES

- U.A. Joshi, S. Hyun, J. Sung, Low-temperature , solvent-free solid-state synthesis of single-crystalline titanium nitride nanorods with different aspect ratios, *J. Solid State Chem.* 178 (2005) 755–760. doi:10.1016/j.jssc.2004.12.032.
- Q. Zhang, L. Gao, Ta 3 N 5 Nanoparticles with Enhanced Photocatalytic Efficiency under Visible Light Irradiation, *Langmuir*. 20 (2004) 9821–9827. doi:10.1021/la048807i.
- P.P.G.Æ.A. Gedanken, Æ.S.B. Makhlof, I.G.Æ.A.M.Æ.R. Abu-mukh, Synthesis and characterization of titanium nitride , niobium nitride , and tantalum nitride nanocrystals via the RAPET ( reaction under autogenic pressure at elevated temperature ) technique, *J. Nanoparticle Res.* 11 (2009) 995–1003. doi:10.1007/s11051-008-9550-5.
- M. Miki, T. Yamasaki, O. Yoshiyo, Preparation of Nanocrystalline NbN and (Nb,Al)N Powders by Mechanical Alloying under Nitrogen Atmosphere, *Mater. Trans.* 33 (1992) 839–844.
- J. Ma, Y. Du, Y. Qian, Low-temperature synthesis of nanocrystalline niobium nitride via a benzene-thermal route, *J. Alloys Compd.* 389 (2005) 296–298. doi:10.1016/j.jallcom.2004.08.004.
- Y. Li, L. Gao, Synthesis and Characterization of Nanocrystalline Niobium Nitride Powders, *J. Am. Ceram. Soc.* 7 (2003) 1205–1207.
- F.F.P. Medeiros, A.G.P. Silva, C.P. De Souza, Synthesis of niobium carbide at low temperature and its use in hardmetal, *Powder Technol.* 126 (2002) 155–160.
- F.F.P. Medeiros, M.F. V Moura, A.G.P. Silva, C.P. Souza, K.K.P. Gomes, U.U. Gomes, THE THERMAL DECOMPOSITION OF MONOHYDRATED AMMONIUM OXOTRIS ( OXALATE ) NIOBATE, *Brazilian J. Chem. Eng.* 23 (2006) 531–538.
- L. Lu, V. Sahajwalla, C. Kong, D. Harris, Quantitative X-ray diffraction analysis and its application to various coals, *Carbon N. Y.* 39 (2001) 1821–1833.
- Y. Ufuktepe, A. Hassan, S. Kimura, T. Hajiri, G. Myneni, H.E. Elsayed-ali, Structural , electronic , and mechanical properties of niobium nitride prepared by thermal diffusion in nitrogen, *Mater. Chem. Phys.* 141 (2013) 393–400.
- F.F.P. De Medeiros, A.G.P. Silva, C.P. De Souza, U.U. Gomes, Int . *Journal of Refractory Metals & Hard Materials* Carburization of ammonium paratungstate by methane : The influence of reaction parameters, *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 27 (2009) 43–47. doi:10.1016/j.ijrmhm.2008.03.001.

INPI. Instituto Nacional da Propriedade Industrial (Natal, RN). Rayane Ricardo da Silva. **Processo de obtenção de nitreto de nióbio através de reação gás-sólido com nitrogênio em pressão atmosférica.** Patente: Privilégio de Inovação. Número do registro: BR 1020180041495. Depósito: 01/03/2018.

# CAPÍTULO 2

## TÉCNICAS ASSOCIADAS DE REMEDIAÇÃO DE CONTAMINAÇÃO DA ÁGUA E DO SOLO POR HIDROCARBONETOS: ESTUDO DE CASO EM POSTO DE COMBUSTÍVEL

**José Eduardo Taddei Cardoso**

UNESP, Faculdade Engenharia de Bauru

Bauru – SP

**Paulo Cesar Lodi**

UNESP, Faculdade Engenharia de Bauru

Bauru – SP

**Ana Maria Taddei Cardoso de Barros**

UNESP, Faculdade Engenharia de Bauru

Bauru – SP

eficiência da remoção de benzeno.

**PALAVRAS-CHAVE:** Hidrocarbonetos.

Remediação. Postos de Gasolina.

**ABSTRACT:** This work presents an evaluation of remediation techniques in water and soil contamination processes by hydrocarbons applied at a fuel station in the city of Itaporanga / SP regarding to previous research studies carried out by CETESB in soil and water analyzes, monitoring, investigations and remediation carried out by companies hired by CETESB. The associated techniques were Pump and Treat (PT) in conjunction with the Air Sparging process, and the processes of Advanced Oxidation (AOP) and Bioremediation were applied concurrently. The application of the remediation techniques recovered 2200 liters of diesel oil, in a period of 1199 days with 100% efficiency. Possible leaks of diesel oil during the process may have compromised the efficiency of benzene removal.

**KEYWORDS:** Hydrocarbons. Remediation. Fuel station.

### 1 | INTRODUÇÃO

O crescimento populacional e das atividades industriais nas últimas décadas trouxeram consigo impactos ambientais

**RESUMO:** Este trabalho apresenta uma avaliação de técnicas de remediação em processos de contaminação da água e do solo por hidrocarbonetos empregadas em posto de combustível na cidade de Itaporanga/SP, baseando-se em estudos investigativos prévios realizados pela CETESB, em análises do solo e da água, monitoramento, investigações e remediações realizados por empresas contratadas pela CETESB. As técnicas associadas foram de Bombeamento e Tratamento (*Pump And Treat*) (PT) em conjunto com o processo *Air Sparging*, e de forma concomitante, foram aplicados os processos de Oxidação Avançada (POA) e de Biorremediação. A aplicação das técnicas de remediação recuperou 2200 litros de óleo diesel, num período de 1199 dias com eficiência de 100%. Possíveis vazamentos de óleo diesel durante o processo podem ter comprometido a

diversos, sendo a contaminação das águas superficiais e subterrâneas o de mais destaque.

A alteração da qualidade das águas interfere diretamente na disponibilidade das mesmas para fins nobres, como abastecimento doméstico, irrigação, entre outros. Segundo Sperling (2005), a qualidade da água está diretamente relacionada as condições naturais de seu entorno e ao uso e ocupação do solo do meio que se encontram. Nesse sentido, as atividades de refinarias de petróleo e seus derivados representam uma grande fonte de contaminação, tanto da água como do solo.

O principal problema de contaminação por gasolina, por exemplo, está relacionado com hidrocarbonetos aromáticos, como benzeno, tolueno e xileno que representam cerca de 10 a 59% da composição da gasolina. Estes compostos são tóxicos e possuem maior mobilidade em água e sua solubilidade é de 3 a 5 vezes maior que de outros compostos.

No tocante às águas subterrâneas, os cuidados para evitar este tipo de contaminação devem ser maiores, devido a problemática nos processos de identificação e remediação. As principais causas de vazamentos são por falha humana durante a descarga de combustível e defeito na estrutura do tanque.

Uma ferramenta muito utilizada no intuito de identificar problemas de contaminação por combustíveis é a realização de monitoramentos e investigações nos locais desejados. Uma vez constatado o problema, é necessário que se tomem as medidas legais e ambientais no sentido de atenuar os riscos, aplicando-se técnicas de remediação na área ou local afetado. Existem diversos processos de remediação utilizados para eliminar contaminantes específicos no solo e águas subterrâneas. Nesse sentido este artigo apresenta avaliações da eficiência de processos de remediação associados utilizados em posto de combustível em município do interior paulista.

## 1.1 Hidrocarbonetos Aromáticos

Os Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos (HAP), também conhecidos como HPAs (Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos) são compostos químicos que constituem vários tipos de combustíveis e são responsáveis por boa parte da poluição atmosférica que afeta o meio ambiente. Existem várias formas de HAP que diferem em sua estrutura química específica, mas todos contêm seis anéis de carbono, chamados de anéis aromáticos. Os anéis aromáticos são prejudiciais porque são difíceis de neutralizar e destruir levando-se a um acúmulo de HPAs tóxicos no ambiente e nos tecidos do corpo humano. A incorporação dos hidrocarbonetos pelos animais e as plantas representa um impacto na cadeia alimentar pois se concentram nos organismos e são transferidos para outros níveis tróficos sem alteração de sua estrutura.

Os hidrocarbonetos presentes no petróleo correspondem a uma complexa mistura de componentes, com quatro frações principais: hidrocarbonetos saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos. A fração aromática é diferenciada em hidrocarbonetos

monoaromáticos, como benzeno, tolueno e xileno (BTEX) e hidrocarbonetos poliaromáticos.

## 1.2 Técnicas De Remediação De Btex

A aplicabilidade de um método de remediação depende de vários fatores, tais como, o tipo de contaminante, da área contaminada e dos recursos técnicos disponíveis, podendo-se optar pela técnica de remediação *in situ*, ou seja, quando aplica-se o tratamento no local da contaminação ou *ex situ*, quando remove-se o material contaminado para ser tratado em outro local, porém a técnica *ex situ* geralmente apresenta maior custo em relação ao *in situ* (SILVA, 2007).

Esse processo consiste de aplicação de vácuo em poços de extração locados na região de ocorrência da pluma de contaminação para indução de um fluxo multi-fásico em subsuperfície. A extração da parte líquida causa rebaixamento do nível de água local e consequentemente aumenta a camada não saturada. O vácuo aplicado induz a migração de vapores através dos poços de extração que, por sua vez, através da disponibilização de oxigênio na zona não saturada acelera a degradação biológica da fase residual dos compostos presentes no solo (SILVA, 2009).

Outra técnica de remediação utilizada é a *Air Stripping* (AS) que consiste em uma tecnologia de remoção do contaminante orgânico por aeração onde a água bombeada contaminada mistura-se a uma corrente de ar descontaminado; o ar faz com que os compostos químicos dissolvidos na água passem para o estado de vapor; esse gás é então coletado e posteriormente tratado (TIBURTIUS *et al.*, 2004). O processo *Air Stripping* é o processo mais utilizado na remediação de águas subterrâneas contaminadas por hidrocarbonetos e usualmente está associado ao processo de “*Pump and Treat*” (PT).

De acordo com Abdanur (2005), o tempo da remediação pode variar de acordo com os fatores de complexidade, apresentando uma duração média de 10 anos em situações de tratamento de grandes volumes de contaminantes do solo e da água subterrânea.

## 2 | OBJETIVO

Avaliar a eficiência da associação de técnicas de remediação aplicadas para conter a contaminação em água subterrânea em postos de combustíveis da cidade de Itaporanga-SP.

## 3 | METODOLOGIA

### 3.1 Área de Estudo

O posto localiza-se na região sudoeste do Estado de São Paulo, no município de Itaporanga, cerca de 350 km de São Paulo.

As características geológicas e hidrogeológicas do município estão inseridas no domínio da Província da Depressão Periférica Paulista, as quais se caracterizam pela predominância de rochas sedimentares da Bacia do Paraná. Os solos da região são compostos, principalmente, por Argissolos Vermelho Amarelos, Latossolos Vermelhos e Vermelho Amarelos.

### 3.2 Histórico da Área

Em fevereiro de 2009, foi realizado um processo investigatório de passivo ambiental através da análise de amostras de solo e água. Diversos pontos foram analisados e mapeados ao longo do estudo. Nesta data inicial, não foram detectadas concentrações de BTEX e PAH acima dos valores de intervenção da (CETESB, 2005). Porém, em março de 2010, em virtude de um vazamento em um tanque de combustível, após a realização de um estudo investigatório detalhado, foram identificadas concentrações de hidrocarbonetos acima dos valores de intervenção da (CETESB, 2005), conforme a Tabela 1.

Local	Fase	Parâmetro
PT11 e PT16	Fase dissolvida	Benzeno, Xilenos Totais, Naftaleno, Fenantreno
PT16	Fase Retida	Benzeno
PT11, PT10, PT11, PT12, PT16	Fase Livre	-----

Tabela 1 - Resumo das fases detectadas na Investigação Detalhada.

Fonte: VERHNJAK, 2015.

Com o objetivo inicial de remoção da fase livre, em março de 2010, após a delimitação das plumas de contaminação (PT13, PT14, PT15, PT17, PT19 e PT20), iniciou-se o processo de remediação através da aplicação do sistema *Pump and Treat* (PT), ao mesmo tempo, ocorreu o tratamento da potencial fase dissolvida remanescente.

Em junho de 2010, foram detectadas a presença de fase livre nos poços (PT1: 2,358 m, PT4: 0,499 m, PT10: 0,016 m, PT11: 0,350 m, PT12: 3,520 m, PT16: 0,018 m).

Após monitoramento dos poços, em 06/10/10, apenas nos poços (PT4: 0,010 m e PT16: 0,012 m) apresentaram a presença de hidrocarbonetos na fase livre.

Em 09/06/2011, foi aplicado peróxido de hidrogênio nos poços de monitoramento

(PT3, PT10, PT11, PT13, PT14, PT15 e PT16).

No dia 08/11/2011, ocorreu o início da aplicação da solução nutritiva de bioestimulante nos poços de monitoramento PT10 e PT16, na quantidade de 1 Kg cada e no poço PT11 a quantidade de 0,5 Kg.

Com a leitura dos relatórios de investigação, análise de risco, e levantamento bibliográfico realizado em estudos anteriores, foram selecionados dois sistemas de remediação aplicados no posto de revenda de combustíveis.

O sistema de remediação empregado foi o Bombeamento e Tratamento (*Pump And Treat*) (PT) em conjunto com o processo *Air Sparging*, e de forma concomitante, foram aplicados os processos de Oxidação Avançada (POA) e de Biorremediação.

Para a discussão dos resultados foram utilizados os valores de coletas de água subterrânea nos poços de monitoramento para as análises dos parâmetros BTEX, PAH e Etanol durante o processo de remediação.

Os resultados obtidos na remediação, através de amostras retiradas dos poços de monitoramento para a descontaminação da água subterrânea e do solo, foram discutidos a partir da análise da eficiência das técnicas de remediação empregadas, foram compilados os dados obtidos em monitoramento e aplicada a equação 1 de acordo com SHARMA *et al.* (2004):

$$E (\%) = 1 - (C_f / C_0) \times 100 \quad (1)$$

Onde:

- E: é a eficiência da remediação;
- $C_f$ : concentração final do contaminante;
- $C_0$ : concentração inicial de contaminante.

## 4 | RESULTADOS

A partir da investigação Detalhada realizada em abril de 2010 foram identificadas as seguintes fases:

a) Fase livre:

Nos poços PT1, PT10, PT11, PT12 e PT16 foram identificadas a fase livre; e os valores encontram-se na Tabela 2.

Data	Quantidade de fase livre (cm)				
	PT1	PT10	PT11	PT12	PT16
Investigação Detalhada	41,5	2,2	93,5	248,6	3,4

Tabela 2 - Quantidade de fase livre identificada nos poços de monitoramento.

Fonte: CBC Ambiental, 2013

Após a aplicação das técnicas, foram computados os resultados das análises dos poços de monitoramento e a quantidade de contaminante na fase livre no período de remediação, conforme ilustrado na Figura 1.

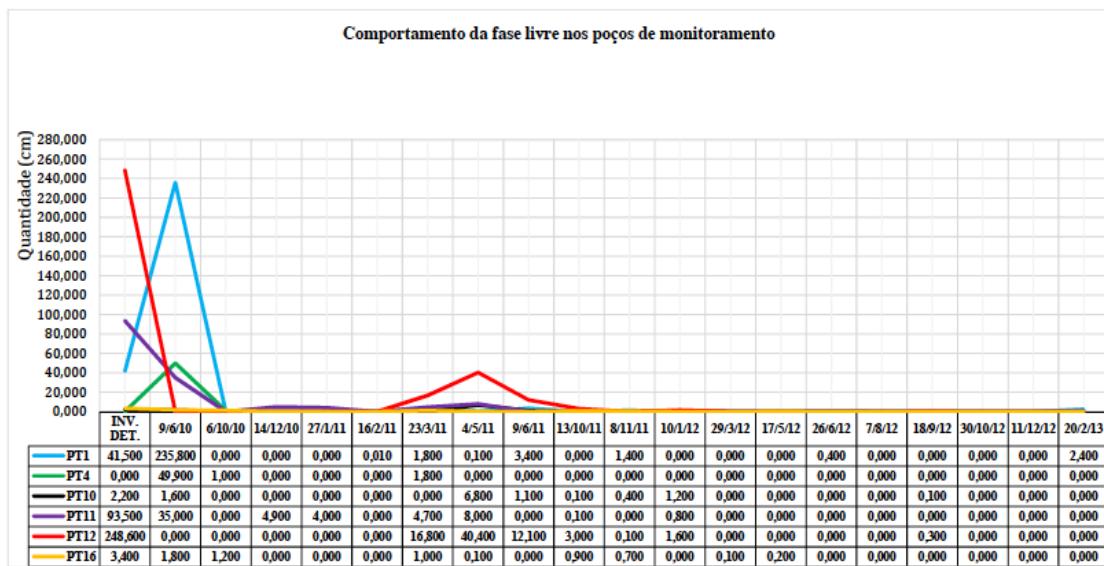


Figura 1: Comportamento da fase livre nos poços analisados.

Fonte: VERHNJAK,2015.

No dia 06/10/10, os poços de monitoramento PT1, PT4, PT10, PT11, PT12 e PT16 tiveram suas concentrações reduzidas na fase livre, sendo que nos poços PT1, PT11, PT12 e PT 16, ocorreu uma remoção total.

O ligeiro aumento notado no PT1, em 20/02/2016, deve-se ao deslocamento das plumas contaminadas provocado pelo bombeamento em poços vizinhos.

O comportamento das plumas no PT10 foi distinto uma vez que no período de outubro de 2010 a março de 2011 mantiveram-se ausentes nas análises, reaparecendo posteriormente devido a possíveis vazamento em bomba de combustível.

b) Fase dissolvida:

As análises de BTEX e PAH foram realizadas nos poços PT11, PT13, PT14, PT16, PT17, PT18, PT19 e PT20. Os resultados estão expostos na Tabela 3.

Parâmetros		LQ ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ) PT11	Amostras		V.I CETESB Água
			PT16		
BTEX	Benzeno	0,703	101,932	133,287	5,00
	Tolueno	1,00	< L.Q	< L.Q	700,00
	Etilbenzeno	1,00	< L.Q	< L.Q	300,00
	Xilenos Totais	2,750	751,240	1338,734	500,00
	BTEX total		853,172	1472,021	

PAH	Naftaleno	0,155	<b>3763,969</b>	<b>2301,330</b>	140,00
	Fenantreno	0,238	<b>1277,552</b>	<b>654,420</b>	140,00
	Benzo (a) Pireno	< L.Q	< L.Q	< L.Q	0,70
	Indeno (1,2,3) Pireno	< L.Q	< L.Q	< L.Q	0,17
	Dibenzo(a,h) Antraceno	< L.Q	< L.Q	< L.Q	0,18
	PAH's Total		<b>5041,521</b>	<b>2955,750</b>	

Tabela 3 - Análise dos Parâmetros BTEX e PAH – Água (04/2010).

L.Q - Limite de Quantificação Laboratorial

V.I - Valores de Intervenção de CETESB (2005) para águas subterrâneas

Fonte: VERHNJAK, 2015.

De acordo com a Tabela 3, verifica-se que ocorreram altas concentrações de Benzeno e Xileno nos poços PT11 e PT16, com valores acima dos limites determinados pela CETESB. Quanto ao PAH em água, as concentrações de Naftaleno e Fenantreno encontradas foram superiores aos valores de intervenção. A eficiência dos processos de remediação nas análises de BTEX e PAH das amostras retiradas no dia 05/06/2013 estão descritos na Tabela 4.

	Parâmetros (05/06/2013)	PT11 (%)	PT16 (%)
BTEX	Benzeno	<b>5,52</b>	96,77
	Tolueno	99,76	99,07
	Xilenos Totais	99,11	99,05
	Etilbenzeno	96,00	<b>66,15</b>
PAH	Naftaleno	99,60	99,31
	Fenantreno	99,01	98,25

Tabela 4 - Resumo da Eficiência (E).

Fonte: VERHNJAK, 2015.

Pode se observar que os processos de remediação apresentaram eficiência superior a 95%, com exceção do Benzeno no PT-11 (5,52%) e do Etilbenzeno no PT-16 (66,15%). Esta variação se deu muito provavelmente pela ocorrência de novos vazamentos de óleo diesel. Portanto, a associação das técnicas de remediação apresentou ótima eficiência. A Figura 2 e Tabela 5 seguintes apresentam os resultados obtidos para o produto recuperado.

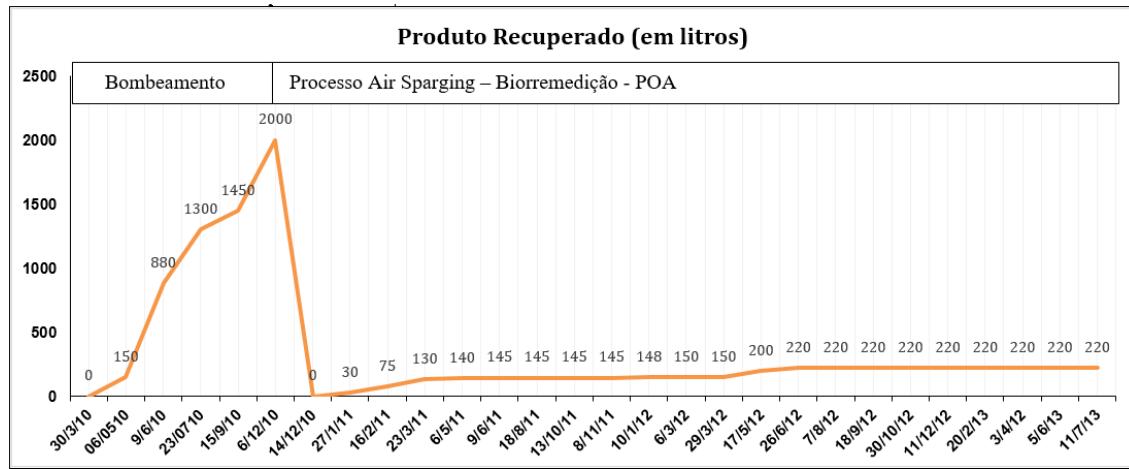


Figura 2: Produto recuperado.

Fonte: VERHNJAK, 2015.

De acordo com os dados obtidos em relação à técnica de remediação aplicada, pode-se observar na Tabela 5, que no período de 30/03/2010 a 14/12/2010 recuperaram-se 2000 litros, representando uma remoção de 90,90% do óleo diesel em 259 dias durante a operação do sistema PT. Já no período de 11/07/2013 foram recuperados 220 litros, em 940 dias de operação do sistema de biorremediação e POA. Na somatória dos processos 2.220 litros de diesel foram restaurados.

Período	Dias	Remoção	%
30/03/2010 a 14/12/2010	259	2000	90,90
14/12/2010 a 11/07/2013	940	220	9,09
<b>Total</b>	<b>1199</b>	<b>2220</b>	<b>100%</b>

Tabela 5 - Recuperação de óleo diesel.

Fonte: VERHNJAK, 2015.

## 5 | CONCLUSÕES

Diante dos resultados obtidos, pode-se concluir que:

- Houve a remoção de 100% da quantidade de fase livre detectada inicialmente, assegurando a eficiência da associação de técnicas de remediação no tratamento de BTEX;
- Possíveis vazamentos de óleo diesel durante o processo podem ter comprometido a eficiência da remoção de benzeno;
- A aplicação das técnicas de remediação recuperaram 2200 litros de óleo diesel, num período de 1199 dias com eficiência de 100% e,
- A utilização de técnicas de remediação associadas demonstrou-se uma boa alternativa para mitigar o impacto ambiental relativo a estes casos avaliados.

## REFERÊNCIAS

- ABDANUR, A. **Remediação de Solo e Águas Subterrânea Contaminadas por Hidrocarbonetos.** Dissertação (Mestrado). 2005. Duque de Caxias. 2005.
- ANP – AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO. **Anuário Estatístico de Petróleo e do Gás Natural 2005b.** Disponível em: <http://www.anp.gov.br/>. Acesso em: dez. 2016.
- CBC AMBIENTAL. **Relatório de Monitoramento da Eficiência e Eficácia nº 07.** Itaporanga -SP. 50 p. 2013.
- CETESB - COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. 2005. **Gerenciamento de riscos: planos de contingência para vazamentos de óleo no mar.** Disponível em: <http://www.cetesb.sp.gov.br/gerenciamento-de-riscos/>. Acesso em: mai. 2016.
- CONAMA - CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. **Resolução no 274/00,** 2000. Disponível em: [www.mma.gov.br/port/conama/res/res00/res27400.html](http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res00/res27400.html). Acesso em set 2016.
- SHARMA, H.D.; REDDY, K. R. **Geoenvironmental Engineering.** John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2004, 968 p.
- SILVA, P.T. S. **Estudos dos processos oxidativos avançados para tratamento dos solos contaminados por hidrocarbonetos policíclicos aromáticos.** 2007. 199f. Tese (Doutorado). Universidade Federal de Pernambuco. Recife. 2007.
- SOUZA, R. B. G. (2015). **Avaliação da contaminação por hidrocarbonetos do solo e da água da região de Avaré,** Dissertação de mestrado, Faculdade de Engenharia de Bauru, Bauru, 2015 (em andamento).
- VERHNJAK, M. S. S. **Avaliação da eficiência da técnica de remediação de solo contaminado por hidrocarbonetos,** Dissertação de mestrado, Faculdade de Engenharia de Bauru, Bauru, 2015.
- VON SPELING, Marcos. **Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos.** #. Ed. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental; Universidade Federal de Minas Gerais; 2005.
- TIBURTIUS E.R. L., ZAMORA P. P.; LEAL E. S. **Contaminação de Águas por BTXS e Processos Utilizados na Remediação de Sítios.** 2004. n° 3. Vol.27. - pp. 441-446. Química Nova. 2004.

# CAPÍTULO 3

## TÉCNICAS DE MANEJO PARA RECUPERAÇÃO DE POMAR DE CUPUAÇUZEIRO COM HISTÓRICO DE ALTA INFESTAÇÃO DA DOENÇA VASSOURA-DE-BRUXA

**Hynameyka Evangelista de Lima Primo**

Embrapa Roraima, Boa Vista, RR

**Teresinha Silveira Costa Albuquerque**

Embrapa Roraima, Boa Vista, RR

**Alcides Galvão dos Santos**

Embrapa Roraima, Boa Vista, RR

**Rosiere Fonteles de Araújo**

Universidade Federal de Roraima, Centro de Ciências Agrárias, Boa Vista, RR

**Ezequiel Souza Queiroz**

Universidade Estadual de Roraima, Programa de pós graduação em Agroecologia, Boa Vista, RR

**Raimundo Silva Araújo**

Universidade Estadual de Roraima, Programa de pós graduação em Agroecologia, Boa Vista, RR

2013 até 2015, realizou-se a adubação das plantas com base na análise de solos, retirada das vassouras e aplicação de pasta bordalesa. Os resíduos de podas foram enterrados. Em abril de 2017, observou-se a redução de 97% da incidência e de 70% até 100% na severidade da doença, com consequente recuperação da produção, demonstrando a importância do manejo para a cultura, sendo os resultados divulgados para agricultores, técnicos e alunos.

**PALAVRAS-CHAVE:** *Moniliophthora perniciosa; Theobroma grandiflorum;* severidade de doença; podas fitossanitárias; manejo integrado.

**ABSTRACT:** The objective of this work is to report an experience done in the agricultural property where integrated management measures was adopted in a witches' broom infested cupuassu tree orchard, aiming at reducing the incidence and severity of the disease and recovering a crop productivity. In the cupuaçzeiro orchard, located in the municipality of Rorainópolis/RR, there were plants presenting varying severity of witches' broom. Drastic pruning, phytosanitary pruning and the remotion of some plants in the area was done to increase spacing. From 2013 to 2015, a fertilization of the plants was carried out based on soil analysis, removal of brooms and application of Bordeaux paste. The pruning wastes were buried. In April 2017, there were a

**RESUMO:** Este trabalho tem como objetivo relatar a experiência em área de produtor da agricultura familiar no município de Rorainópolis no estado de Roraima, onde foram adotadas medidas de manejo integrado da doença vassoura-de-bruxa em cupuaçzeiro, visando reduzir a incidência e severidade da doença e recuperar a produtividade da cultura. No pomar de cupuaçzeiro, localizado no município de Rorainópolis/RR, havia plantas apresentando níveis variados de severidade de vassoura-de-bruxa. Realizou-se podas drásticas, podas fitossanitárias e eliminação de algumas plantas da área, para aumentar o espaçamento. De

reduction of 97% in incidence and of 70% until 100% in severity of disease, resulting in a recovery of production, demonstrating the importance of integrated management for the crop, being the results disseminated to farmers, technicians and students.

**KEYWORDS:** *Moniliophthora perniciosa*; *Theobroma grandiflorum*; severity of disease; phytosanitary prunings; integrated management.

## 11 INTRODUÇÃO

O cupuaçzeiro [*Theobroma grandiflorum* (Willd. ex Spreng.) K. Schum.] é uma espécie nativa da região Amazônica e o seu cultivo ainda encontra-se em processo de domesticação, havendo diversos aspectos que necessitam ser melhor definidos em termos de indicações e recomendações com base técnico-científica (SILVA JUNIOR et al., 2011). Nas últimas décadas seu cultivo para produção de frutos, tornou-se importante para a agricultura no norte do Brasil, sendo uma interessante alternativa de exploração agrícola na Amazônia, apresentando importância tanto social quanto econômica, permitindo a geração de emprego e renda para os produtores rurais da região, incentivando sua permanência no campo (RIBEIRO, 2000).

Cerca de 40% do peso total do fruto do cupuaçu corresponde a polpa, que se destaca pelas características de sabor, aroma e possibilidades de utilização doméstica e agroindustrial. Sendo a parte mais frequentemente usada no preparo caseiro de sucos, sorvetes, tortas, licores, compotas, geleias e biscoitos. Na Indústria é empregada na fabricação de sorvetes, iogurtes e outros produtos lácteos, e compotas (SUFRAMA, 2003). Assim, a polpa do cupuaçu é responsável por garantir o sustento de praticamente todo o fluxo de produção, tanto industrial quanto artesanal, permitindo que o mercado se consolide regionalmente e com perspectivas promissoras de incorporá-lo nos mercados de outras regiões do Brasil e mesmo no mercado internacional (MULLER et al., 1995; LORENZI, 2000; RIBEIRO, 2000).

Em cultivos de monocultura o crescimento do cupuaçzeiro varia de 4 a 8 metros de altura, com uma copa de até 7 metros de diâmetro, porém em cultivos consorciados essa planta pode atingir uma altura de 20 metros e diâmetro de caule à altura do peito de 45 centímetros (VENTURIERI et al., 1993; ROCHA NETO et al., 1999). Segundo MULLER et al. (1995), plantas de cupuaçzeiro com mais de oitenta anos de idade podem apresentar boa produtividade devido ao seu crescimento perene.

Nos últimos anos, com a valorização dos produtos da Amazônia, houve grande incremento no plantio de cupuaçzeiro no norte do país (LIMA et al., 2013). Entretanto, nos Estados da região Norte, a falta de conhecimento sobre a condução da cultura por parte dos produtores da região tais como, elevada desuniformidade populacional das plantas, deficiências nutricionais e ocorrência de doenças e pragas impuseram uma redução na produtividade da cultura, causando prejuízos tanto imediatos quanto a longo prazo aos produtores (KERR & CLEMENT, 1980; SCHULTES, 1979).

A doença que mais afeta o cupuaçuzeiro na região Norte do Brasil ainda é a vassoura-de-bruxa causada pelo fungo *Moniliophthora perniciosa* (Stahel) AIME & PHILLIPS-MORA, (2005). Este fungo é um parasita hemibiotrófico que apresenta duas fases fisiológicas e morfológicas distintas, propiciando ao fungo a vantagem de infectar tanto tecidos vivos como tecidos mortos do cupuaçuzeiro (LUZ et al., 1997). Ao infectar a planta, o fungo se desenvolve nos ramos da planta, atacando tecidos novos, induzindo um superbrotamento das gemas apicais e axilares de mudas e plantas adultas, engrossamento do ramo e emissão abundante de brotações laterais que resulta no sintoma mais característico da doença que é a formação de vassoura vegetativa, que dependendo da intensidade da severidade pode até matar a planta. A primeira fase do fungo é parasítica, de crescimento intercelular, encontradas em tecidos vivos, que é quando ele ataca o tecido da planta, no caso do ramo, formando a vassoura verde. Na segunda fase do fungo o crescimento ocorre intracelularmente, sendo encontrado somente em tecidos mortos (LUZ et al., 1997), causando o secamento do galho infectado, formando a vassoura seca devido a morte do tecido ou parte afetada passando a apresentar um aspecto amarronzado, com aparência similar a uma vassoura o que dá origem ao nome da doença (BENCHIMOL, 2001).

O plantio de vários materiais resistentes à vassoura-de-bruxa, aliado ao emprego de técnicas de manejo da doença que minimizem a propagação de epidemias, tais como adubação balanceada, podas de produção e fitossanitárias, nível de sombreamento equilibrado, uso de fungicidas eficientes, entre outros, podem promover melhor sanidade e, consequentemente, maior sustentabilidade aos pomares de cupuaçueiros (CRUZ & ALVES, 2001; ALVES et al., 2009).

Na região Norte do Brasil, os produtores convivem com a doença vassoura-de-bruxa por meio da poda das vassouras secas, mas, à medida que a planta vai ficando com porte elevado, aumenta-se à dificuldade de se fazer a poda. Entretanto, plantas de porte mais baixo podem ser obtidas se modificações na arquitetura da copa forem realizadas, a partir de podas de formação, facilitando a poda dos ramos afetados, reduzindo a incidência das vassouras e, por conseguinte, a perda de frutos. Em pomares de cupuaçueiros as podas favorecem o crescimento e desenvolvimento das plantas, possibilitando a adequada condução e limpeza fitossanitária das plantas (LIMA-PRIMO et al., 2014; ALBUQUERQUE & LIMA-PRIMO, 2017).

Entretanto, a maioria dos produtores não utilizam as tecnologias de manejo disponíveis para a implantação e manejo dos pomares de cupuaçueiros, favorecendo a disseminação da doença vassoura-de-bruxa, e consequentemente aumentando a incidência e severidade da doença nos pomares. Em decorrência disso ocorre redução da produção, desestimulando os agricultores em continuar com o cultivo, havendo o abandono da maioria dos pomares. Visando a divulgação das boas práticas de manejo do cupuaçuzeiro para o controle da vassoura-de-bruxa, pelo manejo das plantas através da poda de condução e fitossanitária, realizou-se este trabalho, que constou da instalação de Unidade Demonstrativa, em área de produtor de cupuaçu

com histórico de alta infestação pela doença vassoura-de-bruxa do cupuaçuzeiro no estado de Roraima.

## 2 | DESCRIÇÃO DA EXPERIÊNCIA

Em 2012, após a realização de visitas técnicas por pesquisadores e analistas da Embrapa Roraima aos produtores de cupuaçu da região norte e sul do estado de Roraima, verificou-se que os pomares se encontravam com alta infestação da doença vassoura-de-bruxa. Observou-se durante as visitas que o manejo das plantas não era realizado na maioria dos pomares por falta de conhecimento tecnológico por parte dos produtores, e em algumas propriedades onde o produtor tentava combater a doença, o manejo não era realizado de forma adequada, fazendo com que os produtores abandonassem o plantio, e em sua maioria utilizavam a queimada para eliminar o cultivo infestado pela doença, e como forma de facilitar a derrubada das árvores para implantação de outra cultura.

Em decorrência disso, a Embrapa Roraima selecionou uma propriedade com pomar de cupuaçuzeiro, que apresentava alta infestação pela doença vassoura-de-bruxa, para implantação de uma unidade demonstrativa (UD) em boas práticas de manejo do cupuaçuzeiro para aplicar na prática as técnicas agrícolas para pomares estabelecidos e utilizar esta UD para realização de eventos de transferência de tecnologias para os produtores da região. O pomar foi instalado em outubro de 1999, cultivado em consórcio com açaizeiros e outras árvores frutíferas, estabelecido em área de produtor da agricultura familiar, localizada no km 06 da Vicinal 19, no município de Rorainópolis/RR.

A avaliação da incidência e severidade da doença vassoura-de-bruxa do cupuaçuzeiro foi realizada conforme metodologia descrita por SOUZA et al. (2009). A primeira avaliação foi realizada em outubro de 2013, e em seguida realizou-se a adoção de práticas de manejo da doença em campo, por meio das podas. Como medida de manejo da vassoura-de-bruxa nas plantas atacadas parcialmente pela doença, as podas de limpeza foram realizadas de quatro em quatro meses, quando foram retiradas as vassouras verdes e secas dos cupuaçueiros atacados, ou seja, foram podadas as superbrotações causadas pela vassoura-de-bruxa e os ramos secos, bem como os frutos mumificados. O ramo foi cortado cerca de 30 cm antes do aparecimento do sintoma de engrossamento causado pela vassoura-de-bruxa, removendo parte do ramo sem sintomas e a parte atacada do ramo pelo fungo. Entretanto, como havia plantas com diferentes níveis de severidade da doença e necessitando de podas drásticas para redução da altura e diâmetro copa da planta, foram adotadas medidas de manejo diferentes conforme a necessidade de cada planta para recuperação do pomar. Assim, a prática de renovação das plantas altamente infestadas por vassoura-de-bruxa, foi feita da seguinte forma:

- Em plantas malconduzidas, que apresentavam porte de até 3 m de altura e alta infestação de vassoura-de-bruxa, realizou-se poda drástica, retirando-se 40% da copa e removendo todos os ramos atacados pelo fungo, retirando-se os ramos jovens atacados (vassouras verdes), os ramos velhos (vassouras secas) e todos os frutos que apresentavam-se infectados, bem como ramos ladrões ou mal posicionados na planta, o que permitiu maior arejamento da copa.
- Nas plantas com porte elevado (altura maior que 3 m) e com qualquer nível de severidade de vassoura-de-bruxa, realizou-se a poda drástica, decepando a planta, com remoção total da copa, cortando-se o tronco na altura de 1,0 m a 1,5 m do solo.

Após a realização das podas de limpeza e fitossanitária foi necessário passar pasta bordalesa nos cortes, evitando que servissem de entrada para patógenos. A pasta bordalesa pode ser preparada com cal hidratada (150 g) e sulfato de cobre (200 g), sendo cada substância dissolvida em 500 mL de água morna. A seguir despejar a solução de sulfato de cobre na solução de cal, misturando bem e adicionar 4 L de água, obtendo-se 5 L de pasta bordalesa.

A adoção de tais práticas de manejo teve que ser acompanhado da fertilização das plantas, para favorecer a brotação dos cupuaçuzeiros e recuperação da copa. Além disso, durante o período de recuperação, as plantas não sofreram estresse hídrico, devido a manutenção da umidade no solo via irrigação, sendo este um fator importante.

Também foi realizada a limpeza da área com a remoção de ramos, cascas de frutos, folhas e restos de frutos mumificados, os quais foram enterrado em local distante do pomar, evitando-se com isso a dispersão do fungo. Posteriormente, foi feita a pulverização das plantas com fungicida a base de oxicloreto de cobre, para manter a sanidade do pomar. A poda drástica foi realizada não só como forma de controle da doença vassoura-de-bruxa, como também para reduzir a altura das plantas, visto que em plantas com altura acima de quatro metros, os frutos rachavam ao cair no chão. Nas plantas podadas, após a brotação dos novos ramos, foi feita a desbrota de ramos em excesso e poda de formação da planta como um todo, deixando três a quatro ramos bem posicionados para formar o esqueleto da nova planta.

No início de 2014, verificou-se a necessidade de retirar algumas plantas da área para reduzir a densidade de plantio, de forma a obter um espaçamento de no mínimo 4 m x 4 m e aumentar a aeração entre as plantas. Nesta ocasião, coletou-se o solo para realização de análises químicas, de acordo com o método descrito por RAIJ et al. (2001). Em sequência foi realizada a calagem e adubação conforme as necessidades da cultura, com base na análise de solo e segundo a tabela de recomendação para a cultura (FRAZÃO & VIÉGAS, 2006) e esta foi repetida nos anos de 2015 e 2016.

O monitoramento do surgimento das vassouras foi realizado a partir de junho de

2014, após a formação da nova copa, realizando-se podas fitossanitárias para retirada dos ramos afetados a cada três meses, com posterior aplicação de pasta bordalesa na área cortada. Todos os resíduos de podas foram enterrados, conforme realizado anteriormente

Em abril de 2017, avaliou-se a severidade e incidência da doença nas plantas, e quantificou-se também o número de frutos presentes nas plantas. Além disso, foi elaborado um questionário para levantamento dos dados da safra de 2016, de forma a relatar o procedimento adotado em relação ao descarte dos resíduos de podas, casca e sementes, bem como a comercialização da polpa, e a experiência que o produtor adquiriu com as práticas adotadas em sua propriedade.

Como prática de manejo também foi recomendado ao produtor, que os resíduos de podas fitossanitárias - ramos com vassouras verdes e secas, folhas, frutos mumificados e casca de frutos contaminados pelo fungo *Moniliophthora perniciosa* podem ser utilizados na produção de composto orgânico ou deverão ser enterrados, para prevenir infestações severas da doença. As folhas não contaminadas que caem naturalmente devem ser mantidas no chão, sob a copa do cupuaçuzeiro, de forma a amortecer a queda dos cupuaçus, evitando rachaduras, por ocasião da maturação dos frutos.

### 3 | RESULTADOS

No início do trabalho as plantas de cupuaçuzeiro apresentavam porte elevado e níveis variados de severidade e incidência de vassoura-de-bruxa no pomar, podendo-se observar na Tabela 1 que, no ano de 2013, 100% das 65 plantas avaliadas apresentavam níveis de severidade variando de 1% a 74%.

Severidade da Vassoura-de-bruxa *		Incidência de plantas com vassoura-de-bruxa por ano				
Notas	Severidade (%)	2013	2014	2015	2016	2017
1	0	0	28	63	63	63
2	1 a 4	5	6	2	2	2
3	5 a 9	20	10	0	0	0
4	10 a 14	14	17	0	0	0
5	15 a 24	13	3	0	0	0
6	25 a 49	10	1	0	0	0
7	50 a 74	3	0	0	0	0
8	acima de 75	0	0	0	0	0

**Tabela 1.** Efeito da adoção de medidas de manejo integrado sobre a severidade e incidência da doença vassoura-de-bruxa (*Moniliophthora perniciosa*) em plantas de cupuaçuzeiro nos anos de 2013 a 2017, em campo com infestação natural, no município de Rorainópolis/RR, Brasil

\*Escala de notas do diagrama ilustrativo da avaliação da vassoura-de-bruxa (SOUZA et al., 2009).

Após a realização das podas fitossanitárias e podas drásticas, constatou-se em maio de 2014, que a incidência da doença caiu para 57%, não ultrapassando 49% de

severidade máxima. Segundo ALVES et al. (2012), a renovação da copa por meio de poda drástica complementadas com podas fitossanitárias promove uma melhoria da sanidade do pomar e um substancial aumento da produção.

A eliminação dos resíduos de podas drásticas e fitossanitárias, pelo enterramento, foi de suma importância para a redução da fonte de inóculo do patógeno da área, o que contribuiu diretamente para redução da severidade e incidência da doença no pomar. Segundo ANDEBRHAN et al. (1993), as vassouras que ficam na superfície do solo, além de produzirem poucas estruturas fúngicas do *M. perniciosa*, apresentam poucas chances do fungo atingir os órgãos suscetíveis da planta. Porém, se as vassouras-de-bruxa forem mantidas na planta, atuam como fonte de inóculo do patógeno nas partes mais altas das plantas, proporcionando maiores focos de infecção tanto em curta, como em longas distâncias.

Nos anos subsequentes (2015 e 2016) observou-se melhoria na sanidade do pomar, com melhor desenvolvimento dos cupuaçuzeiros e maior aeração das copas, sendo que cerca de 97% das plantas não apresentaram a doença. Após 18 meses da realização da poda drástica, observou-se que as plantas apresentavam renovação total da copa e alto vigor, bem como estruturas reprodutivas, o que garantiu a recuperação do pomar. Segundo relatos do produtor, a safra de 2016 garantiu uma produção de cerca de 1250 frutos, com produção média de 19 frutos por planta, com peso médio do fruto de 1,5 kg, totalizando em torno de 1.875 kg de frutos, os quais proporcionaram um total de 750 kg de polpa. A polpa foi comercializada no valor de R\$ 8,00 por quilo, gerando uma renda de aproximadamente R\$ 6.000,00. As sementes dos frutos foram utilizadas para fazer sabão e óleo para uso próprio, já as cascas de frutos foram usadas como adubo orgânico. Os resultados obtidos na Unidade Demonstrativa são decorrentes da adoção das boas práticas de manejo, tais como adubação das plantas, aplicação de fungicidas e podas, e são confirmados pelas palavras do agricultor: “Quando os técnicos vieram cortar as plantas, nós não acreditávamos que iria dar certo. Por isso, foi uma grande surpresa quando os novos ramos começaram a brotar e crescer, com plantas sadias. Também tínhamos árvores muito altas, que tornava difícil o combate da vassoura. Agora os cupuaçuzeiros estão com tamanho em que é possível fazer o manejo com bastante facilidade”.

O produtor comentou ainda que o uso das boas práticas de manejo para redução da severidade da vassoura-de-bruxa nos cupuaçuzeiros deu certo, pois diminuiu bastante e quase não aparece mais vassoura-de-bruxa nas plantas, e estas estão mais vigorosas e produtivas, produzindo frutos saudáveis, com aproveitamento total da polpa. Diferente do que ocorria em 2013, quando as plantas encontravam-se com alta infestação pela doença e havia 95% de perda dos frutos, que apresentavam a polpa deteriorada, desestimulando o produtor, que estava praticamente abandonando o plantio e com expectativa de eliminar todas as plantas. Comparando-se com os dados da avaliação de 2013 com os dados da avaliação realizada em abril de 2017, constatou-se uma redução em 97% da incidência e de 70% até 100% na severidade

da vassoura-de-bruxa nas plantas de cupuaçuzeiro. O produtor ficou entusiasmado com a recuperação do pomar após a adoção das medidas de manejo, que em outubro de 2016 implantou mais 43 mudas de cupuaçueiros provenientes de materiais promissores e selecionados, como resistentes e ou tolerantes à vassoura-de-bruxa, que foram doadas pela Embrapa Roraima.

A Unidade Demonstrativa transformou-se em ponto de referência para produtores da região, que procuram constantemente obter informações sobre o manejo de cupuaçueiros. Com isso, a Embrapa em parceria com outras instituições realizou e vem realizando cursos e dias de campo na unidade demonstrativa, para transferência de tecnologias aos produtores da região. A comunidade acadêmica de instituições de ensino superior de Roraima participa dos eventos realizados, o que tem contribuído para a formação de multiplicadores. Espera-se com isso aumentar a difusão das tecnologias, demonstrando na prática a viabilidade das ações.

## 4 | AGRADECIMENTOS

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq (PROC. Nº 445741/2014-7) pelo suporte financeiro e a PETROBRAS pelo patrocínio através do programa PETROBRAS Socioambiental (5850.0102917.16.2).

## REFERÊNCIAS

ALUQUERQUE, T.C.S., LIMA-PRIMO, H.E. Manejo da cultura e da doença vassoura-de-Bruxa. In: Lima-Primo, H.E. (Ed.). **Técnicas para o cultivo do cupuaçuzeiro**. Boa Vista, RR: Embrapa Roraima, 2017. p. 34-41, 2007.

ALVES, R. M. **Substituição de copa do Cupuaçuzeiro – método alternativo para controle da vassoura-de-bruxa**. Belém: 6 p, EMBRAPA, 2012. (Comunicado técnico, 236).

ALVES, R. M.; RESENDE, M. D. V.; BANDEIRA, B. S.; PINHEIRO, T. M.; FARIAS, D. C. R. Evolução da Vassoura-de-bruxa e avaliação da resistência em progêneres de cupuaçuzeiro. **Revista Brasileira de Fruticultura**, Jaboticabal, SP, v.3, n.4, p.1022-1032, 2009.

ANDEBRHAN, T., MADDISON, A. C., ARIAS, R., MAFFIA, L. A. Disease gradients of *Crinipellis perniciosa* on cocoa seedlings. In: RUDGARD, S. A., MADDISON, A. C., ANDEBRHAN, T., (Ed.). **Disease Management in cocoa: comparative epidemiology of witches' broom**. London: Chapman e Hall. Cap. 12, p. 157-154, 1993.

BENCHIMOL, R. L., ALBUQUERQUE, F. C., NASCIMENTO, R. M. Aspectos epidemiológicos da vassoura-de-bruxa do cupuaçuzeiro na microregião de Belém, P. A. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v.36, n.2, p.279-283, 2001.

CRUZ, E. D.; ALVES, R. M. **Avaliação de clones de cupuaçuzeiro, *Theobroma grandiflorum* (Willd. ex Spreng.) Schum., na Amazônia Oriental**. In: Simpósio de recursos genéticos para a América Latina e Caribe, 3., Londrina. 2001. Anais. Londrina: IAPAR/Embrapa Recursos Genéticos e Biotecnologia, 2001. p.281-283.

FRAZÃO, D.A.C.; VIÉGAS, I.J.M. **Cupuaçuzeiro: Nutrição, Calagem e Adubação**. Belém: Embrapa Amazônia Oriental, 2006. 6 p. (Embrapa Amazônia Oriental. Circular Técnica, 43)

KERR, W. E., CLEMENT, C.R. Práticas agrícolas de consequências genéticas que possibilitam aos índios da Amazônia uma melhor adaptação as condições ecológicas da região. **Acta Amazônica**, v.9, p.392-400, 1980.

LIMA, H. E., SANTOS, V. A., CHAGAS, E. A., RODRIGUEZ, C. A., ARAÚJO, M. C. R. Severidade da vassoura de bruxa em genótipos de cupuaçzeiro cultivados em sistemas agroflorestal (SAF's) e produção de genótipos tolerantes a doenças. **Cadernos de Agroecologia**. v.8, n. 2, 2013.

LIMA-PRIMO, H.E., ALBUQUERQUE, T. C. S., SANTOS, V. A., LINS, D. C. M., CARMO, I. L. G. S. **Severidade da vassoura-de-bruxa em plantas de cupuaçzeiro após a realização de poda drástica**. In: XXIII Congresso Brasileiro de Fruticultura, 2014, Cuiabá - MT. XXIII Congresso Brasileiro de Fruticultura, 2014.

LORENZI, H. **Árvores Brasileiras: Manual de identificação e cultivo de plantas arbóreas nativas do Brasil**. Nova Odessa: 3<sup>a</sup> Edição, São Paulo. 2000. 368 p.

LUZ, E. D. M. N., BEZERRA, J. L., RESENDE, M. L. V., OLIVEIRA, M. L. Cacau (*Theobroma cacao* L.) Controle de doenças. In: Ribeiro do Vale, F.X. & Zambolim, L. (Eds.). **Controle de doenças de plantas, grandes culturas**. Viçosa, UFV, v. 2, p. 617 – 622, 1997.

MÜLLER, C. H., FIGUEIREDO, F. J. C., NASCIMENTO, W. M. O., GALVÃO, E. U. P., STEIN, R. L. B.; SILVA, A. B., RODRIGUES, E. E. L. F., CARVALHO, J. E. U., NUNES, A. M. L., NAZARÉ, R. F. B., BARBOSA, W. C. **A cultura do cupuaçu**. Brasília: EMBRAPA-SPI. 1995. 62 p.

RAIJ, B. van; ANDRADE, J. C.; CANTARELLA, H.; QUAGGIO, J. A. **Análise química para avaliação da fertilidade de solos tropicais**. Campinas, Instituto Agronômico de Campinas, 2001. 285p.

RIBEIRO, G. D. **A cultura do cupuaçzeiro (*Theobroma grandiflorum* (Willd. ex Spreng.) Schum.) em Rondônia**. 2.ed. Porto Velho: EMBRAPA-CPAF Rondônia, 2000. 43p.

ROCHA NETO, O.G., OLIVEIRA JÚNIOR, R.C., CARVALHO, J. E. U., LAMEIRA, O.A., SOUZA, A. R., MARADIAGA, J. B. G. Cupuaçu. In: **Principais produtos extrativos da Amazônia e seus coeficientes técnicos**. Brasília: Instituto Brasileiro do meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis, Centro Nacional de Desenvolvimento sustentado das Populações Tradicionais, 1999. p. 24-40.

SCHULTES, R. E. The Amazônia as a source of new economic plants. **Economic Botany**, v.33, p. 258-266, 1979.

SILVA JUNIOR, J. F., SOBRINHO, R. J. A., FRANÇA, S. K. S., REIS, I. M. S., PEREIRA, G. T. Alterações fisiológicas em cupuaçzeiros sadios e infectados por vassoura de bruxa. **Nucleus**, v.8, n.1, abril. 2011.

SOUZA, M. G.; SOUZA, A. G. C. S.; ARAÚJO, J. C. A.; SOUSA, N. R.; LIMA, R. M. B. **Método para avaliação da severidade da Vassoura-de-bruxa em cupuaçzeiro em condições de campo**. Manaus: Embrapa Amazônia Ocidental, 2009. 11p.

VENTURIERI, G. A. **Cupuaçu: a espécie, sua cultura, usos e processamento**. Belém: Clube do Cupu, 1993. 108p.

# CAPÍTULO 4

## TELECONEXÕES ENTRE O EL NIÑO OSCILAÇÃO SUL E O MODO ANULAR AUSTRAL EM EVENTOS EXTREMOS DE ONDA NAS REGIÕES OCEÂNICAS SUL E SUDESTE DO BRASIL

### Luthiene Alves Dalanhese

Universidade Federal Fluminense, Observatório Oceanográfico, Programa de Pós-graduação em Dinâmica dos Oceanos e da Terra, Campus Praia Vermelha, Rua Passo da Pátria, 156 SI E350C. CEP: 24210-240, Niterói, Rio de Janeiro, Brasil.

E-mail: ludalanheze@id.uff.br  
andrebelem@id.uff.br (A. Belem).

### Thaís Lobato Sarmento

Universidade Federal Fluminense, Observatório Oceanográfico, Programa de Pós-graduação em Dinâmica dos Oceanos e da Terra, Campus Praia Vermelha, Rua Passo da Pátria, 156 SI E350C. CEP: 24210-240, Niterói, Rio de Janeiro, Brasil.

Email: thaislobato@id.uff.br

### André Luiz Belém

Universidade Federal Fluminense, Observatório Oceanográfico, Programa de Pós-graduação em Dinâmica dos Oceanos e da Terra, Campus Praia Vermelha, Rua Passo da Pátria, 156 SI E350C. CEP: 24210-240, Niterói, Rio de Janeiro, Brasil.

E-mail: andrebelem@id.uff.br

SAM, ou Modo Anular Austral, representa o movimento norte-sul do cinturão de ventos oeste que circunda a Antártica, dominando os processos em latitudes médias e mais altas do hemisfério sul. Tal deslocamento no traçado principal dos ventos de oeste resulta em um potencial gerador de tempestades mais fortes causadas por sistemas de baixa pressão que se deslocam sobre o Atlântico Sudoeste, podendo potencializar a zona de ciclogênese no Atlântico Sul. Neste trabalho, séries de ondas históricas do Atlântico Sudoeste dentro da METAREA V, sob responsabilidade brasileira, foram analisados de 2005 a 2016 utilizando dados de hindcast fornecidos pela NOAA (National Oceanic and Atmospheric Administration) através do modelo WAVEWATCH III (WWIII). Utilizando dados de onda fornecidos pelo Programa Nacional de Boias (PNBOIA) aqui no Brasil para a mesma área, foi realizada então a calibração dos dados de séries históricas de onda fornecidos pelo NOAA. As séries temporais obtidas com o WWIII foram comparadas com o Multivariate El Niño Index (MEI) e o Marshall Southern Anular Mode Index (MSAM) para as mesmas posições do PNBOIA, sendo possível observar uma teleconexão clara entre os padrões de intensidade (altura) das ondas e a ocorrência dos fenômenos climáticos.

**PALAVRAS-CHAVE:** Ondas, Mudança climática, El Niño, Modo Anular do Sul, Atlântico

**RESUMO:** A variabilidade interanual do El Niño (El Niño Souther Oscillation ou ENSO) se destaca sobre outros processos da dinâmica ocean-atmosfera, agindo como um processo sinérgico com outros eventos climáticos conectados as mudanças climáticas globais, podendo resultar em tanto em consequências ambientais quanto impactos econômicos. Da mesma forma, o

**ABSTRACT:** The interannual variability of El Niño (El Niño Southern Oscillation or ENSO) stands out over other ocean-atmosphere processes, acting as a synergistic process with other climatic events connected to global climate change, that may result in both environmental consequences and economic impacts. Likewise, the SAM, or Southern Annular Mode, represents the north-south movement of the west wind belt that surrounds Antarctica, dominating the processes at the upper and middle South hemisphere. Such displacement in the main trajectory of the westerlies results in a potential generator of stronger storms caused by low pressure systems that move over the Southwest Atlantic, being able to potentialize the cyclogenesis zone in the South Atlantic. In this work, historical waves series of the Southwest Atlantic within METAREA V, under Brazilian responsibility, were analyzed from 2005 to 2016 using hindcast data provided by the National Oceanic and Atmospheric Administration (NOAA) through the Wavewatch III (WWIII) model. Using wave data provided by the Brazilian National Buoy Programme (PNBOIA) for the same area, the calibration of historical wave series data provided by NOAA was then performed. The time series obtained with WWIII, for the same PNBOIA buoy position were then compared to the Multivariate El Niño Index (MEI) and the Marshall Southern Annular Mode Index (MSAM), being possible to observe a clear teleconnection between the intensity patterns (height) of the waves and the occurrence of climatic phenomena.

**KEYWORDS:** Waves, Climat Change, El Niño, Southern Annular Mode, Southwest Atlantic.

## 1 | INTRODUÇÃO

Os ecossistemas marinhos nas regiões costeiras da América do Sul tanto a do Atlântico como do Pacífico sofrem distúrbios dramáticos devido a fenômenos relacionados a interação oceano-atmosfera, justamente pelo fato da dinâmica populacional de diversos organismos apresentar ciclos de frequência inferior ao de alguns fenômenos climáticos. Dentre os inúmeros processos que estão dentro da variabilidade natural do clima Terrestre, o El Niño Southern Oscillation (ENSO) é o mais importante (Ludescher et al. 2013). Estudos como os de Kousky & Cavalcanti (1984) e os realizados por Tomczac & Godfrey (2003) afirmam que tal fenômeno se caracteriza pelo aquecimento anômalo das águas na superfície do oceano Pacífico Equatorial Oriental em decorrência da propagação e interação de ondas equatoriais de Kelvin e Rossby, ocasionando uma mudança no padrão de correntes e domínio de águas mais quentes em superfície com consequentemente modificações climáticas como o enfraquecimento de ventos alísios, interferência no padrão de transporte de umidade, variação no regime e distribuição de chuvas sobre a América do Sul, dentre outros efeitos. O padrão possui uma variabilidade positiva e negativa, que neste último

caso é denominado de La Niña, que se caracteriza pelo resfriamento anômalo das águas superficiais na mesma região (Grimm et al. 1998; Cesare 2015). Ambas as condições, e também a atividade neutra de tais eventos apresentam teleconexões climáticas com outros fenômenos e são considerados dominantes na variabilidade climática cíclica em escala de tempo sub decadal (Yeh et al. 2009; NOAA 2015), com fortes indícios de extensão interdecadal e secular. O ENSO não é o único fenômeno climático cujas forçantes interferem na variabilidade do clima da América do Sul. Alguns trabalhos em latitudes mais altas tem mostrado que o Modo Anular Austral (Southern Anular Mode ou SAM) também influencia o clima (L'Heureux & Thompson 2006). Tal fenômeno se caracteriza por anomalias de pressão atmosférica ao nível médio do mar, já descritas por Walker em seu trabalho de 1928 sobre a circulação atmosférica inter-hemisférica. O Modo Anular Austral (Southern Anular Mode ou SAM) representa o movimento norte-sul do cinturão de ventos oeste (westerlies) que circunda a Antártica nas latitudes entre 50° e 60°S, dominando os processos em latitudes médias e mais altas do hemisfério sul. Este deslocamento no traçado principal dos ventos de oeste resulta em um potencial gerador de tempestades mais fortes causadas por sistemas de baixa pressão que se deslocam sobre o Atlântico Sudoeste, principalmente na potencialização da zona de ciclogênese no Atlântico Sul. Quando observado em escalas de tempo interanuais, é possível detectar uma estreita ligação entre SAM e ENSO, e essa correlação tem sido considerada em diferentes estudos climáticos (Carvalho et al. 2005; Fogt et al. 2010).

Tais interações geram consequências ambientais e socioeconômicas drásticas com impactos que variam de sazonais a interanuais. Regiões costeiras são ambientes naturalmente móveis e dinâmicos e que devem se adaptar de forma constante em resposta às forçantes naturais como as ondas oceânicas - sejam elas de gravidade ou de longo período -, vento e tempestades, mas também em resposta as intervenções humanas (Bio et al. 2015). O comportamento natural do tempo e ondas em áreas oceânicas é um assunto que requer grande atenção em países com vasta faixa costeira, como é o caso do Brasil. A economia brasileira encontra-se hoje fortemente atrelada à exploração direta ou indireta de seus recursos naturais marinhos, seja ela através da extração/exploração petrolífera, indústria pesqueira ou atividades relacionadas a região costeira (portos e turismo). A dinâmica existente entre o oceano e a atmosfera e os fenômenos aqui descritos têm o potencial de interferir nestas atividades de forma bastante significativa. Ao passo que, a ocupação e atividades ligadas à orla costeira aumentam, efeitos erosivos antes desconsiderados por não causarem um grande impacto financeiro ou ambiental passam então a ser observados como um grande fator de riscos, devido as implicações tanto econômicas como sociais (Muehe 2006). Em mar aberto, tais eventos podem ainda ser completamente perigosos e destrutivos quando afetam produção e transporte de recursos minerais e/ou exploração dos recursos pesqueiros. Geralmente, somente quando há perda de vidas e/ou de patrimônio, tais eventos são noticiados. Desta forma, o estudo das interações climáticas e os

efeitos deletérios de eventos extremos faz-se cada vez mais necessários para que então possamos ter uma maior compreensão dos acontecimentos relacionados a eles (Innocentini & Caetano Neto 1996; Candella 1997).

Estudos mostram que as anomalias de pressão conectadas ao SAM e de temperatura superficial da água do mar vinculados ao ENSO podem contribuir para o aumento de precipitação, tempestades e ciclones em distintas áreas do planeta (Fraedrich & Muller 1992; Camargo et al. 2007). Conexões como estas levantam a hipótese de que os eventos climáticos globais e suas teleconexões podem interagir (positivamente ou negativamente) com eventos climáticos de mesoescala no Atlântico Sul. Paralelamente, duas perguntas advêm desta hipótese: (a) se tais eventos influenciam na quantidade de acontecimentos relacionados a ressacas e tempestades e (b) se estes acontecimentos estão aumentando, em frequência e intensidade, ao longo do tempo. Para testar esta hipótese e responder a estas perguntas, utilizamos neste trabalho dados pretéritos de onda nos últimos 12 anos, em parte através do modelo WAVEWATCH III organizados pela NOAA (National Oceanic and Atmospheric Administration). O WWIII é fornecido na forma de hindcast - que se caracteriza como um módulo utilizado para se realizar “previsões” de um período pretérito dos campos de onda -, que recorre a uma combinação ponderada de valores de previsão direta (forecast) e previsão inversa (backcast) para estimar de modo recorrente os valores omissos. O WWIII é baseado na modelagem de ondas através da forçante natural do vento sobre o oceano, considerando a profundidade e as condições de desenvolvimento do mar e propagação das ondas, em duas diferentes grades alojadas em direções distintas que em conjunto formam uma grade global com resolução espacial de  $0,5^\circ \times 0,5^\circ$ . Apesar desta solução tecnológica ser de enorme precisão, o processo de reanálise com dados observacionais só é realizado pela NOAA para o hemisfério norte. Com isso, inexiste uma solução direta de reanálise para o WWIII no Atlântico Sul.

O presente estudo tem como objetivo validar os dados obtidos através do modelo WWIII para a região do Atlântico Sul, mais especificamente a METEAREA V e as regiões sul e sudeste da costa brasileira, além de investigar as possíveis interações e teleconexões entre os fenômenos ENSO e SAM e de que forma os mesmos influenciam na formação e no clima de ondas de tempestade na região offshore sul-sudeste do Brasil.

## 2 | MATERIAIS E MÉTODOS

Neste trabalho foram utilizados séries históricas de dados de onda NOAA – WWII, e comparados com dados observacionais do Programa Nacional de Boias (PNBOIA), coordenado pela Marinha do Brasil. Os dados do NOAA contam com diferentes parâmetros em sua composição, que são: altura de onda significativa da onda ( $H_s$ ), Período e Direção de Pico ( $T_p$  e  $D_p$ ), Período e Direção de Pico de vento – windsea -.

Os principais parâmetros considerados no presente estudo foram os dados de altura e período das ondas (swell) bem como sua direção. Para a avaliação dos parâmetros citados, foram selecionados cinco pontos distintos de cruzamento, que se estendem pela área sul-sudeste da costa brasileira, e coincidentes com as posições geográficas referentes as boias do programa PNBOIA que estão estrategicamente distribuídas em 4 sub-regiões oceânica do METAREA V (denominadas “alfa”, “bravo”, “charlie” e “delta”), cobrindo a porção externa da plataforma continental em profundidades ao redor de 100 m desde a costa do Rio Grande – RS até Vitória – ES. As coordenadas das boias (Figura 1) são: Rio Grande 31.5°S e 49.8°W, Santa Catarina em 28.5°S e 47.3°W, Santos em 25.2°S e 44.9°W, Cabo Frio em 22.9°S e 42.1°W e Vitória localizada a 19.9°S e 39.7°W. As boias se encontram posicionadas na porção externa da plataforma continental sobre uma coluna d’água de aproximadamente 100 m. Esta característica se dá pelo fato de que nesta profundidade as ondas geradas pelo vento e/ou propagadas para estas posições ainda não sofrem influência do arrasto do fundo marinho (Gomes 2003; Dalinghaus et al. 2015). É importante notar que a medida que avançam sobre a plataforma em direção a costa, a interação da onda com o fundo causa uma diminuição da velocidade do trem de onda (Meirelles & Violante-Carvalho 2007) e aumento da altura significativa. Sendo assim, o posicionamento das boias próximos ao fim da plataforma permite que os dados ali coletados tenham pouca influência da batimetria.

O procedimento de validação dos dados cruzando o WWIII com as observações do PNBOIA é similar ao processo de validação da NOAA para o Hemisfério Norte. O modelo foi construído com uma grande malha de grades acopladas, onde cada grade funciona como um modelo de onda único, que sobrepostas, fornecem um mosaico de grades alojadas em dois sentidos (Tolman 2007; Tolman 2008). A grade utilizada (denominada pelo WWIII como multi\_1) possui resolução de  $0,5^\circ \times 0,5^\circ$  e abrange o período que se inicia em fevereiro de 2005 e se estende até a presente data, (NOAA 2017).

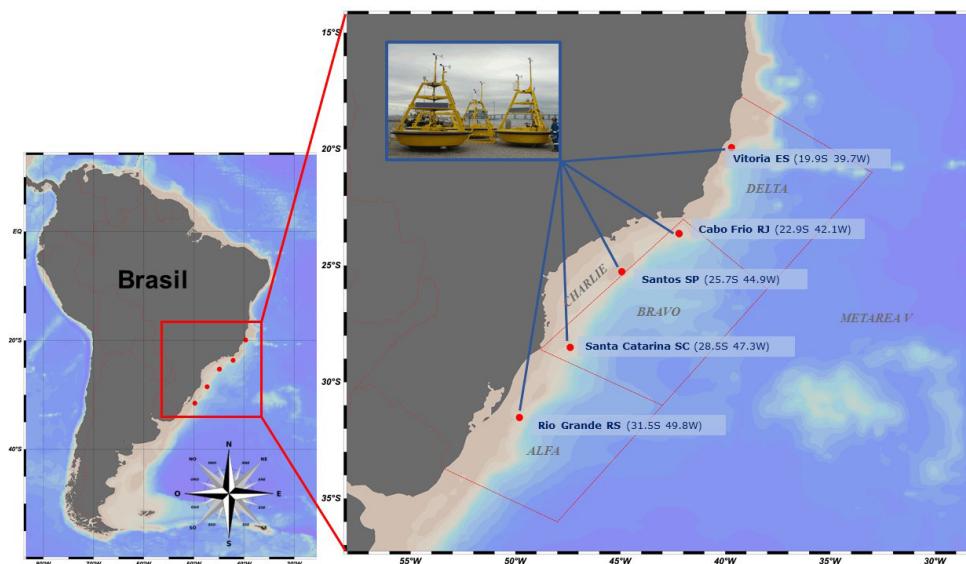


Figura 1: Área de estudo e pontos de localização das boias do PNBOIA. Note a denominação de cada boia e sua inserção nas áreas de monitoramento da METAREA V, denominadas Alfa, Bravo, Charlie e Delta.

Para calibração do WWIII, foram utilizados dados oriundos do Programa Nacional de Boias (PNBOIA - <http://www.mar.mil.br/dhn/chm/box-goos/pnboia.html>), por serem dados observacionais, estão sujeitos a falhas de medição, transcrição e transmissão de dados automáticos, além de apresentarem gaps significativos nas séries associados a problemas logísticos (troca e manutenção do equipamento, por exemplo). Por isso, antes de serem utilizados na calibração, passaram por um extenso pós-processamento para limpeza da série, incluindo um alinhamento temporal para avaliar a sua utilização como observação real no período de estudo. Buscando identificar e eliminar dados ruins ou outliers (dados estatisticamente não coerentes em relação ao conjunto observado), foram estabelecidos alguns critérios de validação.

O primeiro, foi o cálculo da taxa de variação da altura significativa de onda ( $H_s$ ) pelo tempo ( $\Delta H_s / \Delta t$ ). Entende-se aqui que mesmo em processos de geração de mar totalmente desenvolvido, a taxa de aumento (ou diminuição) da  $H_s$  pelo tempo deve obedecer a uma distribuição normal. A partir desta análise ficou estabelecido que caso  $\Delta H_s / \Delta t$  seja maior que 2x o desvio padrão da população, o dado é considerado um outlier. Foram realizados 3 passes por cada série até que todos os outliers fossem totalmente removidos. O segundo critério é o de sensibilidade mínima da boia para detectar uma onda. Neste processo foram descartadas todas as observações com ondas de altura muito pequena ( $< 0.3m$ ). As demais variáveis foram então analisadas seguindo o mesmo padrão de  $H_s$ , uma vez que caso o valor de altura significativa não fosse considerado válido, em uma determinada data, os demais parâmetros também deveriam ser descartados nesse mesmo ponto.

De forma secundária, as alturas de onda convertidas para  $H_{1/3}$  (médias mensais de 1/3 das ondas mais altas) e período foram convertidas em potência, utilizando a equação

$$P = \frac{\rho g^2}{64\pi} H_{mo}^2 T_e \approx \left(0.5 \frac{kW}{m^3.s}\right) H_{mo}^2 T_e$$

onde  $P$  representa o fluxo de energia da onda por unidade de comprimento da crista de onda,  $H_{mo}$  a altura de onda significativa (neste caso utilizamos a média mensal de 1/3 das ondas mais altas),  $T_e$  o período de onda médio,  $\rho$  a densidade de água e  $g$  a aceleração por gravidade. A fórmula descrita acima indica que a potência da onda será proporcional ao período de energia da onda e ao quadrado da altura da mesma. Quando a altura de onda significativa é dada em metros e o período de onda em segundos, o resultado é a potência de onda em quilowatts (kW) por metro de comprimento de frente de onda (Tucker & Pitt 2001).

Os dados do modelo WWIII foram então correlacionados ponto a ponto com os dados pós-processados do PNBOIA e gerados parâmetros de onda calibrados e

regularmente espaçados no tempo para cada posição do PNBOIA correspondente. O índice multivariado do El Nino (MEI) com resolução mensal foi obtido através da Divisão de Ciências Físicas da NOAA (<https://www.esrl.noaa.gov/psd/enso/mei/>) conforme descrito por Wolter e Timlin (2011). O SAM foi obtido através de Marshall et al. (2016) [https://climatedataguide.ucar.edu/climate-data\\_marshall-southern-annular-mode-sam-index-station-based](https://climatedataguide.ucar.edu/climate-data_marshall-southern-annular-mode-sam-index-station-based). Análises de *cross wavelet* comparativas com os índices MEI e SAM foram realizadas com base em uma função com média zero localizada na frequência de tempo com largura de banda definida como forma de verificar a coerência entre duas séries de tempo. Neste trabalho, foi utilizado o toolbox desenvolvido por (Grinsted et al. 2004) e comparados os valores de H1/3 mensais ao MEI e ao SAM, respectivamente.

### 3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na comparação dos dados disponíveis do PNBOIA para validar o *hindcast* do WWIII em todas as posições das boias, os resultados apresentados na Figura 02 mostram que, em termos gerais, os dados modelados do WWIII possuem boa correlação quando comparados as observações do PNBOIA. Ainda assim, o Hs do WWIII mostrou-se sistematicamente menor que o Hs do PNBOIA (~ 0.1 m em média), e as correlações para direções e períodos acompanharam essas diferenças (gráficos não apresentados) ao redor de 10 ° (direção de onda) e <1 seg (período de onda).

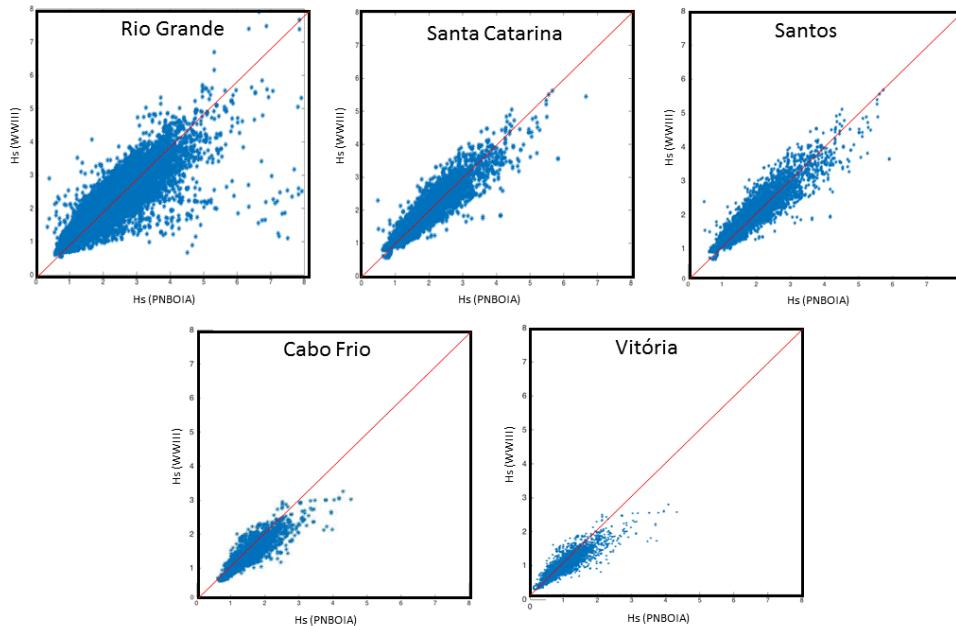


Figura 2: Comparação entre altura de onda (Hs) do modelo WWIII e das observações do PNBOIA

Assumindo, portanto, que os dados de *hindcast* do WWIII são precisos o suficiente para utilizarmos como uma série temporal, os dados subsequentes de Energia de Onda

e as análises *wavelet* foram realizadas com base nas séries extraídas diretamente dos campos do WWIII. A Figura 03 mostra a característica essencialmente sazonal da energia de onda para cada uma das localidades estudadas. Nota-se ainda que a energia transportada em cada região é similar, porém com uma clara diminuição nos valores de potência média quando comparadas as áreas Alfa (Rio Grande e Santa Catarina), Charlie (Santos) e Delta (Cabo Frio e Vitória), com exceção da série correspondente a boia de Cabo Frio. Esta discrepância é dada pelo posicionamento da boia de Cabo Frio. Naquele local, as linhas batimétricas de 50 e 20 metros são muito mais próximas o que de certa forma mostra que a propagação de ondas na região deve sofrer uma forte influência da plataforma interna e profundidades mais baixas. Os dados absolutos de Hs devem, portanto, serem utilizados com cautela.

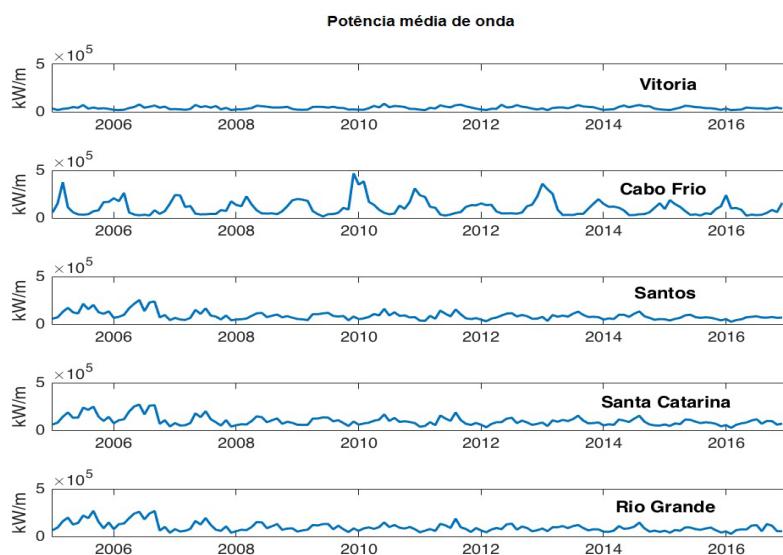


Figura 3: Séries temporais de Potência Mensal Média de onda para as localidades do PNBOIA (dados do WWIII calibrados). Note a diferença na série correspondente a boia de Cabo Frio.

A análise *cross wavelet* entre o índice multivariado do El Niño (MEI) e a média mensal de H1/3 calibrada (Figura 04) mostra uma forte correlação entre as duas séries na banda sazonal, como esperado. As setas tendendo para a direita indicam que esta correlação é em fase (MEI negativo, ou La Niña significa  $H_{1/3}$  maior). Além disso, na frequência do fenômeno *El Niño* (entre 3 e 4 anos), todas as localidades apresentaram um aumento da energia espectral relativa em  $H_{1/3}$ , embora apenas nas localidades de Santa Catarina (norte da área Alfa) e na de Santos (área Charlie), a significância desta correlação foi notada, como indicada pelas áreas circundadas pela linha sólida preta. Estas áreas no gráfico correspondem a significância de 99% de correlação entre as duas séries. Infelizmente, pelo fato de a série ser de apenas 11 anos, não é possível aprofundar a análise dentro da frequência dominante do El Niño.

Já a análise de *cross wavelet* entre SAM e a série media mensal de H1/3 (Figura 5), apresenta uma boa correlação na frequência sazonal, porém com significância entre os anos 2007-2008 e posteriormente entre 2014-2016, sem intensidades significativas

na frequência do ENSO.

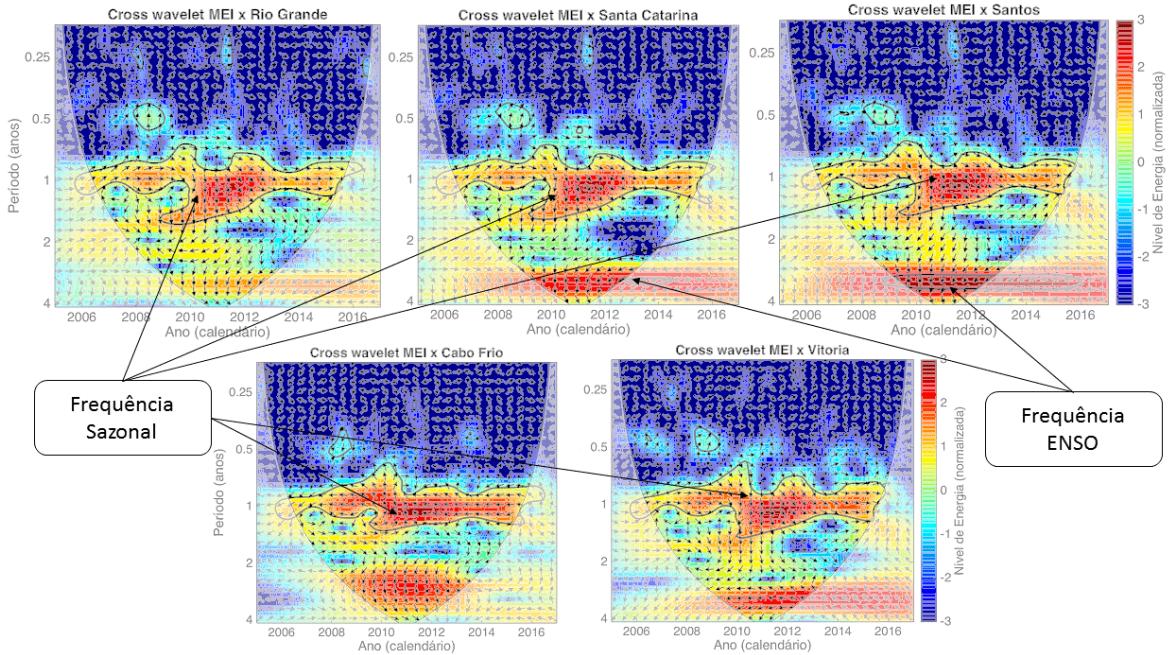


Figura 4: Análise wavelet para o cruzamento entre o MEI e médias mensais de  $H_{1/3}$  para cada uma das séries do WWIII nas localidades das boias do PNBOIA.

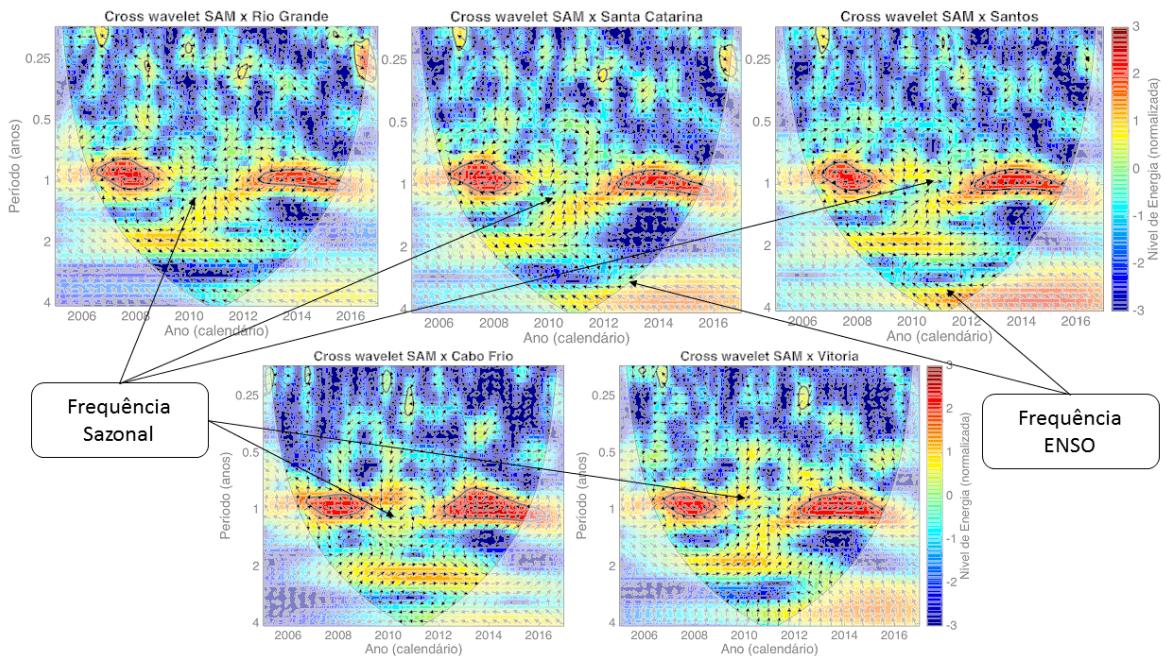


Figura 5: Análise wavelet para o cruzamento entre o índice SAM e médias mensais de  $H_{1/3}$  para cada uma das séries do WWIII nas localidades das boias do PNBOIA.

## 4 | CONCLUSÕES

Embora a calibração de dados do WWIII realizada no *hindcast* de ondas pela NOAA ser feita apenas com base em observações no hemisfério norte, o cruzamento

entre dados do PNBOIA e WWIII demonstraram diferenças pequenas e lineares. O método utilizado neste trabalho provou ser eficiente o suficiente para extrair séries temporais mais longas utilizadas nas análises cruzadas para a região oceânica sudeste e sul da METAREA V.

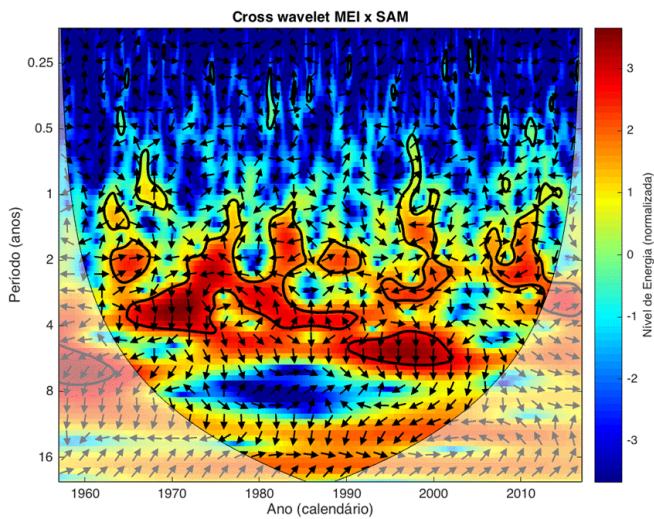


Figura 6: Análise cross wavelet entre o MEI e o índice SAM global.

Os resultados mostram ainda que a conexão entre ENSO e SAM é clara e direta (Figura 6) nas frequências do ENSO e de forma intermitente, com dominância do sinal do SAM sobre o ENSO. Sinais periódicos na faixa de 4 anos, período este dominante da oscilação sul, sugerem que para um SAM positivo e em fase com El Niño, eventos de ondas mais altas (H1/3 maior) no Atlântico Sul aconteceriam fora de fase. Esta situação é provavelmente devido a condições de bloqueio atmosférico que impede a passagem de ciclones com intensidade suficiente para gerar ondas mais altas. Além disso, eventos de SAM negativo e concomitante com La Niña teriam um forte efeito sobre as ondas em mar aberto, com eventos quase duas vezes mais fortes do que durante a fase positiva (El Niño). É possível ainda observar que, embora existam muitos dados disponíveis para a área em questão, sejam eles observacionais (PNBOIA) ou modelados (reanálise do WWIII), os períodos de observação não são longos o suficiente para uma análise mais precisa de eventos em escalas interanuais.

## 5 | AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem primeiramente ao apoio do CHM – Centro de Hidrografia da Marinha pelo apoio na obtenção dos dados do PNBOIA. Agradecemos também à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela auxílio financeiro às pós graduandas Luthiene Alves Dalanhese e Thais Lobato Sarmento.

## REFERÊNCIAS

- Bio, A. et al (2015) **Methods for coastal monitoring and erosion risk assessment: two Portuguese case studies.** RGCI, v. 15, p. 47-63.
- Camargo, S. J.; Emanuel, K. A.; Sobel, A. H. (2007) **Use of a genesis potential index to diagnose ENSO effects on tropical cyclone genesis.** J. Climate, 20, 4819–4834
- Candella, R. N. (1997) **Estudo de casos de ondas no Atlântico Sul através de modelagem numérica.** Dissertação de mestrado - Programa de Pós-graduação em Engenharia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro. p. 80.
- Carvalho, L.M.V.; Jones, C.; Ambrizzi, T. (2005) **Opposite phases of the Antarctic Oscillation and relationships with intraseasonal to interannual activity in the tropics during the austral summer.** Journal of Climate, v. 18, p. 702-718.
- Cesare, C. (2015) **Developing El Niño could be strongest on record** Disponível em: <http://www.nature.com/news/developing-el-ni%C3%B1o-could-be-strongest-on-record-1.18184>. Acessado em 17/04/2017.
- Dalinghaus, C. et al. (2015) **Diferentes abordagens metodológicas para análise das consequências de marés de tempestade: ambientes praiais antropizados e naturais - Ressacas do Mar/Temporais e Gestão Costeira**, 1<sup>a</sup> ed, p 21.
- Fogt, R.L.; Bromwich, D.H. (2006) **Decadal variability of the ENSO teleconnection to the high-latitude south Pacific governed by coupling with the southern annular mode.** Journal of Climate, v. 19, p. 979-997.
- Fraedrich K.; Muller K. (1992) **Climate anomalies in Europe associated with ENSO extremes.** Int J Climatol 12 : 25—31
- Gomes, A. S. (2003) **Ondas Marinhas.** Disponível em: <http://www.uff.br/ecosed/ondas>. Acessado em 01 de março de 2017.
- Grimm, A. M.; Ferraz, S. E. T.; Gomes, J.; (1998) **Precipitation anomalies in southern Brazil associated with El Niño and La Niña events.** Journal of Climate, vol. 11, pp. 2863-2880
- Grinsted, A.; Moore, J.; Jevrejeva, S. (2004) **Application of the cross wavelet transform and wavelet coherence to geophysical time series.** Nonlinear Processes in Geophysics, v. 11, n. 5/6, p. 561-566.
- Innocentini, V.; Caetano Neto, E. E. S. (1996) **A case study of the 9 August 1998 South Atlantic storm: Numerical simulations of the wave activity.** Wea. Forecasting, 11, 78–88
- Kousky, V.E., E Cavalcanti, I.F.A. 1984. **Eventos Oscilação do Sul - El Niño: características, evolução e anomalias de precipitação** Ciência e Cultura, 36(11): 11888-1899.
- L'heureux, M. L.; Thompson, D W. (2006) **Observed relationships between the El Niño–Southern Oscillation and the extratropical zonal-mean circulation.** Journal of Climate 276-287.
- Ludescher, J. et al. (2014) **Very Early Warning of next El Niño.** Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America 111.6: 2064–2066. PMC.
- Marshall, G.; **The Climate Data Guide: Marshall Southern Annular Mode (SAM) Index (Station-based).** National Center For Atmospheric Research Staff (Eds). (2016)
- Meirelles, S.; Violante-Carvalho, N. (2007) **Modelagem computacional da propagação de ondas**

**superficiais no oceano: um subsídio para a compreensão dos fenômenos ópticos.** Rev. Bras. Ensino Fís., São Paulo, v. 29, n. 4, p. 555-563.

Muehe, D. (2006) **Rio Grande do Sul: variabilidade espaço-temporal.** In: MUEHE, Dieter (Org.). Erosão e progradação do litoral brasileiro. Brasília: Ministério do Meio Ambiente. p. 460-467.

NOAA - National Oceanic and Atmospheric Administration – (2015). Disponível em: [http://www.cpc.ncep.noaa.gov/products/analysis\\_monitoring/ensostuff/ensoyears.shtml](http://www.cpc.ncep.noaa.gov/products/analysis_monitoring/ensostuff/ensoyears.shtml). Acessado em 21 de março de 2017.

NOAA - National Oceanic and Atmospheric Administration (2017). **Environmental Modeling Center – Waves.** Disponível em: <http://polar.ncep.noaa.gov/>. Acessado em 05 de março de 2017.

Tolman, H. L. (2007) **Development of a multi-grid version of WAVEWATCH III.** Tech. Note 256, NOAA/NWS/NCEP/MMAB, 88 pp. + Appendices.

Tolman H. L. (2008) **A mosaic approach to wind wave modeling.** Ocean Modeling, 25, 35-47.

Tomczak, M. & Godfrey, J.S., 2003. **Chapter 19: El Niño and the Southern Oscillation (ENSO).** Regional Oceanography: An Introduction.

Tucker, M. J., & Pitt, E.G. (2001). In Bhattacharyya, R.; McCormick, M.E. **Waves in ocean engineering** (1st ed.). Oxford: Elsevier. pp. 35–36. ISBN 0080435661.

Wolter, K., & Timlin, M. S. (2011) **El Niño/Southern Oscillation behaviour since 1871 as diagnosed in an extended multivariate ENSO index (MEI.ext).** Intl. J. Climatology, 31, 14pp., 1074-1087

Yeh, S. et al (2009) **El Niño in a changing climate.** Nature, v. 461, n. 7263, p. 511-514.

# CAPÍTULO 5

## TOPOSlicer® SOFTWARE FOR BIOINSPIRATION USING DOD INKJET PRINTING: FROM AFM IMAGE OF LEAFS TEMPLATES TO A PVB REPLICA OF NON-WETTING SURFACES

**Rosely Santos de Queiroz**

Universidade Federal de Pernambuco,  
Departamento de Química Fundamental, Recife-  
PE

**Elibe Silva Souza Negreiros**

Universidade Federal de Pernambuco,  
Departamento de Química Fundamental, Recife-  
PE

**Sílvio Barros de Melo**

Universidade Federal de Pernambuco, Centro de  
Informática, Recife-PE

**Severino Alves Júnior**

Universidade Federal de Pernambuco,  
Departamento de Química Fundamental, Recife-  
PE

**Petrus d'Amorim Santa Cruz Oliveira**

Universidade Federal de Pernambuco,  
Departamento de Química Fundamental, Recife-  
PE

leaves cultivated in our lab by hydroponics were used. A printable fluid was produced, and its parameters were adjusted for our materials printer. Here, a comparison between MEV and AFM micrographs was performed to choose the best starting image as input. The contact angle of water droplets over the printed structures was taken as hydrophobicity parameter.

**KEYWORDS:** Bioinspired material, Non-wetting surface, Images conversion software

### 1 | INTRODUCTION

Bioinspired materials are synthetic materials, which mimics or are inspired in natural properties of living organism, for example structures, mechanisms of reactions or molecular arrangements. From these materials it is possible develop devices with enhanced properties, such as sensors, adhesives, structural color or coatings with super-hydrophobic and self-cleaning properties, for example (SOUSA, 2017). The superhydrophobic property of some plants known as lotus effect exists due to the presence of hierarquical structures (nano/micro) at the surface of the leaves. The micro hierarchy is created by the papillae recovered by a layer of epicuticular wax crystals, where those crystals are responsible by the nano

**ABSTRACT:** In this work, we present a homemade software to convert AFM micrographs in a set of 2D images as slices to print 3D bioinspired structures through a layer-by-layer process in a DoD inkjet materials printer. The characteristics of the non-moistening and self-cleaning surfaces of *some* leaves, resulting from the evolution of nature, are interesting to be explored in bio-inspired materials. As a proof of concept of the software we named TopoSlicer®, micrographs of *C. esculenta*

hierarchy. In spite of the materials that constitutes the leaf surface have a hydrophilic behavior, the special Cassie-Baxter wetting state created by the hierarchical structure, makes the surface of these material be water repellent due to the increased surface tension (WANG & JIANG, 2007). A good example of this kind of plant is the *Colocasia esculenta* (L.) Schott which is a native plant from tropical regions and widely available in Brazil. The *C. esculenta* is one of the plants with non-wetting behavior most similar to lotus leaves, presenting static contact angles of 165° (Figure1).

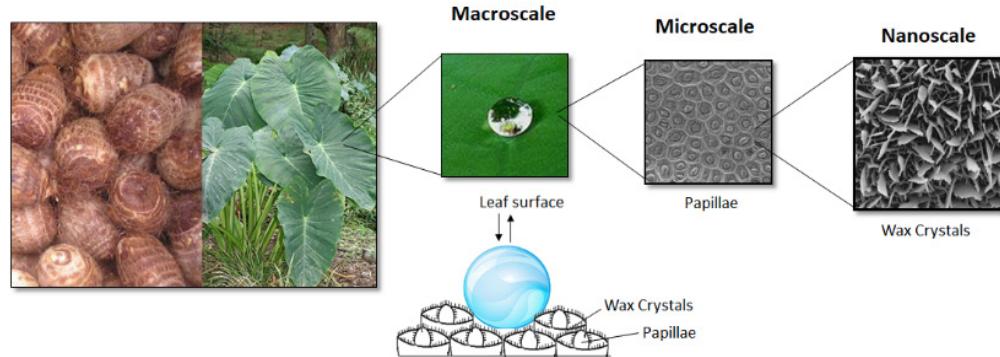


Figure 1. Hierarchical structure of *C. esculenta* (L.) Schott

Considering the surface properties of these plants, it is proposed here to produce a polymeric surface with Polyvinyl Butyral (PVB), bioinspired by the leaf surface of *C. esculenta* (L.) Schott, using micrographs as a digital template in a Layer-by-Layer (LbL) process using a DoD inkjet materials printer. For that, a homemade software was developed, named here TopoSlicer® (SANTA-CRUZ *et al.*, 2018). The TopoSlicer® scans the 2D AFM micrographs obtained from the leaves of *C. esculenta* L. Schott to generate the slices. Those slices are created based on the difference of the gray level of the pixels while the image is scanned.

As the darkest level of gray corresponds to the bottom and the lighter to the top, the darkest level of gray is used to produce to the first slice, and the lighter ones generate the upper layers, according to the height, which we named here quota. The algorithm says that each pixel with a level of gray equal or lower than the darkest level should be printed at first quota, for the second quota, each pixel with a level of gray equal or lower than the second darkest level should be printed at second quota and successively as presented at Fig 2. At the same time that each quota is generated, for a surface with micrometric dimensions, a mosaic of this quota is formed in order to cover the area that the operator choose for printing.

In summary, the presented software allows to use a micrograph as a biotemplate, converting it in a set of 2D images as slices produced as a function of the gray scale linked to the Z-axis values (quotas), allowing to print through LbL, 3D bioinspired structures. To convert the 2D (x,y) images set in 3D (x,y,z) structure, it is necessary a linear relationship between the image contrast established by the grayscale levels and the z values of the material topology.

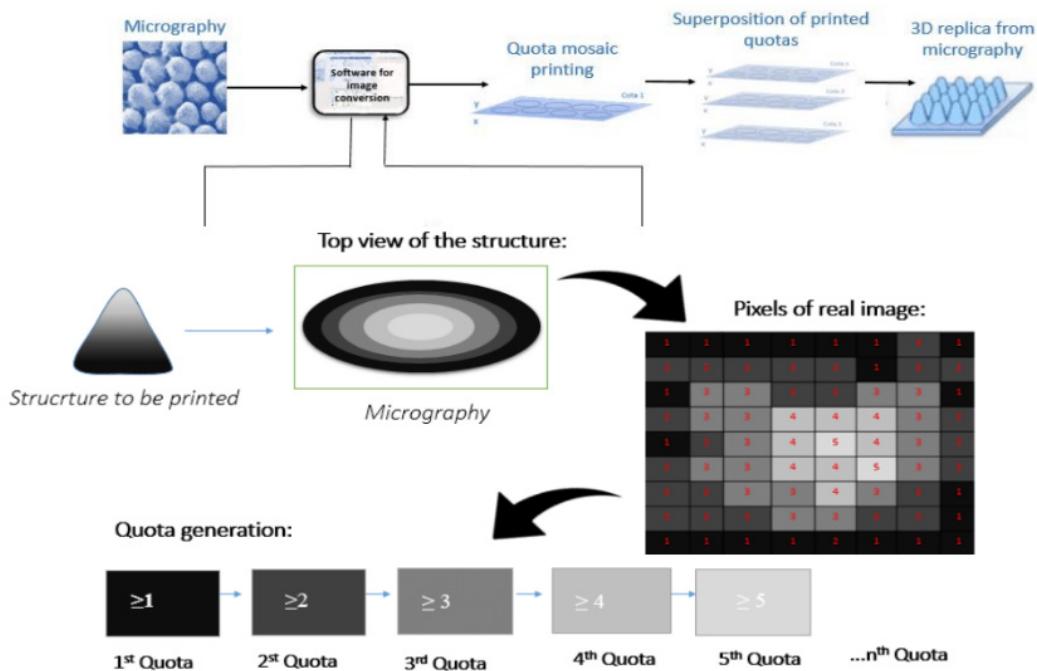


Figura 2. TopoSlicer® software proposal. To slice 2D images in a set of images divided by quotas for 3D LbL production in a 2D materials printer.

The images obtained from AFM and SEM were used as input in order to compare their real and virtual depth. The 3D image obtained is cut in horizontal parallels plans (quotas). Each quota is finally combined among their copy to form a mosaic corresponding to a printable pattern with larger area. Those mosaics are then printed using a materials printer and the superposition of the layers printed correspond to the 3D replica of the bioinspiring structure.

## 2 | EXPERIMENTAL PROCEDURE

Images of Scanning Electronic Microscopy (SEM) and Atomic Force Microscopy (AFM) of the surface of *C. esculenta* were obtained in order to compare their virtual depth and their linearity of gray scale to be used as *input* for the TopoSlicer®. While editing the images with the software Gwydion, the AFM image presented better linearity at the gray scale, being chosen to be converted by the TopoSlicer®. The images (quotas) generated were printed by a Dimatix Materials Printer DMP-2831 through the layer-by-layer method. The fluid prepared had its printing parameters calculated according to the composition and the printer conditions, as proposed by Derby (DERBY, 2010). This calculation involves the Weber, Reynolds and Ohnesorge number and relates it with the Z factor ( $Z=1/\text{Oh}$ ). In order to have a good quality of printing, the drop jetted should have the composition optimized to avoid a fluid with a viscosity too high or too low. The optimized composition can be observed when the Z factor is a value between 1 and 10. Based on this, the fluid used presented a Z factor equal to 6.4, which corresponds to a 0.7% PVB solution in ethanol, which was prepared through

30min of sonication (180W, 40Hz), followed by the addition of PVB/Ethanol:ethylene glycol at the proportion of 95:5. The cartridge used ejects drops of 1pL from 16 noozles by vibration of piezoelectric crystals of silicon, jetting in a rate of 12 kHz. A tension of 20V was applied simultaneously to the 16 noozles of the cartridge containing the printable fluid, in order to obtain a proper drop jetting. The settings of the printer and printing parameters were adjusted, which are presented at the table 1 (SOUSA, 2016).

Settings	Printable fluid ( PVB/Ethanol:Ethylenglycol)
Firing Voltage [V]	20
Maximum jetting frequency [kHz]	12
Cartridge Temperature [°C]	30
Cleaning Cycles	Purge 2 Purge 0.3 Run every 300 sec
Platen Temperature [°C]	35
Number of printed layers	144
Interlayers delay [sec]	1-8 layers, 180 sec > 8 layers, 270 sec > 24 layers, 360 sec > 40 layers, 410 sec >56 layers, 500 sec >72 layers, 590 sec >80 layers, 600 sec

Table 1 Optimized printing settings for PVB:Ethanol:Ethylenglycol fluid

The PVB bioinspired printed replica and the smooth PVB surface had their static contact angle measured by the optical tensiometer Biolin Scientific attension, using 10µL of distilled water.

### 3 | RESULTS AND DISCUSSION

The Gwiddion software was used to test and compare the linearity of the 2D image contrast with the Z-axis depth values. The AFM and SEM images were compared with the software Gwiddion, as shown at the Figure 3. The AFM image (Figure 3a) shows a perfect relationship between the contrast scale and z depth values, since in AFM, the color scale is generated digitally using the Z-axis the probe displacement, resulting in true (x,y,z) 3D coordinates, allowing to produce a perfect 3D projection (Figure 3b). On the other hand, the SEM micrograph (Figure 3c) presents a bad relationship between the contrast gray scale and z depth values (Figure 3d). It is observed that the nanohierarchy shown in the micrograph has the same scale in Z as the microhierarchy;

showing the non-linearity mentioned between the gray levels of the 2D image and the values of z-axis (quotas). The best result of the AFM image was expected, since the AFM is a topological technique, which provided quantitative values for the Z axis. The non-linearity of the gray scale observed in the images converted from a SEM micrography is explained due the fact, for instance, different electronic densities for different materials at the same quota will result in different z values. For the use as an input in the TopoSlicer® software, a linear relationship between the micrograph contrast and the z-axis values is very important. As shown in Fig.a, we need to introduce values data information such as the absolute images size of area to be printed, print density (resolution), maximum printed surface height, ejected drop volume, concentration of the fluid and the diameter of the nozzle. Figure 4 shows the set of images to be printed, generated by the software, with satisfactory performance 2D images to be used in the LbL process in a DoD materials printer.

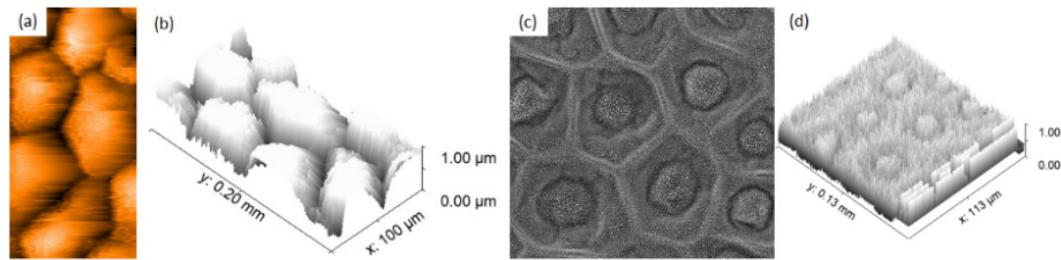


Figure 3: AFM and SEM images of *C. esculenta* used as input for TopoSlicer®. (a) AFM image (b) 3D projection created from AFM image (a). (c) SEM image (d) 3D projection created from SEL image (c).

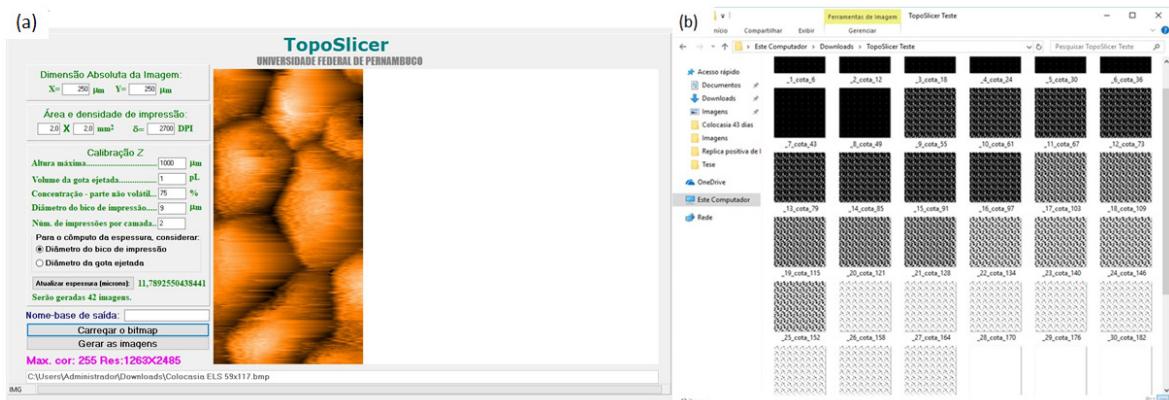


Figure 4: TopoSlicer®. (a) Software interface; (b) Quotas generated from the AFM image.

The static contact angle of the bioinspired printed replica is 83 °, while the smooth surface of the PVB shows a static contact angle of 75.7 °. The increase of 8 ° in the surface of the printed PVB indicates that the reproduction of the roughness on the surface of the polymer contributed to increase the water repellency. This increase can be confirmed by the AFM images (Figure 5) where the printed replica (Figure 5a) shows a roughness when it is compared with the smooth printed surface (Figure 5b).

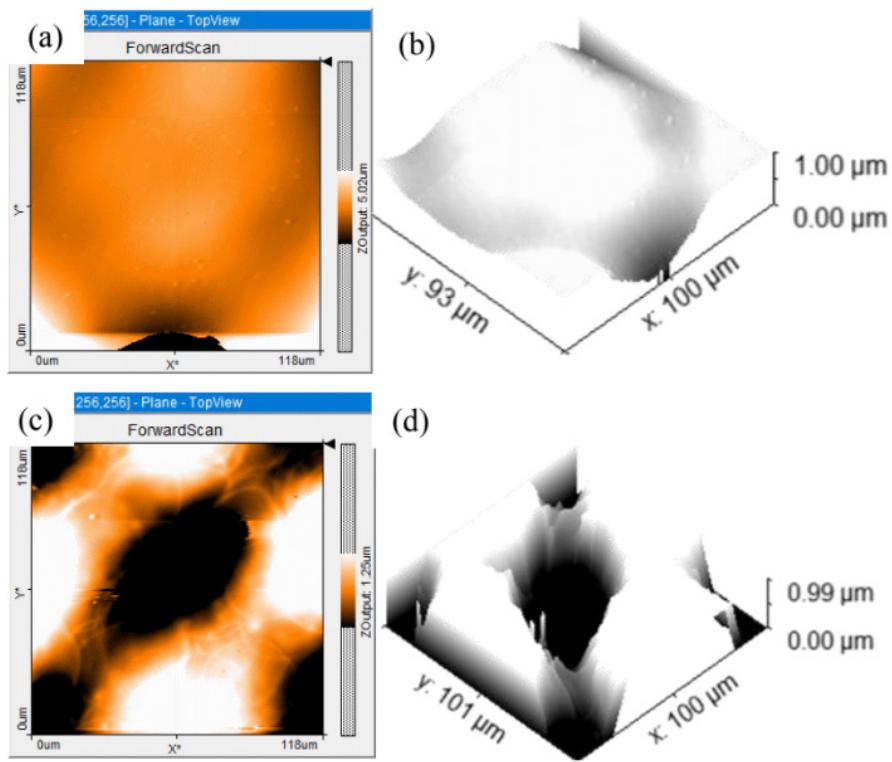


Figure 5. (a) AFM micrograph of printed smooth surface; (b) 3D projection of AFM from smooth surface; (c) AFM micrograph of printed replica of *C. esculenta* L. Schott; (d) (b) 3D projection of AFM from printed replica

The small increase at the static contact angle proves that a hardware limitation is the main reason that prevents the reproduction of those structures. According to the results presented here, a printer capable of ejecting drops with volume around  $10^{-15}$  L, would be necessary to reproduce structures preserving its hydrophobic properties. A new family of single nozzle inkjet printers - Superinkjet printer (SIJ), based on superfine inkjet technology (SIJTechnology, Inc.), allows to produce subfemtoliter droplets, and will be the best choice to the best use the TopoSlicer<sup>®</sup> software.

## 4 | CONCLUSIONS

The TopoSlicer<sup>®</sup> presented a good performance to convert AFM images, being considered a useful tool to reproduce biomimetic structures using a DOD inkjet printer by the Layer-by-Layer method. The increased contact angle due to the roughness confirm the proof-of-concept proposed here. Despite of the hardware limitation, which does not allow the faithful reproduction of the bioinspired structure, the software is ready to be used, mainly in new subfemtoliter-based inkjet systems.

## ACKNOWLEDGMENTS

This work was supported by CAPES, CNPq, Universidade Federal de Pernambuco, Programa de Pós-graduação em Ciência de Materiais, Namicro (CT-Hidro/FINEP), LARnano/SisNano (CNPq/MCTIC).

## REFERENCES

- DERBY, B. **Inkjet Printing of Functional and Structural Materials: Fluid Property Requirements, Feature Stability, and Resolution**, Annu. Rev. Mater. Res. 40 (2010) 395–414.
- P. A. Santa-Cruz, Silvio B. MELO, R. S. de Queiroz, E. S. S. Negreiros, **TopoSlicer Software**, INPI: BR512018001308-2 TopoSlicer (2018), Software Registered at INPI in 30/07/2018.
- SIJTechnology. **Features of super-fine inkjet Technology**. Available on:< <http://www.sijtechnology.com/en/templates>> access on : 17<sup>th</sup> January 2018.
- SOUSA, F. L. N.; MOJICA-SÁNCHEZ, L. C.; GAVAZZA, S.; FLORENCIO, L.; VAZ, E. C. R.; SANTA-CRUZ, P. A. **Printable UV personal dosimeter: sensitivity as a function of DoD parameters and number of layers of a functional photonic ink**, Mater. Res. Express 3 (2016) 1-11.
- SOUSA, F. L. N. **Filmes super-hidrofóbicos biomimetizados a partir de estruturas hierárquicas de superfícies de folhas de espécies vegetais da Caatinga**, Dissertação (Mestrado em Ciência de Materiais, UFPE), Recife, p. 50 (2017).
- WANG, S.; JIANG, L. **Definition of superhydrophobic states**, Adv. Mater., 19 (2007) 3423-24.

# CAPÍTULO 6

## UTILIZAÇÃO DO SOFTWARE PROSIMPLUS© PARA SIMULAÇÃO DE UMA ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE ESGOTO CONVENCIONAL

**Tatiana da Silva Sant'Ana**

Universidade de Vassouras, Engenharia Química  
Vassouras - RJ

**Thaís Cardozo Almeida**

Universidade de Vassouras, Engenharia Química  
Vassouras – RJ

**Sávio de Meneses Leite Asevedo**

Universidade de Vassouras, Engenharia Química  
Vassouras - RJ

**Isabella Muniz Monteiro Neves**

Universidade de Vassouras, Engenharia Química  
Vassouras - RJ

**Elisa Barbosa Marra**

Universidade de Vassouras, Engenharia Química  
Vassouras – RJ

**Camilla Rocha de Oliveira Fontoura**

Universidade de Vassouras, Engenharia Química  
Vassouras – RJ

**Moisés Teles Madureira**

Universidade de Vassouras, Mestrado Profissional  
em Ciências Ambientais  
Vassouras – RJ

**Cristiane de Souza Siqueira Pereira**

Universidade de Vassouras, Engenharia Química  
e Mestrado Profissional em Ciências Ambientais  
Vassouras – RJ

atenda a crescente demanda populacional. Os simuladores são ferramentas importantes na análise de processos, levando em consideração a formulação de novos projetos e a eficiência do desempenho de cada componente e operação unitária utilizada, tendo como vantagem a redução do custo e tempo de pesquisa. Através do uso de simuladores é possível gerenciar um processo de forma a melhorar a eficiência de uma planta e assim prever e reduzir os potenciais impactos que possam vir a ser acometidos. A partir de tal busca, o presente trabalho propôs uma simulação de uma estação de tratamento de esgoto (ETE) utilizando o simulador de processo ProSimPlus© considerando o processo de oxidação biológico por lodo ativado. Para a simulação do processo, utilizou-se os parâmetros cedidos por uma ETE convencional da região com capacidade de tratamento de 58 L/s, seguindo as etapas de captação, tratamento primário, tratamento em reator aeróbio e sedimentação. A avaliação dos resultados levou à conclusão de que a aplicação do software foi satisfatória, indicando ser promissora para novos experimentos.

**PALAVRAS-CHAVE:** Tratamento; Esgoto;  
Simulador ProSimPlus;

USING OF PROSIMPLUS© SOFTWARE  
FOR SIMULATION OF A CONVENTIONAL  
SEWAGE TREATMENT STATION

**RESUMO:** O crescimento contínuo da conscientização ambiental amplia a busca pelo tratamento eficaz de efluentes que

**ABSTRACT:** The continuous growth of environmental awareness extends the search for efficient treatment of effluents that meets the growing population demand. Simulators are important tools in process analysis, taking into account the formulation of new projects and the performance efficiency of each component and unit operation used, with the advantage of reducing the cost and time of research. Through the use of simulators it is possible to manage a process in order to improve the efficiency of a plant and thus to predict and reduce the potential impacts that may be affected. From this search, the present work proposed a simulation of a sewage treatment plant using the ProSimPlus© process simulator considering the biological oxidation process by activated sludge. For the simulation of the process, the parameters assigned by a conventional sewage treatment plant of the region with treatment capacity of 58 L/s were used, following the steps of uptake, primary treatment, treatment in aerobic reactor and sedimentation. The evaluation of the results led to the conclusion that the application of the software was satisfactory, indicating to be promising for new experiments.

**KEYWORDS:** Sewage; Treatment, Simulator ProSimPlus.

## 1 | INTRODUÇÃO

Devido o aumento da conscientização ambiental, novas formas de tratamentos vêm sendo apresentadas ao decorrer dos anos para o descarte correto de diversos tipos de resíduos. A mais utilizada é a estação de tratamento de efluentes (ETE), que realiza o tratamento de águas residuais reduzindo sua contaminação para níveis aceitáveis, e posteriormente, enviando-as para os mares e rios sem riscos. Em uma estação de tratamento de efluentes (ETE) o objetivo principal é reduzir a contaminação de águas residuais através de cinco principais etapas de tratamento: pré-tratamento, tratamento primário, tratamento secundário, tratamento do lodo e tratamento terciário (CAMMAROTA, 2011).

Um dos estudos mais realizados é a Modelagem, que segundo Woods & Lawrence (1997), se utiliza de equações construídas que representam um sistema a partir da seleção das principais influências do processo por meio de linguagens de programação. A modelagem é realizada através de simulações que representam a realidade ou parte dela. A maior vantagem deste método é a capacidade de se analisar o desempenho do sistema e, a partir disso, obter maior eficiência do mesmo.

Uma vez que, para muitos ambientes aquáticos, o esgoto doméstico é o resíduo visto como o maior poluente causador de prejuízos para a vida aquática e saúde pública, o presente artigo teve como objetivo simular o processo de uma Estação de Tratamento de Esgoto Sanitário. O processo de tratamento simulado foi o de lodo ativado. Extremamente utilizado para o tratamento de esgoto doméstico, para a formação da biomassa, este sistema utiliza colônias de microrganismos em condições aeróbias para degradar a matéria orgânica presente no efluente, (AMORIM *et al*, 2014).

Devido a composição variável do esgoto doméstico, a simulação do seu tratamento se faz interessante. Os estudos e formulações de projetos através da simulação auxiliam na redução de custos e visualização de melhorias para processos complexos. Assim, com o uso de simuladores para o tratamento de esgoto pode-se prever diferentes resultados sob diferentes condições de operações, (PROSIMPLUS, 2017).

O simulador utilizado foi o ProSimPlus©, um software de simulação e otimização que executa balanços de massa e energia, sendo destinado a melhoria de processos industriais através do aumento da sua eficiência e desempenho, solucionando problemas na fábrica ou reduzindo impactos ambientais, (PROSIMPLUS, 2017). Dentre as simulações ilustrativas presentes na base de dados do ProSimPlus, observou-se a ausência de informações quanto a um modelo padrão para tratamento de águas residuárias, motivando-se desta forma o desenvolvimento de um cenário representativo de estação de tratamento de esgoto convencional que servisse de modelo e representasse uma ferramenta didática para as aulas de simulação de processos da Universidade de Vassouras. O simulador já foi utilizado pelo mesmo grupo de pesquisa do presente trabalho no desenvolvimento de simulações de diferentes processos, podendo citar: Estácio et.al (2018) e da Silva et.al (2017).

## 2 | MATERIAIS E MÉTODOS

Para a simulação do processo considerou-se os dados fornecidos por uma estação de tratamento de esgoto da região. A ETE em questão opera com uma vazão de projeto de 58 L/s e atende uma população equivalente a 31.320 habitantes. A eficiência global do sistema é de 90% e a composição do efluente utilizada foi de 99,9% de água e 0,1% impurezas de natureza física, química e biológica, sem contribuição significativa dos esgotos industriais (SALEH, 2008).

### 2.1 Composição Do Esgoto

Os grupos de substâncias orgânicas nos esgotos são constituídos principalmente por compostos de proteína (40 a 60%), carboidratos (25 a 50%), gordura e óleos (10%) além de ureia, surfactantes, fenóis e pesticidas (em menor quantidade, típicos de despejos industriais).

Para a composição do esgoto a ser tratado, considerou-se os parâmetros reportados por Jordão e Pessôa (1985), sendo 70% dos sólidos compostos por matéria orgânica (proteínas, carboidratos, gorduras e óleos) e 30% de matéria inorgânica. A composição de entrada do esgoto é apresentada na Tabela 1.

Componentes	Vazão (L/s)
Glicerol	0,0026
Ureia	0,0215
Amônia	6,894E-06
Dextrose	0,0317
Ác. palmítico	0,0017
Fósforo	0,0009
Cloreto de sódio	0,0161

Tabela 1 - Características das malhas utilizadas nas simulações

Fonte: Elaborada pelos autores

## 2.2 Descrição das etapas de tratamento

O fluxograma com as principais etapas é apresentado a seguir:

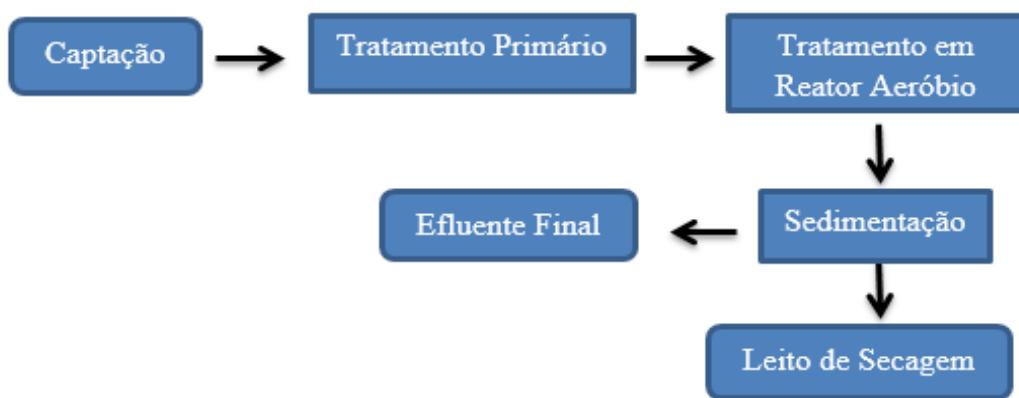


Figura 1 – Fluxograma do processo de tratamento da ETE

Fonte: Elaborada pelos autores

O detalhamento das etapas simuladas é apresentado a seguir.

### 2.2.1 Captação

Para o sistema de captação de água, considerou-se o processo de adução por recalque representado por uma bomba centrífuga presente na base de dados do simulador.

### 2.2.2 Tratamento Primário

O filtro prensa (*Plate frame filter*) é utilizado para representação do tratamento primário. Etapa esta onde ocorre a remoção dos sólidos grosseiros removidos por gradeamento e peneiramento. Nesta etapa, a remoção da gordura é considerada de forma que a mesma não prejudique o processo no reator aeróbio (JORDÃO & PESSÔA, 2011). A Tabela 2 apresenta os parâmetros utilizados nesta etapa.

Umidade da torta	50%
Rendimento sólido em massa	0,04%

Tabela 2 - Parâmetros do filtro prensa

Fonte: Elaborada pelos autores

### 2.2.3 Reator Aeróbio

Após a etapa de filtração o esgoto é encaminhado a um tanque para decomposição da matéria orgânica. Para esta decomposição considerou-se o processo de lodo ativado representado no simulador em um reator (*Reaction Tank*).

Para a etapa de aeração considerou-se a alimentação de 0,00022 L/s de oxigênio no reator, de modo a fornecer quantidade suficiente para a oxidação dos componentes. O produto originado pela digestão aeróbia é gás carbônico ( $\text{CO}_2$ ) e mais microrganismos, que podem ser reutilizados como refluxo no processo.

A Tabela 3 apresenta os parâmetros para simulação da etapa de lodo ativado.

Comportamento Térmico do Reator	Temperatura	Tipo de Reator	Taxa de Conversão
Reator com uma temperatura de saída especificada	273,15 K	Conversão fornecida	Glicose – 0,9
			Amônia – 0,9

Tabela 3 – Condições operacionais no reator

Fonte: Elaborada pelos autores

#### 2.2.3.1 Definição das Reações Químicas

As reações que acontecem no reator são reações de oxidação controladas. Simplificadamente, a respiração aeróbia é expressa pela reação 1.



Essa energia liberada é responsável pela formação de novos microrganismos, que dão continuidade ao processo de lodo ativado.

No simulador é necessário fornecer os dados da reação. Para esta etapa considerou-se a reação estequiométrica indicada na Tabela 4.

Componentes	Coeficiente estequiométrico	Ordem
Água	6,0	0
Oxigênio	-6,0	1,0
Dióxido de Carbono	6,0	0
Glicose	-1,0	1,0

Tabela 4 – Definição da reação química

Fonte: Elaborada pelos autores.

No que diz respeito à amônia presente no efluente, ocorre o processo de nitrificação, ou seja, a oxidação biológica responsável pela passagem da amônia a nitrito e este a nitrato, (METCALF & EDDY, 2016). As reações de nitrificação (2 e 3) estão descritas abaixo.



A reação inserida no simulador é exemplificada pela reação 4 que representa a conversão total de amônia a nitrato.



A Tabela 5 apresenta os dados da reação inseridos no simulador para representação desta etapa.

Componentes	Coeficiente Estequiométrico
Água	1,0
Oxigênio	-2,0
Amônia	-1,0
Ácido nítrico	1,0

Tabela 5 – Definição da reação química

Fonte: Elaborada pelos autores

#### 2.2.4 Sedimentação

Para esta etapa considerou-se um decantador para a simulação da sedimentação dos sólidos. Os parâmetros utilizados no clarificador são descritos na Tabela 6. A Figura 2 apresenta o fluxograma do processo simulado.

Fração sólida no lodo	Fração sólida no efluente clarificado
99,9999%	9E-6%

Tabela 6 – Condições de operação no clarificador

Fonte: Elaborada pelos autores.

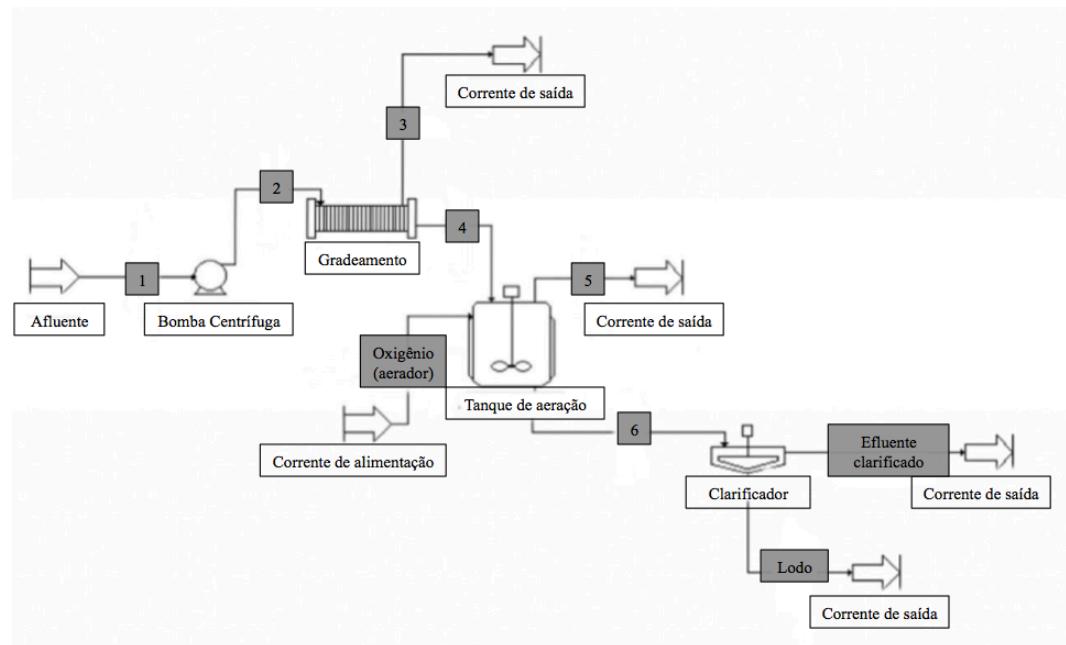


Figura 2 – Fluxograma do sistema de ETE desenvolvido no ProSimPlus

Fonte: Elaborada pelos autores.

### 3 | RESULTADOS E DISCUSSÕES

O balanço de massa de um processo é uma computação exata de todos os materiais que entram, saem, acumulam ou sofrem transformação no decorrer do processo em um dado intervalo de tempo. A Tabela 7 apresenta o balanço de massa a partir da simulação.

Componentes	Corrente 2	Corrente 3	Corrente 4	Oxigênio	Corrente 5	Corrente 6	Efluente clarificado	Lodo
Água	57,942	0,00232	57,939	0	7,65E-05	57,958	57,958	6,0E-11
Glicerol	0,0026	0,0001	0,0025	0	4,13E-15	0,0025	2,13E-07	0,0025
Oxigênio	0	0	0	0,000222	2,97E-05	0,00013	0,00013	1,3E-16
Dióxido de carbono	0	0	0	0	3,81E-07	5,04E-05	5,04E-05	5,2E-16
Ureia	0,0214	0,00086	0,0206	0	8,91E-11	0,0206	1,788E-06	0,0206
Amônia	6,89E-06	2,76E-07	6,62E-06	0	6,13E-10	6,61E-07	5,74E-11	6,6E-07
Dextrose	0,0317	0,0013	0,0304	0	0	0,00304	2,641E-07	0,00304
Ác. palmítico	0,0017	6,93E-05	0,00167	0	0	0,00167	1,44E-07	0,00167
Fósforo	0,00094	3,75E-05	0,0009	0	2,06E-13	0,0009	7,82E-08	0,0009
Cloreto de sódio	0,0161	0,00064	0,0155	0	0	0,0155	1,34E-06	0,0155
Ácido Nítrico	0	0	0	0	1,87E-07	0,045589	3,9605E-06	0,045585

Tabela 7– Resultados em L/s obtidos na simulação

Fonte: Elaborada pelos autores

Através do balanço de massa foi identificada a degradação da matéria orgânica, representada majoritariamente pela glicose na reação aeróbia. Desta reação, foi observado o consumo de parte do oxigênio adicionado ao reator aeróbio que de acordo com Ferreira (2002) ocorre em processos com lodo ativado devido a este consumo da biomassa, além da produção de dióxido de carbono característica da reação.

Em relação à reação de nitrificação, foi identificada a produção de ácido nítrico e água como produto da reação e a redução significativa de amônia, que segundo Von Sperling (2002) caracteriza a remoção de nitrogênio do efluente clarificado.

Observa-se na corrente de Lodo, que a maior quantidade de sólidos ficou retida, indicando satisfatoriedade do sistema. Além da apresentação da eficiência em 99% em todos os sólidos adicionados.

A estação de tratamento de esgoto convencional simulada apresentou um comportamento satisfatório com relação às etapas do tratamento com lodo ativado. Sua eficiência ainda pode ser observada através da perda insignificativa de água durante o processo, além da geração de lodo igual a 0,044 L/s como produto de fundo do clarificador.

## 4 | CONSIDERAÇÕES FINAIS

No presente estudo foi realizada uma simulação de um sistema de tratamento de esgoto por meio do processo de lodos ativados utilizando simulador de processo ProSimPlus. A justificativa da simulação foi motivada devido à ausência de informações acerca deste processo na base de dados do simulador. A continuação do projeto se faz necessária para melhor representação do processo e aos ajustes de parâmetros no simulador. Simulações deste tipo possibilitam uma representação real dos processos permitindo o desenvolvimento de novos projetos. O simulador avaliado apresenta grande potencial de utilização como uma ferramenta inovadora no processo de tratamento de esgotos domésticos. Novos estudos deverão ser realizados utilizando uma ferramenta de extensão ao simulador ProSimPlus: o *BatchReactor* com possibilidade de ajuste dos parâmetros cinéticos.

## REFERÊNCIAS

AMORIM, L. L. G.; VARGAS, K. P.; de JESUS, E. H. A.; **Análise de Eficiência do Sistema de Lodo Ativado no Tratamento de Efluentes de um Curtume na Cidade de Uberlândia – MG**, 2014.

Instituição, Universidade de Uberaba – UNIUBE. V Congresso Brasileiro de Gestão Ambiental (2014). Disponível em: <<https://www.ibeas.org.br/congresso/Trabalhos2014/III-078.pdf>> Acesso em: 15 março 2019.

CAMMAROTA, M. C. **Tratamento de efluentes líquidos**. Escola de química – UFRJ, Engenharia do Meio Ambiente, 2011. Disponível em <<http://www.eq.ufrj.br/docentes/magalicammarota/2013/eqb485.pdf>>. Acesso em: 13 fev. 2019.

da SILVA L.F., da SILVA EUSTÁCIO R., FRAGUAS NETO M.R., de SOUZA SILVA C., MENDES M.F., PEREIRA C.S.S. **Simulation of the Extractive Distillation Process f Ethanol-Water-Propylene glycol System**, 2017. J Thermodyn Catal 8: 191. doi: 10.4179/2160-7544.1000191

EUSTÁCIO, R.S.; da SILVA, L.F.; SOUZA, C.; MENDES, M.F.; NETO, M.R.F.; PEREIRA, C.S.S. **Simulação do processo de destilação da mistura etanol-óleo fúsel utilizando o simulador de processos ProSimPlus**. Revista Teccen. 2018 Jan/Jun.; 11 (1):61-67.

FERREIRA, E.D.S. **Aplicação da respirometria na caracterização do esgoto doméstico afluente a uma ETE por processo de lodos ativados**. 140p. Dissertação(Mestrado). Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Universidade de Brasília (UnB), Brasília, 2002.

JORDÃO, E. P., & PESSÔA, C. A. **Tratamento de esgotos domésticos**. 3 ed. Rio de Janeiro: ABES, 1995.

KOYASHIKI, R. S. **Determinação da atividade aerobia específica de lodo ETE por respirometria**. 10p. Trabalho de Conclusão de Curso. Graduação em Engenharia Ambiental. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Londrina – PR, 2016.

MARTINS, P. E. S. Avaliação dos modelos de NRTL e Raoult utilizando dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor de composto binário álcool alílico e acetonitrila sob diferentes temperaturas, 2010. Enciclopédia biosfera, Goiânia, v. 6, n. 10, p. 4.

PROSIMPLUS (2017) Prosimplus library (standard version+rate base option).

SALEH, B. B. Curso de Gestão Ambiental e Tecnólogo em Saneamento: Tratamento de Efluentes. Instituto Federal Goiano, Campos Rio Verde, GO. 2008. Disponível em: <<https://pt.scribd.com/doc/133909659/Apostila-de-Tratamento-de-Esgoto>> Acesso em: 15 jan. 2019.

VON SPERLING, M. **Lodos Ativados**. 2. Ed. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental – UFMG, 2002, 243P. (Principios do tratamento biológico de águas residuárias, 4)

WOODS, R. L.; LAWRENCE, K. L. **Modeling and simulation of dynamic systems**, 1997. 1.ed. New Jersey: Prentice Hall.

# CAPÍTULO 7

## REMOÇÃO DE CIANOTOXINAS DE ÁGUA DE ABASTECIMENTO PÚBLICO POR ADSORÇÃO EM CARVÃO ATIVADO

**Maria Virgínia da Conceição Albuquerque**

Universidade Estadual da Paraíba – Campina Grande - PB

**Amanda da Silva Barbosa Cartaxo**

Universidade Estadual da Paraíba – Campina Grande - PB

**Ana Alice Quintans de Araújo**

Universidade Estadual da Paraíba – Campina Grande - PB

**Regina Wanessa Geraldo Cavalcanti Lima**

Universidade Estadual da Paraíba – Campina Grande - PB

**Kely Dayane Silva do Ó**

Universidade Estadual da Paraíba – Campina Grande - PB)

**Wilton Silva Lopes**

Universidade Estadual da Paraíba – Campina Grande - PB

**RESUMO:** A ocorrência de florações de cianobactérias, em mananciais utilizados para abastecimento público, é cada vez mais frequente. Alguns gêneros de cianobactérias possuem espécies potencialmente produtoras de cianotoxinas, que podem afetar a saúde humana pelo contato direto através da pele ou por ingestão de água ou alimento contaminado. Classificadas de acordo com sua ação farmacológica, as cianotoxinas, são conhecidas como hepatotoxinas, neurotoxinas

e dermatotoxinas. Dentre as hepatotoxinas comumente encontradas em amostras ambientais, tem-se a microcistina (MC), um heptapeptídeo cíclico que pode levar a morte em horas ou dias. Todavia, as dermatotoxinas de maior incidência no Brasil são as saxitoxinas (STX), que apresentam atividade neurotóxica e são também conhecidas por PSP (do inglês “Paralytic Shellfish Poisoning”), por terem sido identificadas como causa do envenenamento em humanos que consumiram mariscos contaminados. O conhecimento desse problema tem conduzido à necessidade de otimização das técnicas de tratamento que favoreçam uma elevada remoção de células intactas de cianobactérias, pois o uso de agentes oxidantes promove a lise celular a qual pode causar a liberação destas toxinas na água. O Carvão Ativado (CA) se apresenta como uma das melhores alternativas para a remoção de compostos orgânicos e inorgânicos devido a seu alto poder de adsorção. Nesta perspectiva, visando o cumprimento da portaria de potabilidade vigente, quanto à concentração de cianotoxinas extracelulares, o presente trabalho faz uma revisão de estudos utilizando o carvão ativado granular e em pó, na remoção destas cianotoxinas presentes em águas destinadas a abastecimento público do estado da Paraíba.

**PALAVRAS-CHAVE:** Carvão Ativado; Cianotoxinas; Tratamento de água.

**ABSTRACT:** The occurrence of cyanobacteria blooms, in water sources used for public supply, is becoming more frequent. Some genera of cyanobacteria have potentially cyanotoxin-producing species that can affect human health by direct contact through the skin or by ingestion of contaminated food or water. Classified according to their pharmacological action, cyanotoxins are known as hepatotoxins, neurotoxins and dermatotoxins. Among the hepatotoxins commonly found in environmental samples, we have microcystin (MC), a cyclic heptapeptide that can lead to death in hours or days. However, the most prevalent dermatotoxins in Brazil are saxitoxins (STX), which present neurotoxic activity and are also known as PSP (Paralytic Shellfish Poisoning), as they have been identified as the cause of poisoning in humans that consumed contaminated shellfish. The knowledge of this problem has led to the need to optimize treatment techniques that favor a high removal of intact cells from cyanobacteria, since the use of oxidizing agents promotes cell lysis which can cause the release of these toxins into the water. Activated Carbon (AC) is one of the best alternatives for the removal of organic and inorganic compounds due to its high adsorption capacity. In this perspective, in order to comply with the current drinking water regulations, regarding the concentration of extracellular cyanotoxins, the present work reviews the use of activated granular and powdered coal in the removal of these cyanotoxins present in waters intended for public supply in the state of Paraíba.

**KEYWORDS:** Activated carbon; Cyanotoxins; Water treatment.

## 1 | INTRODUÇÃO

O aumento do lançamento de nitrogênio e fósforo provenientes de diversas atividades antrópicas nas bacias hidrográficas, tem modificado as características dos corpos d'água. Uma consequência do aporte maior desses nutrientes no corpo d'água é o crescimento acelerado de microrganismos produtores, predominantemente as cianobactérias por sua capacidade de assimilação desses nutrientes. A alteração que ocorre nesse ambiente enriquecido é parte do processo de eutrofização que interfere na qualidade de possíveis mananciais e caracteriza-se por elevada densidade de algas e cianobactérias ( $10^6$ - $10^8$  cel. $\text{mL}^{-1}$ ) que se tornam organismos dominantes.

Os primeiros registros de florações de cianobactérias na Paraíba foram reportados no parque Solón de Lucena, uma lagoa artificial, localizada na área urbana de João Pessoa, a capital paraibana. Em mananciais destinados ao abastecimento público, os primeiros registros de cianobactérias ocorreram no reservatório Argemiro Figueiredo (Acauã), no Médio Rio Paraíba, que apresentou florações de *Microcystis aeruginosa* e *Cylindrospermopsis raciborskii* (MENDES & BARBOSA, 2004).

A presença desses microrganismos em tais condições dificulta e aumenta o custo do tratamento da água para o consumo humano, pois, comumente, produzem substâncias que conferem sabor e odor à água. Ademais, cianobactérias dos gêneros *Microcystis*, *Anabaena*, e *Cylindrospermopsis* podem se tornar produtoras de toxinas

de acordo com indeterminadas alterações ambientais capazes de causar prejuízos à saúde humana dependendo da dosagem do tempo de exposição (AZEVEDO et al., 2002). O efeito bioacumulativo das cianotoxinas pode ser, também, um fator responsável pela intoxicação de algumas populações humanas consumidoras de animais que entram em contato com água contaminada (FIGUEREDO et al., 2004).

O conhecimento desse problema tem conduzido à necessidade de otimização das técnicas de tratamento que favoreçam uma elevada remoção de cianobactérias e cianotoxinas na água. A adsorção em carvão ativado tem sido usada como uma etapa complementar ao tratamento de água convencional, com o intuito de remover substâncias causadoras de cor, odor e gosto, como 2-metil-isoborneol (2-MIB), geosmina, agrotóxicos e cianotoxinas, como também pode ser usado no tratamento de efluentes industriais (DI BERNARDO e DANTAS, 2005; DRIKAS et al., 2009).

O processo de ativação do carvão pode ser químico ou físico com o objetivo de formar os poros e aumentar a superfície de contato do carvão, podendo ou não fornecer uma superfície redutora ou oxidante. Isso confere alto poder de adsorção de compostos orgânicos e é utilizado para remoção de impurezas presentes tanto na fase líquida quanto gasosa. A eficiência na remoção de determinada substância alvo por adsorção em carvão ativado depende de alguns fatores. Dentre eles destacam-se a matéria-prima do carvão, o modo de ativação, as características do composto a ser adsorvido e as variáveis físico-químicas do meio. O tamanho da partícula aderente aos poros em que quanto maior a compatibilidade entre partículas e poros, mais eficiente será o processo de remoção, a quantidade de poros equivalentes, granulometria dos grãos do carvão são outros fatores que influenciam na adsorção.

O carvão ativado encontra-se com duas representações no mercado: o carvão ativado em pó (CAP) e granular (CAG). O tratamento avançado com o uso do carvão ativado, apresentado tanto em forma granular ou em pó, revela-se eficiente na remoção de diversos micropoluentes presentes no meio líquido. Visando o cumprimento da portaria de potabilidade vigente, quanto à concentração de cianotoxinas extracelulares, o presente trabalho faz uma revisão de estudos utilizando o carvão ativado granular e em pó, na remoção de cianotoxinas presentes em águas destinadas a abastecimento público, considerando a possibilidade de sua aplicação em escala real nas ETAs do Estado, pela sua efetividade e baixo custo.

## 2 | ADSORÇÃO EM CARVÃO ATIVADO (CA)

O primeiro registro do uso de Carvão Ativado para fins de tratabilidade da água foi por volta de 1910 na Inglaterra, com a instalação de um filtro de Carvão Ativado a base de lignita visando remoção de subprodutos do cloro na água. Por volta do ano de 1960, países como Alemanha, Holanda, Dinamarca, Inglaterra e Estados Unidos

utilizaram a filtração em Carvão Ativado em suas instalações de tratamento de água (MASSCHELEIN, 1992).

A adsorção em Carvão Ativado tem sido usada como uma etapa complementar ao tratamento de água convencional, com o intuito de remover substâncias causadoras de cor, odor e gosto, como 2-metil-isoborneol (2-MIB), agrotóxicos e cianotoxinas, como também pode ser usado no tratamento de efluentes industriais (DI BERNARDO e DANTAS, 2005; DRIKAS et al., 2009).

Produzido a partir de diferentes matérias-primas, utilizando-se madeira, osso, casca de coco, antracito e carvão betuminoso e subbetuminoso. Durante a preparação do Carvão Ativado, podem-se considerar duas etapas principais, sendo a primeira denominada de carbonização e realiza-se abaixo de 800 °C. Nesta etapa muitos elementos como nitrogênio, oxigênio e hidrogênio são eliminados e saem como compostos denominados “voláteis” pela decomposição por pirólise do material. Os elementos que permanecem são arranjados em pilhas planas, em lâminas aromáticas agrupadas aleatoriamente, deixando entre si interstícios que formam os poros. Na etapa de ativação, geralmente se utilizam temperaturas de 800 a 900 °C em atmosfera de ar, CO<sub>2</sub> ou vapor, ocorre a oxidação de algumas áreas em relação a outras e a estrutura porosa aleatoriamente desenvolvida na carbonização é ampliada. Isto acaba gerando poros de variados tamanhos e formas, aumentando a área superficial (BANSAL e GOYAL, 2005).

O Carvão Ativado é caracterizado por possuir área superficial interna e porosidade altamente desenvolvida, permitindo a adsorção de moléculas em fase líquida e gasosa, tendo como importância principal, para o processo de adsorção, o desenvolvimento de micro e mesoporos (KAWAHIGASHI, 2012). Os tamanhos do diâmetro dos poros são classificados, conforme a IUPAC (1985), (Tabela 1).

Tipo de poros	Diâmetro (nm)
Microporo secundários	0,8 – 2
Mesoporo	2-50
Macroporo	> 50

Tabela 1. Classificação dos poros conforme seu tamanho.

Fonte: Newcombe, 2006.

Os parâmetros mais relevantes para avaliar a capacidade adsorptiva de um determinado tipo de carvão são:

- Número de iodo: grandeza que expressa a quantidade de iodo adsorvida pelo carvão sob condições específicas. Relaciona-se com a adsorção de pequena massa molecular, e expresso em mg de iodo por grama de carvão ativado;
- Índice de azul de metíleno: parâmetro que fornece a mesoporosidade do carvão, expresso em mg de azul de metíleno por grama de carvão ativado;

- Distribuição de tamanho e área superficial dos poros: grandezas representadas pela superfície específica geralmente expressa em  $m^2/g$  (área dos poros por grama de carvão), usualmente determinada pela medida da isoterma de adsorção de moléculas de nitrogênio (DI BERNARDO e DANTAS, 2005).

Podendo ser preparado e utilizado de duas formas: em pó ou granular. Sendo considerado carvão ativado em pó (CAP) aquele que possui tamanho de partículas de no máximo  $100\mu m$ , sendo que a maioria desse tipo de carvão no mercado passa por peneira de  $44\mu m$  de abertura. BANSAL E GOYAL (2005), consideram carvão ativado pulverizado com granulometria aproximada de  $44\mu m$ , confirmando o produzido pelas empresas. É muito disseminado nas estações de tratamento de água por ter baixo valor de mercado se comparado ao granular e por ser versátil na aplicação.

Todavia, para utilização de CAG nas ETAs, são utilizadas colunas de carvão ativado granular instaladas, preferencialmente, após a etapa de filtração. Esse tratamento tem a desvantagem de necessitar de um leito fixo, contribuindo para uma menor flexibilidade de operação, apesar de possuir a versatilidade de operação (podendo desvinculá-la do tratamento de acordo com a necessidade de uso). Porém, a propriedade de reativação do CAG e não formação de lodo são vantagens que ampliam seu potencial uso em escala real. Apesar de possuir maior custo por peso (R\$10,90/kg em 2013), o custo benefício da aplicação do CAG pode ser mais favorável pelo tempo de duração do carvão. Ademais, o carvão ativado granular como meio suporte dos filtros pode servir como superfície de fixação para aderência de bactérias que irão degradar parte da matéria orgânica e remover compostos inorgânicos que permanecerem na água (MALHAUTIER et al., 1997).

De modo geral, o CAG é mais efetivo que o CAP, contudo esse é mais versátil e o custo por unidade de massa é menor, sendo, portanto, mais utilizado nas estações. Consequentemente, encontram-se muitos trabalhos desenvolvidos com carvão ativado em pó e em escalas cada vez menores aumentando a interferência na aplicação em escala real (LIMA, 2013).

A eficiência do carvão ativado na remoção depende de características do adsorvente e do adsorvato, além da presença de substâncias potencialmente removidas em concomitância, como matéria orgânica ou outros poluentes. Por isso, quanto mais clarificada estiver a água que se deseja remover determinado poluente dissolvido, melhores resultados poderão ser atingidos. Outros fatores que interferem no potencial de remoção pelo carvão ativado são a concentração dos compostos dissolvidos, condição de pH, temperatura e força iônica do meio.

Dentre os fatores que afetam a adsorção, levando-se em consideração o adsorvato, incluem concentração, massa molecular, tamanho molecular, estrutura molecular, polaridade molecular, forma ou configuração espacial, natureza e competitividade dos adsorvatos. Para o adsorvente o fator mais importante e determinante da capacidade no equilíbrio e da velocidade de se chegar a esta capacidade, inclui área superficial, natureza físico-química da superfície, disponibilidade da superfície para as moléculas

ou íons do adsorvato, tamanho e forma das partículas do adsorvente. Os parâmetros do sistema, como temperatura, pH, também afetam a adsorção uma vez que eles afetam a carga de um ou mais parâmetros mencionados, (SLEJKO, 1985).

### 3 | ADSORÇÃO DE CARVÃO ATIVADO NA REMOÇÃO DE CIANOTOXINAS EM ÁGUA DE ABASTECIMENTO

No Estado da Paraíba, os principais sistemas de abastecimento de água para consumo humano são as represas ou açudes. De cerca de nove mil açudes registrados no Estado, apenas 121 são monitorados pela Agência Executiva de Gestão das Águas do Estado (AESÁ). Os 20 reservatórios com capacidade superior a 30 milhões de m<sup>3</sup> representam cerca de 80% da capacidade de armazenamento das águas superficiais no Estado (SILVA, 2015). Estudos realizados por MACEDO (2009) em 20 principais reservatórios do Estado no âmbito do Programa de Longa Duração (PELD Caatinga) apresentaram a ocorrência de cianobactérias potencialmente toxigênicas. Destes 20, em 16 reservatórios houve predomínio de *Plankthothrix agardhii*, *Microcystis aeruginosa* e *Cylindrospermopsis raciborskii*, especialmente no período seco, e em 13 açudes foi detectada a presença de microcistina, em concentrações inferiores a 0,5 µg.L<sup>-1</sup> em 2 deles e em 11 os valores foram superiores a 1,0 µg.L<sup>-1</sup>. Com a grande seca iniciada em 2012, as florações por cianobactérias se generalizaram nos açudes da região nordeste, e consequentemente em todo o semiárido paraibano.

Há evidências que as tecnologias de tratamento usuais, envolvendo a coagulação química, floculação, sedimentação ou flotação, e filtração, não apresentam eficiência significativa na remoção de cianotoxinas dissolvidas na água. Tal fato, provavelmente, ocorra porque os coagulantes usualmente empregados são ineficazes na desestabilização e precipitação desses compostos, não sendo possível a separação das cianotoxinas nas etapas seguintes da potabilização.

Entretanto, diversos trabalhos relatam que a adsorção por Carvão Ativado sozinho ou combinado com o tratamento convencional é considerada efetiva na remoção de cianotoxinas. Estudos que revelam a eficiência de remoção com o uso do carvão ativado tanto pulverizado quanto granular têm sido desenvolvidos por pesquisadores de várias localidades (SATHISHKUMAR et al., 2010; VERONEZI et al. 2009; JURCZAK et al., 2005).

FERNANDES et al. (2009), estudaram a capacidade de um carvão ativado pulverizado em adsorver microcistinas. Foi observado 80% de remoção, em concentração de microcistina-LR inferior a 3 µg.L<sup>-1</sup>, quando a dosagem de CAP aplicada foi de 20 mg.L<sup>-1</sup>, enquanto que para alcançar a remoção de 90% da toxicidade foi necessário aumentar a massa de CAP para 40 mg.L<sup>-1</sup>. Assim, os autores concluíram que esse tipo de carvão pode não ter sido o mais adequado para a remoção da microcistina- LR.

Por conseguinte, OLIVEIRA (2012) realizou ensaios em escala de bancada, de avaliação da eficiência de remoção de células inteiras de *Microcystis aeruginosa* e de uma de suas toxinas, por coagulação, floculação, sedimentação e filtração seguida de coluna de carvão ativado granular. Houve eficiência de até 90% de remoção de células para dosagem superior a 45 mg.L<sup>-1</sup> de sulfato de alumínio e pH de coagulação de 5,5 na água decantada. Na água filtrada e na água efluente da coluna de carvão ativado granular, a concentração média de células de *Microcystis aeruginosa* foi de 3,8 e 3,6 cel.mL<sup>-1</sup> respectivamente, esses valores correspondem aos percentuais de remoção de 94 e 96% respectivamente. A concentração média de MC-LR extracelular na água efluente da Coluna de Carvão Ativado Granular (CCAG) foi de 0,15 µg.L<sup>-1</sup> abaixo do limite de detecção do método (0,16 µg.L<sup>-1</sup>) e após 60 horas variou de 0,18 a 0,28 µg.L<sup>-1</sup> valores abaixo do valor máximo permitido pela portaria 2914/11 do Ministério da Saúde de 1 µg.L<sup>-1</sup> de microcistinas na água de beber.

Avaliando a remoção de microcistina-LR de água para abastecimento, utilizando carvão ativado granular de casca de coco de dendê, VILLAR (2012) realizou um planejamento fatorial 2<sup>3</sup>, no qual foram estudados os seguintes fatores e níveis: concentração inicial de microcistina-LR (14,56 e 29,26 µg.L<sup>-1</sup>), pH (6,4 e 8,3) e tempo de contato (60 e 90 s). Cada tratamento consistiu na operação de três colunas, sendo que os tratamentos com tempo de contato de 60 s foram compostos por colunas de 20 gramas de carvão ativado granular, enquanto os experimentos que foram realizados com tempo de contato de 90 s, eram compostos por colunas com 30 gramas do carvão. Cada coluna foi monitorada durante 15 horas e as amostras eram coletadas a cada hora. A capacidade adsorptiva e a taxa de uso nessas condições foi de 21,2 µg.L<sup>-1</sup> e 1, 33g.L<sup>-1</sup> respectivamente. O tempo de contato foi o fator que mais influenciou no processo de adsorção de microcistina-LR, este comportamento foi observado a partir de 6 horas de monitoramento e se manteve até o final do monitoramento. O pH foi o fator que menos exerceu influência significativa na adsorção de microcistina-LR.

GUIMARÃES (2012), avaliou a remoção de saxitoxina de água de abastecimento em três etapas sequenciais, utilizando tratamento convencional seguido de adsorção por colunas (CC1 e CC2) de carvão ativado granular (CAG). Os resultados dos ensaios de coagulação mostraram boa eficiência de remoção (> 50 %) para água de estudo (AE) com pH natural da água (7,6), para uma dosagem de sulfato de alumínio de 25mg/L, tanto em termos de turbidez quanto de cor verdadeira remanescentes. Para os ensaios com polímeros sintéticos, o polímero catiônico, em geral, se destacou em relação ao polímero aniônico com percentuais médios de remoção de 57% para remoção de cor verdadeira. Quando avaliada a representabilidade dos dados, observou-se que as eficiências de remoções não se repetiram. Na terceira etapa, houve baixa remoção saxitoxina por parte tratamento convencional (7%), a remoção se processou nas colunas de adsorção. A CC1 e a CC2 obtiveram remoções entre 100 e 70%, entretanto, para percentuais máximos de remoção a CC2 removeu maior quantidade de saxitoxina por unidade de tempo em relação a CC1, praticamente seis

horas de diferença.

As normas brasileiras que fundamentam o dimensionamento e manutenção de colunas de filtração por carvão ativado granular, bem como as características do meio filtrante, são importantes para difundir o uso dessa tecnologia para o tratamento avançado de água nas estações de tratamento no país. O desenvolvimento dessas normas, são cada vez mais requisitadas devido ao aumento crescente da poluição associado à diminuição de volume de água dos reservatórios e consequente floração de cianobactérias. Logo, SILVA (2014) objetivou avaliar a hierarquização da remoção de microcistina-LR e saxitoxina STX por meio da adsorção em CAG de natureza e granulometrias distintas. Foram utilizadas colunas de filtração com dois carvões de casca de coco de dendê com granulometrias 8x30mesh (FDG) e 12x40mesh (FDF) e um carvão mineral com granulometria 12x25mesh (FCM). Analisada a remoção de microcistina-LR pelos três tipos de carvão ativado foi observado que, no ensaio com água destilada, o filtro de carvão ativado de casca de coco de dendê de menor granulometria 12x40mesh (0,42-1,40mm) foi mais eficiente. Comparando os filtros de CAG de maior granulometria nas duas águas de estudo, observou-se que, de forma geral, o filtro de carvão ativado mineral 12x25mesh (1,30-1,60mm) teve melhor desempenho que o filtro de carvão ativado de casca de coco de dendê 8x30mesh (0,60-2,36mm) por ter permanecido com concentrações abaixo da máxima permitida pela Portaria 2914/2011 por maior tempo.

GUERRA et al., (2015) avaliaram em escala de bancada a remoção de microcistina-LR em colunas de CAG de casca de coco de dendê de diferentes granulometrias (0,42 - 1,40 e 0,60 - 2,36 mm) usando água bruta de manancial coletada na entrada da ETA e adicionada de cianotoxina obtida por lise celular de cultura toxigênicas. A água de estudo foi previamente tratada por sistema convencional simulando um sistema convencional utilizando o Jar Test; o efluente final decantado foi aduzido aos filtros de areia cujo efluente foi distribuído nas duas colunas de carvão ativado granular. Todas as etapas do tratamento convencional foram pouco eficientes na remoção da microcistina-LR, já o CAG removeu entre 80 a 100%, com a maior eficiência daquele com menor granulometria, conseguindo remover a toxina até níveis inferior ao estabelecido pela Portaria 2914/2011 – MS.

LIMA (2015), verificou o valor de pH<sub>pcz</sub> do Carvão Ativado Granular de casca de coco de dendê, e determinou os melhores tempos de contato em que ocorrem as maiores taxas de adsorção para remoção microcistina-LR, através de estudos cinéticos de adsorção, analisados de acordo com os modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem. A adsorção foi eficiente para a remoção de MC-LR, com eficiências médias acima de 90%, o Carvão Ativado Granular (CAG) utilizado, apresentou valor de pH<sub>pcz</sub> favorável à adsorção de MC-LR nas condições dos experimentos. Os resultados obtidos dos testes com diferentes pHs confirmaram que a adsorção de MC-LR foi mais eficiente em pH ácido e próximo a 5,0.

Dessa maneira, para analisar a adsorção da microcistina-LR por carvão ativado é

importante levar em consideração que se trata de uma molécula de alta massa molar, agregada de aminoácidos complexos com características hidrofóbicas e propriedades em solução aquosa, consequentemente, a correta seleção do carvão ativado para remoção dessa toxina da água, antes de se adotar qualquer medida de adsorção, se requer de uma avaliação dessas duas propriedades combinadas ao conhecimento detalhado das propriedades físicas do adsorvente e da sua superfície química (PENDLETON et al., 2001; HUANG et al., 2007).

## 4 | CONCLUSÃO

Como resposta às exigências ambientais impostas pelo nível da qualidade da água, torna-se necessário buscar o desenvolvimento de novas tecnologias capazes de eliminar a presença de cianotoxinas em águas potáveis. O tratamento de água do tipo convencional, compreendendo coagulação, floculação, sedimentação, filtração e cloração, embora seja o mais difundido no País, apresenta limitações em relação à remoção de algas e cianobactérias. Mesmo diante dos diversos problemas operacionais, se otimizado, o tratamento convencional poderá ser eficiente na remoção de células de cianobactérias, sendo, entretanto, ineficiente na remoção de metabólitos secundários dissolvidos liberados durante a lise celular, tais como as cianotoxinas.

Dos processos comumente inseridos na tecnologia convencional de tratamento de água, com alta eficiência na destruição de cianotoxinas, a adsorção em carvão ativado em pó (CAP) ou granular (CAG) têm apresentado resultados significativos. Estudos relatam a possibilidade de sua aplicação em escala real nas ETAs do Estado paraibano, por serem métodos viáveis, econômicos e sustentáveis no tratamento de água.

## REFERÊNCIAS

- AZEVEDO, S. M. F. O.; CARMICHAEL, W. W.; JOCHIMSEN, E. M.; RINEHART, K. L.; LAU, S.; SHAW, G. R.; EAGLESHAM, G. K. Human intoxication by microcystins during renal dialysis treatment in Caruaru – Brasil. *Toxicology*. 181-182, p 441-446, 2002.
- BANSAL, R. C.; GOYAL, M. **Activated carbon adsorption**. United States of American, Taylor and Francis Group. 2005.
- DI BERNARDO, L; DANTAS, A. D. B. Métodos e técnicas de tratamento de água. 2 ed. São Carlos: Rima, 2005.1565p.
- DRIKAS, M., DIXON, M.; MORRAM, J. Removal of MIB and gosmin using granular activated carbon with and without MIEX pre-treatment. *Water Research*. v. 43, p. 5151- 5159, 2009.
- FERNANDES, A. N., JUNIOR, E. P., FERREIRA FILHO, S. S. “**Remoção de microcistina-LR no tratamento de águas de abastecimento por processos de oxidação química e adsorção**”. 25º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, ABES, 2009.

FIGUEREDO, D. R.; AZEITEIRO, U. M.; ESTEVES, S. M.; GONÇALVEZ, S. J. M.; PEREIRA, M.J. Microcystins-producing blooms – a serious global public health issue. **Ecotoxicology and Environmental Safety**. 59, p 151-163, 2004.

GUERRA, A. B.; TONUCCI, M. C.; CEBALLOS, B. S. O.; GUIMARÃES, H. R.C.; LOPES, W. S.; AQUINO, S. F.; LIBÂNIO, M. Remoção de microcistina-LR de águas eutrofizadas por clarificação e filtração seguidas de adsorção em carvão ativado granular. **Engenharia Sanitária e Ambiental (Online)**. V. 20, p. 603-612, 2015.

GUIMARÃES, H. R. C. Avaliação da remoção de saxitoxina no tratamento de água de abastecimento em sistema convencional seguido de adsorção em carvão ativado granular (CAG). **Dissertação de Mestrado**. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental, Universidade Estadual da Paraíba, Campina Grande/PB, p.77. 2012.

HUANG, W.J; CHENG, B.L.; CHENG, Y.L. Adsorption of microcystin-LR by three types of activated carbon. **Journal of Hazardous Materials**. n.141, p. 115–122, 2007.

JURCZAK, T.; TARCYNSKA, M.; IZYDORCZYK, K.; MANKIEWICZ, J.; ZALEWSKI, M.; MERILUOTO, J. Elimination of microcystins by water treatment processes – examples from Sulejow Reservoir, Poland. **Water Research**. 39, p 2394-2406, 2005.

KAWAHIGASHI, F. **Aplicabilidade do pós-tratamento de lixiviados de aterro sanitário por adsorção em carvão ativado granular e avaliação ecotoxicológica**. 2012. Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Edificações e Saneamento, Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2012.

LIMA, D. R. S., **Remoção de fármacos e desreguladores endócrinos de águas naturais por clarificação associada à adsorção em carvão ativado em pó**. Dissertação de Mestrado em Engenharia Ambiental da UFOP, Ouro Preto, MG, 126p., 2013.

LIMA, N.N.C. Remoção de microcistina-LR através de adsorção com de carvão ativado. **Dissertação de mestrado**. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental, Universidade Estadual da Paraíba, Campina Grande/PB, p.86. 2015.

MACEDO, D.R.G. Microcistina na água e biomagnificação em peixes de reservatórios de abastecimento público do Estado da Paraíba. **Dissertação de mestrado**. Programa de Pós-Graduação em Desenvolvimento e Meio Ambiente, Universidade Federal da Paraíba- João Pessoa – PB,p.92. 2009.

MALHAUTIER, L., J. R., DEGORCE-DUNAS, V. DEGRANCE, R. BARDIN, F. LE CLOIREC. Serological determination of Nitrobacter species in a deodorizing granular activated carbon filter. **Environmental Technology**. V.18, pp 275-283, 1997.

MENDES, J.S.; BARBOSA, J.E.L.O índice de estado trófico como ferramenta no monitoramento da qualidade de água da barragem de acauã: sistema recém construído sobre o rio Paraíba – PB. In: XI Simpósio Luso-Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2004, Natal, Sociedade de Engenharia Sanitária, p. 54-64, 2004.

MASSCHELEIN, W. J. “**Adsorption.**” In: **Unit Processes in Drinking Water Treatment**, Marcel Dekker, Inc., Nova York, EUA. 321-363, 1992.

OLIVEIRA, S. N. Remoção de *Microcystis aeruginosa* e microcistina-Ir por coagulação, flocação, sedimentação e filtração seguida de coluna de carvão ativado granular. **Dissertação de mestrado**. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental, Universidade Estadual da Paraíba, Campina Grande/PB, p.82. 2012.

PENDLETON, P.; SCHUMANN, R.; WONG, S.H. Microcystin-LR adsorption by activated carbon. **Journal of Colloid and Interface Science**, n. 240, n. 1, p.1-8, 2001

SATHISHKUMAR, M.; PAVAGADHI, S.; VIJAYARAGHAVAN, K.; BALASUBRAMANIAN, S. L. Experimental studies on removal of microcystin-LR by peat. **Journal of Hazardous Materials**. n.184, p. 417–424, 2010.

SILVA, A. G. Avaliação do pH de oxidação do processo fenton na remoção de microcistina-LR de água de abastecimento. **Dissertação de mestrado**. Universidade Estadual da Paraíba (UEPB). Campina Grande. 2015.105p.

SILVA, N.M.C. Avaliação da hierarquização na remoção de cianotoxinas por meio da adsorção em carvão ativado granular. **Dissertação de mestrado**. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental, Universidade Estadual da Paraíba, Campina Grande/PB, p.80. 2014.

SLEJKO, F.L. Adsorption technology: a step-by-step approach to process evaluation and application. New York: **Marcel Dekker Inc.**, 223 p., 1985.

VERONEZI, M. V.; GIANI, A.; MELO, C. S.; GOMES, L. L.; LIBÂNIO, M. Avaliação da remoção de saxitoxinas por meio de técnicas de tratamento das águas de abastecimento. **Engenharia Sanitária e Ambiental**. V.14, N.2, p 193-204, 2009.

VILLAR, S.B.B.L. Avaliação da remoção de microcistina-LR por adsorção em carvão ativado granular. **Dissertação de mestrado**. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental, Universidade Estadual da Paraíba, Campina Grande/PB, p.58. 2012.

## REMOÇÃO DE EFLUENTE AZUL DE METILENO A PARTIR DA INCLUSÃO DO ADSORVENTE FORMADO POR ÓXIDO DE GRAFITE MISTURADO EM AREIA

Daniel Mantovani

Aline Takaoka Alves Baptista

Luís Fernando Cusioli

Paulo Cardozo Carvalho Araújo

Renan Araújo De Azevedo

um perfil de carga negativa o qual possibilita uma melhor remoção de contaminantes com carga positiva, representantes de uma grande diversidade industrial de contaminantes.

**PALAVRAS-CHAVE:** Adsorção, grafeno, azul de metileno.

**RESUMO:** A contaminação dos recursos hídricos é uma realidade, com a presença de inúmeros contaminantes voltados a constituir um risco a saúde humana e ao meio ambiente, entre os contaminantes o azul de metileno destaca-se como um corante industrial de amplo uso na confecção de têxteis aplicados em tecidos. Assim, a busca por novos adsorventes de alto potencial de adsorção é uma realidade, especialmente pelo uso do composto nanoestruturado de areia e óxido de grafeno. Neste sentido, o estudo focou sintetizar e caracterizar a estrutura morfológica bem como o perfil físico baseado no potencial zeta, a fim definir a potencialidade de adsorção sobre o corante azul de metileno no formato exploratório, sem a aplicação de modelos matemáticos entre eles de pseudo-primeira e segunda ordem. O material adsorvente preparado é composto por areia e óxido de grafeno na composição final, no qual o perfil morfológico visualizado observou-se a presença de pouca área porosa proveniente do óxido de grafeno. Entretanto, o potencial zeta para pHs 6, 7 e 8 apresentou

**ABSTRACT:** The contamination of water resources is a reality, with the presence of numerous contaminants aimed at constituting a risk to human health and the environment, among the contaminants methylene blue stands out as an industrial dye widely used in the manufacture of applied textiles in tissues. Thus, the search for new adsorbents with high adsorption potential is a reality, especially by the use of the nanostructured sand and graphene oxide compound. In this sense, the study focused on synthesizing and characterizing the morphological structure as well as the physical profile based on the zeta potential, in order to define the potentiality of adsorption on the methylene blue dye in the exploratory format, without the application of mathematical models of pseudo- first and second order. The adsorbent material prepared is composed of sand and graphene oxide in the final composition, in which the morphological profile visualized the presence of a little porous area from the graphene oxide. However, the zeta potential at pHs 6, 7 and 8 presented a negative charge

profile which allows a better removal of positively charged contaminants, representing a large industrial diversity of contaminants.

**KEYWORDS:** Adsorption, graphene, methylene blue.

## 11 INTRODUÇÃO

A qualidade da água disponível na forma potável é encontrada com um pequeno percentual voltada à qualidade e quantidade (Di Bernardo e Paz, 2008). Apesar da grande quantidade de água no mundo, apenas um pequeno percentual está disponível na forma potável, assim o abastecimento assegura a qualidade da água para toda a população do meio urbano. A degradação das águas especialmente pela ampla poluição do meio sem qualquer forma racional dificulta o seu tratamento intensificando a escassez hídrica e elevando os riscos à saúde humana durante o seu consumo, especialmente pela precariedade do tratamento oferecido em algumas regiões do país (Heller e Pádua, 2006).

O uso de águas destinadas ao consumo humano devem apresentar características microbiológicas, físicas, químicas e radioativas dentro dos padrões de potabilidade exigidos pela legislação vigente e que não ofereça riscos à saúde (Portaria MS nº 2914/2011). Entretanto, o descaso com os efluentes industriais e domésticos são eminentes, com inúmeros compostos químicos liberados ao meio ambiente apresentando características mortais dependendo de sua concentração na água.

Entre os principais contaminantes industriais encontrados na forma de efluentes, é o azul de metileno corante com características físico-química catiônica utilizada em inúmeras atividades entre elas no tingimento do algodão, jeans, malhas diversas bem como tinturas de cabelos (Liu et al., 2012). Entre os principais contaminantes industriais encontrados na forma de efluentes o azul de metileno, é um corante com características físico-química catiônica, utilizada em inúmeras atividades entre elas, o tingimento do algodão, jeans, malhas diversas bem como tinturas de cabelos (Liu et al., 2012).

Uma forma de minimizar os impactos provenientes do consumo de águas contaminadas provém do uso da adsorção, uma técnica atrativa, de simples aplicação e operação, com alta capacidade de reter compostos poluentes na forma orgânica e inorgânica provindos de efluentes diversos (Jainet et al., 2015). Neste processo, para atingir a eficiência de adsorção de compostos contaminantes vislumbram-se valores de remoção entre 75 a 95%. Assim, o adsorvente de maior relevância, é o carvão ativado por apresentar elevada superfície de contato devido a sua porosidade, constituída por características micro, meso e macroporos. Entretanto, o uso de novas tecnologias faz com que o carvão ativado seja inferior em relação a sua condição de eficiência na adsorção. Neste contexto, a produção de óxido de grafeno a partir do grafite apresenta-se como uma tecnologia moderna e com alto poder de eficiência

adsortiva. Este processo é feito por meio da a sintetização do grafite pelo método de Hummer's o qual modifica o grafite pelo processo de oxidação e elevam a formação de compostos oxigenados no grafeno.

Com base nas descrições citadas no contexto, o presente estudo propôs caracterizar a areia e óxido de grafeno produzida, bem como avaliar suas características morfológicas e físicas para fins de adsorção do azul de metileno. Este estudo apresenta-se no formato exploratório sem a aplicação de modelos matemáticos entre eles de pseudo-primeira e segunda ordem.

## 2 | MATERIAS E MÉTODOS

### Síntese do grafeno

Para a síntese do óxido de grafeno (OG), foi utilizado o método de Hummers modificado (HUMMERS; OFFEMAN, 1958). Para obtenção da síntese do óxido de grafeno (OG), foi utilizado o método de Hummers modificado (Hummers; Offeman, 1958). Com inclusão de uma etapa pré-oxidação, realizada da seguinte maneira: balão de vidro com a adição dos seguintes reagentes químicos: persulfato de potássio ( $K_2S_2O_8$ ), pentóxido de fósforo ( $P_2O_5$ ) e grafite.

Em seguida, acoplou-se a um balão com condensador de bolas deixando sob agitação durante 2 horas em placa aquecedora com temperatura controlada a 80 °C. Posteriormente ao processo descrito, realizou-se a filtragem à vácuo lavando a amostra com água deionizada até a obtenção de pH neutro com secagem em estufa.

### Preparação da areia

A areia escolhida foi a areia de filtro de piscina por apresentar uma composição mais homogênea e menor quantidade de materiais indesejados. Utilizando peneiras granulométricas de 0,25 – 0,65 mm a areia foi reservada em um béquer, passando por um período de 24 horas em solução de ácido nítrico 10%, em seguida a areia foi retirada da solução acida e lavada com 1 litro de água destilada, após isso foi colocada em uma estufa a 100 °C por 24 horas.

### Incorporação do grafeno na areia

A solução de óxido de grafeno com o etilenoglicol etílico foi adicionado em um becker com 50 g da areia selecionada, a solução foi levada ao agitador magnético com aquecimento ate que todo etilenoglicol foi evaporado, resultando em uma mistura pastosa que foi colocada em um cadrinho e levada a mufla onde ocorreu a calcinação utilizando a temperatura de 300 °C por 3 horas, após o final deste processo a areia foi lavada com 1 litro de água destilada.

## Caracterização morfológica

A caracterização morfológica do adsorvente produzido foi realizada por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV), utilizando um microscópio eletrônico de varredura (Shimadzu, modelo SS-550 Superscan). Para esta análise, as amostras foram recobertas com uma fina camada de ouro. Para a determinação do ponto de carga zero (PCZ) neste estudo, foram colocados 50 mg do material utilizado como adsorvente, preparado em 50 mL de solução aquosa. Variou-se o pH de 1 a 12, de modo que as soluções aquosas foram ajustadas com soluções de HCl e/ou NaOH de 1 mol/L e 0,1 mol/L respectivamente. Este experimento foi realizado à temperatura ambiente (25 – 30°C), sob agitação de 180 rpm em mesa agitadora (Tecnal TE-4200). Após o período de 24 horas, o pH foi medido. (Da Silva Guilarduci et al., 2006). Com o intuito de determinar o PCZ, os dados obtidos foram plotados em um gráfico com  $\text{pH}_{\text{final}} - \text{pH}_{\text{inicial}}$  versus  $\text{pH}_{\text{inicial}}$ , sendo o PCZ o ponto em que a curva PCZ<sub>pH</sub> cruzar o eixo y=0.

## Ensaios de adsorção

Ensaios preliminares foram realizados com base na obtenção prévia de dados, relacionados à condição de adsorção utilizando 400 mg do composto de areia com grafeno, a fim de adsorver o corante azul de metileno para obter um perfil de adsorção conduzidos mediante a uma concentração inicial de 5 mg L<sup>-1</sup> com volume de 25 mL em pH 6,0 mediante uma agitação de 180 rpm com temperatura controlada em 25 ± 0,1 °C por um período máximo de 180 min. No qual, incrementou-se um intervalo de tempo para 1, 2, 5, 10, 15, 30, 60, 90 120, 150 e 180 min. Entretanto, o valor da massa utilizada foi de 0,5 gramas de adsorvente. Todos os respectivos ensaios foram conduzidos em batelada na forma de duplicata, utilizando incubadora refrigerada com agitação, modelo Tecnal (TE-421) em intervalos de tempo de até 3 horas.

Os valores relacionados ao potencial de remoção do azul de metileno obtido mediante ao uso do adsorvente areia com grafeno (400 mg) é apresentada na Equação 1.

$$\% \text{ Remoção} = \frac{C_0 - C_f}{C_0} * 100 \quad (1)$$

Em que,  $C_0$  é dada pela concentração inicial do azul de metileno e  $C_f$  concentração final.

As amostras foram filtradas em membranas de acetato de celulose de 0,45 μm e as leituras realizadas no espectrofotômetro, modelo Hach (DR 5000) com comprimento de onda de 654 nm.

## 3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1 apresenta os resultados de micrografia do composto de areia e grafeno obtido por MEV.

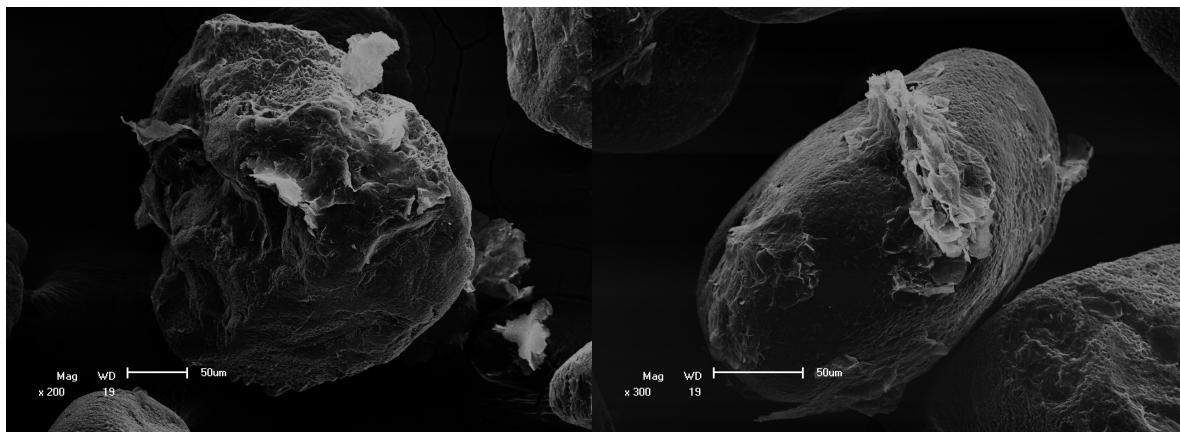


Figura 1: Micrografias obtidas por MEV. Magnitude de 200 x e 300 x do adsorvente composto por areia e grafeno.

Ao analisar as imagens de MEV apresentadas na Figura 1, notamos uma morfologia regular e composta por microporos presentes na areia. É possível notar ainda que a areia foi utilizada de forma satisfatória como material suporte para as folhas de grafeno, as quais foram utilizadas para a impregnação na areia. Segundo Srinivasan, Shankar e Bandyopadhyaya (2013) o grafeno no estado puro apresenta características de folhas bem definidas com grande área superficial. Essas folhas são identificadas na superfície da areia (Figura 1).

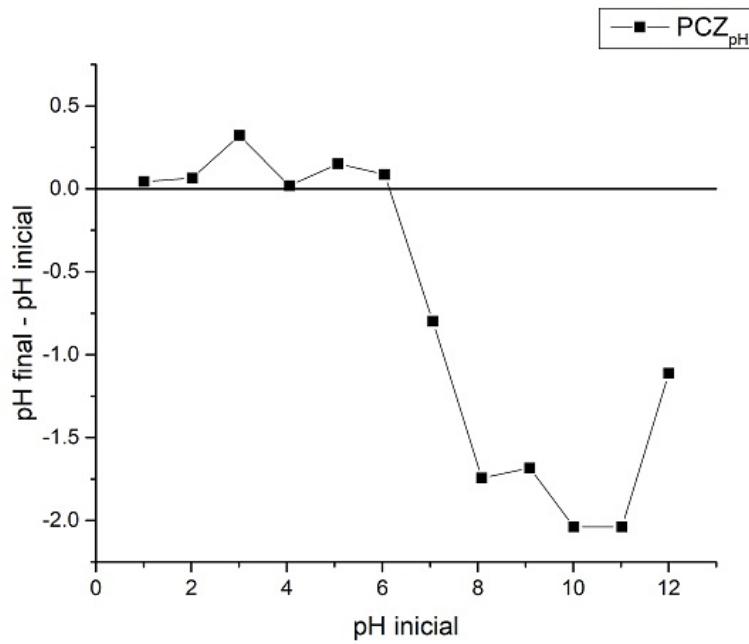


Figura 2: Cuva do ponto de carga zero (PCZpH) do adsorvente

Os valores obtidos a partir do estudo do PCZ do adsorvente utilizado corresponde à faixa em que a curva do PCZpH corta o eixo  $y = 0$  (Figura 2).

A teoria que sustenta a técnica de determinação do ponto de carga zero assume que os prótons  $H^+$  e os grupamentos hidroxílicos  $OH^-$  constituem íons determinantes em potencial. A carga superficial de cada partícula dependerá do pH da solução.

Consequentemente, a superfície dos sítios ativos torna-se positivamente carregada quando se associa com os prótons provenientes da solução, sob condições ácidas, ou negativamente carregadas quando ocorre a perda de prótons para a solução, sob condições alcalinas (DO NASCIMENTO et al., 2014).

Os valores obtidos a partir do estudo do PCZ indicaram que em pH menor que 6 a superfície se torna levemente positiva, e em pH maiores que 6 a superfície passa a ser negativamente carregada, possuindo assim a capacidade de adsorver espécies positivamente carregada em pH menor que 6 e positivas em pH maior que 6.

Para os ensaios de adsorção, foi observada uma remoção máxima do contaminante azul de metileno de 30,4% após 180 minutos como pode ser observado na figura 2.

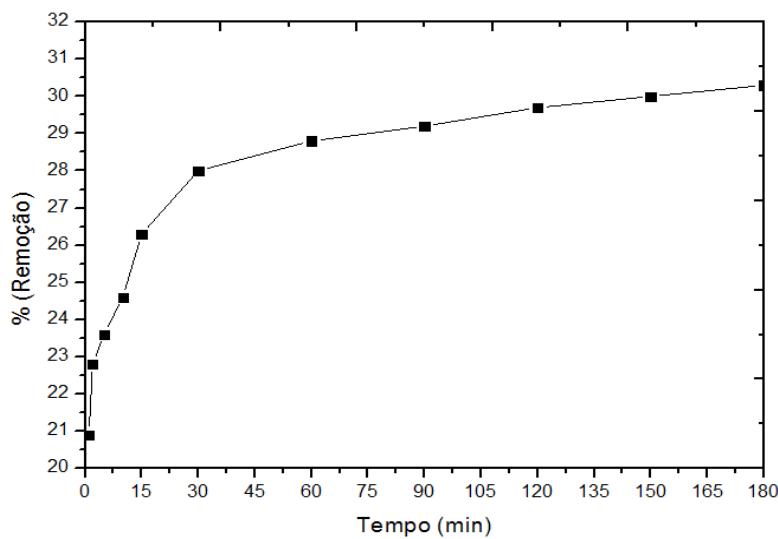


Figura 2: Gráfico de remoção do azul de metileno *versus* tempo.

Essa baixa remoção pode ser explicada devido ao fato da superfície do material utilizado no processo de adsorção está carregada levemente com cargas positivas, não ocorrendo assim uma maior interação entre o adsorvente e adsorbato, cujo tal, possui características catiônicas (AJMA et. al., 2000).

Para Kannane Sundaram (2001) a baixa adsorção em pH próximos de 6 é explicada pela presença de íons de  $H^+$  que competem com os cátions do corante em busca de sítios de adsorção, neutralizando capacidade adsorptiva.

## 4 | CONCLUSÃO

O novo adsorvente desenvolvido nesta pesquisa apresentou uma morfologia regular e composta por microporos, o qual foi utilizado satisfatoriamente como material suporte para as folhas de grafeno.

Estudos obtidos a partir dos valores do ensaio de PCZ indicaram que a superfície do adsorvente desenvolvido possui cargas positivas próximas a neutralidade em pH menor que 6, e comportamento catiônico em pH maior que 6.

Com o intuito de avaliar o potencial de adsorção do novo adsorvente impregnado

com grafeno para remoção de azul de metilino, foi observada uma remoção máxima do contaminante azul de metileno de 30,4% após 180 minutos.

Conclui-se, portanto, que apesar da baixa remoção do contaminante, o processo de impregnação do grafeno na areia mostrou-se eficiente para a remoção de azul de metileno. Desse modo, sugere-se um estudo mais aprofundado quanto às características do adsorvente, bem como o seu potencial de adsorção de outros contaminantes.

## REFERÊNCIAS

- Ajmal, M.; Rao, R. A. K.; Ahmad, R.; Ahmad, J.; Rao, L. A. K. J. Adsorption studies on Citrus reticulata: Removal and recovery of Ni(II) from electroplating wastewater. *Journal of Hazardous Materials*, v.B79, p.117-131, 2000.
- Bongiovani, M. C.; Camacho, F. P.; Nishi, L.; Coldebella, P. F.; Valverde, K. C.; Vieira, A. M. S.; Bergamasco, R. (2014). "Improvement of the coagulation/flocculation process using a combination of Moringa oleifera Lam with anionic polymer in water treatment." *Environmental Technology*, v. 35, n. 17, p. 2227-2236.
- Brasil. Portaria nº 2.914, de 12 de dezembro de 2011. Ministério da Saúde, 2011.
- Da Silva Guillarduci, V. V., De Mesquita, J. P., Martelli, P. B., & De Fátima Gorgulho, H. (2006). Adsorção de fenol sobre carvão ativado em meio alcalino. *Química Nova*, 29(6), 1226–1232.
- Do Nascimento, R. F.; De Lima, A. C. A.; Vidal, C. B.; De Quadros Melo, D.; Raulino, G. S. C. Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais. *Biblioteca de Ciências e Tecnologia*, 2014.
- Di Bernardo, L. e Paz, L. P. S. (2008). "Seleção de tecnologias de tratamento de Água". São Carlos-SP: Ed. LDibe V 1, p. 817-1016.
- Heller, L.; De Pádua, V. L. (2006). Abastecimento de água para consumo humano. Editora UFMG, 2006.
- Hummers, W. S.; Offeman, R. E. (1958). Preparation of graphitic oxide, *J. Am. Chem. Soc.* 80, 1339.
- Jain, S.; Banswal, A.; Biniwale, R. B.; Milmille, S.; Das, S.; Tiwari, S.; Antony, P. S. (2015) "Enhancing adsorption of nitrate using metal impregnated alumina." *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v.3, p.2342-2349.
- Kannan, N., Sundaram, M.M., (2001). "Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption on various carbons-a comparative study." *Dyes Pigments*.
- Lee, C.K., Low, K.S., Gan, P.Y. (1999.) "Removal of some organic dyes by acid treat spent bleaching earth." *Environ. Technol.* 20, 99-104.
- Liu, T.; Li, Y.; Du, Q.; Sun, J.; Jiao, Y.; Yang, G.; Wang, Z.; Xia, W.; Zhang, K.; Wang, H.; Zhu, D.; Wu, S. (2012). *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. 90-197.
- Park, H.-S.; Koduru, J. R.; Choo, K. H.; Lee, B. (2015). Activated carbons impregnated with iron oxide nanoparticles for enhanced removal of bisphenol A and natural organic matter. *Journal of Hazardous Materials*, v. 286, p. 315-324.
- Rezende, D.; Valim Junior, N. C.; Nishi, L.; Tavares, F. O; Pinto, L. A. M.; Mantovani, D.; Yamaguchi,

N. U.; Silva, H. V.; Vieira, A. M. S. (2015). "Avaliação da qualidade da água proveniente de fontes subterrâneas da bacia hidrográfica do Ribeirão Borba Gato, Maringá - PR." In: IV Congresso Internacional de Meio Ambiente Subterrâneo.

Santos, W. R.; Matos, D. B. de; Oliveira, B. M.; Santana, T. M.; Santana, M. M. de; Silva, G. F. da.(2011). "Estudo do tratamento e clarificacao de agua com torta de sementes de Moringa oleiferaLam." Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais, v. 13, n. 3, p. 293-297.

Srinivasan, N. R.; Shankar, P. A.; Bandyopadhyaya, R. (2013). Plasma treated activated carbon impregnated with silver nanoparticles for improved antibacterial effect in water disinfection. Carbon, v. 57, p. 1-10.

## REPRODUÇÃO E PREFERÊNCIA DE *Callosobruchus maculatus* (FABRICIUS) (COLEOPTERA: BRUCHIDAE) SUBMETIDOS A EXTRATOS DE *Caesalpinia pyramidalis* Tul.

**Delzuite Teles Leite**

Universidade Federal do Recôncavo da Bahia,  
Cruz das Almas - Bahia

**Adcleia Pereira Pires**

Universidade Federal do Oeste do Pará,  
Santarém- Pará

**Fabricio Chagas Sobrinho**

Universidade Federal do Recôncavo da Bahia,  
Cruz das Almas - Bahia

**Claudia Oliveira dos Santos**

Universidade Federal do Recôncavo da Bahia,  
Cruz das Almas - Bahia

**Edson Braz Santana**

Faculdades Integradas AGES, Tucano - Bahia

realizados em arenas com recipientes nas extremidades, onde acondicionou-se 15 g de feijão tratado com 1,5 g dos extratos e liberados trinta insetos de *C. maculatus*. Os extratos provenientes das cascas e das folhas de *C. pyramidalis* se mostraram efetivos no controle da reprodução e repelência de *C. maculatus*.

**PALAVRAS-CHAVE:** Efeito inseticida, repelência, caruncho.

**ABSTRACT:** The *Vigna unguiculata* L. in the different phases of the production, suffers several phytosanitary problems, mainly in the storage phase, compromising its production, having as main pest the *Callosobruchus maculatus* F. (Coleoptera: Bruchidae), which is generally controlled with pesticides in the form of fumigation. Considering this context, this work had as objective to evaluate the longevity and repellency of *C. maculatus* in bean grains treated with extracts from different parts of *Caesalpinia pyramidalis*. 20 g of cowpea were added to the oviposition bioassays and 0g, 1g, 2g or 3g of the vegetable powder were added, in addition to *C. maculatus* couples. The repellency tests were carried out in arenas with containers at the ends, where 15 g of beans treated with 1.5 g of the extracts were conditioned and thirty insects of *C. maculatus* were released. Extracts from the bark and leaves of *C. pyramidalis* were effective in controlling reproduction and

**RESUMO:** O *Vigna unguiculata* L. nas diferentes fases da produção, sofre diversos problemas fitossanitários, sobretudo, na fase de armazenamento, comprometendo sua produção, tendo como principal praga o *Callosobruchus maculatus* F. (Coleoptera: Bruchidae), o qual é geralmente controlado com agrotóxicos na forma de fumigação. Considerando esse contexto, este trabalho teve como objetivo avaliar a oviposição e repelência de *C. maculatus* em grãos de feijão tratados com extratos de diferentes partes de *Caesalpinia pyramidalis*. Para os bioensaios de oviposição utilizou-se 20 g de feijão caupi e adicionados 0g, 1g, 2g ou 3g do pó vegetal, além de casais de *C. maculatus*. Os testes de repelência foram

repellency of *C. maculatus*.

**KEYWORDS:** Insecticidal effect, repellency, caruncho.

## 1 | INTRODUÇÃO

O *Vigna unguiculata* (L.) Walp denominado popularmente de feijão caipi, nas diferentes etapas da produção, sobretudo, na fase de armazenamento dos grãos, sofre diversos ataques de pragas, que podem comprometer a sua produção (ALMEIDA et al., 2005; LAZZARI; LAZZARI, 2009; CASTRO, 2013). Dentre as pragas que atacam o feijão caipi, o caruncho *Callosobruchus maculatus* (Fabr. 1775) (Coleoptera: Bruchidae) é considerado a praga mais relevante no período de armazenamento dos grãos (MAINHA; LALE, 2004). Que inicia seu ataque no campo antes da colheita e se intensifica nos locais de armazenamento, causando perda de peso, redução do poder germinativo das sementes, além de aparência inapropriada para comercialização, decorrente da presença de excrementos, ovos e insetos mortos (ALMEIDA et al., 2005).

Para tentar evitar grandes prejuízos, o uso de agrotóxicos tem sido o mais utilizado, considerado indispensável para impedir as perdas causadas por essa praga, porém, as recomendações de uso e o período residual dos inseticidas não são respeitados (ALMEIDA et al., 2005; MEDEIROS et al., 2007). No entanto, os inseticidas provenientes de extratos de plantas podem vir a ser uma alternativa para substituir os sintéticos, pois não deixam resíduos tóxicos nos alimentos e no meio ambiente (VIEIRA et al., 2006).

Considerando o supracitado, este trabalho teve como objetivo avaliar a oviposição de *C. maculatus* em grãos de feijão tratado com extrato em pó de cascas, vagens e folhas de *Caesalpinia pyramidalis*, bem como avaliar a ação repelente desses extratos sobre adultos de *C. maculatus* em condições de laboratório.

## 2 | MATERIAL E MÉTODOS

Os experimentos foram desenvolvidos no Laboratório de Entomologia da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG), Campus de Pombal, PB. As cascas do tronco, vagens e folhas de *Caesalpinia pyramidalis* foram desidratadas em estufa a 65 °C durante 48 horas, em seguida, Trituradas em moinho de facas obtendo-se um pó fino. Os grãos de feijão caipi foram acondicionados em freezer sob temperatura de –10 °C, durante cinco dias. Após este período, mantidos em temperatura ambiente para atingirem o equilíbrio higroscópico. Os insetos foram adquiridos de feijão previamente infestados obtidos do comércio e produtores locais, e posteriormente criados em grãos de feijão caipi em condições de laboratório. Sendo a espécie previamente identificada conforme Athié e Paula (2002).

Os tratamentos foram organizados em Delineamento Inteiramente Casualizado (DIC), em esquema fatorial 3 x 4 (cascas, vagens, folhas x doses 0 g, 1 g, 2 g, 3 g). Foram utilizadas cinco repetições, cada uma representada por um casal de *C. maculatus*, confinados em recipientes contendo 20 g de grãos de feijão tratados ou não tratados, vedados na parte superior com tampas plásticas contendo aberturas para permitir as trocas gasosas.

As avaliações foram realizadas após a morte de todos os insetos, sendo registrado o número de ovos em cada tratamento, com auxílio de lupas. Os resultados de oviposição foram submetidos à análise de variância pelo teste F, comparados pelo teste de Tukey a 5% de significância e analisados também mediante análise de regressão polinomial.

Os bioensaios de repelência foram realizados em arenas confeccionadas de tubos de cloreto de polivinila (PVC) apresentando 50 mm de diâmetro e 30 cm de comprimento. A parte superior da arena foi coberta por um plástico transparente, e no centro da parte superior foi realizado um orifício de aproximadamente 1,0 cm de diâmetro, por onde os insetos foram liberados. Em cada recipiente das extremidades acondicionou separadamente 15 g de feijão tratados com 1,5 g de extratos de cascas, vagens e folhas de *C. pyramidalis*. Em cada arena foram liberados trinta insetos adultos não sexados de *C. maculatus*. Os experimentos foram realizados em DIC, composto por três tratamentos (1,5 g de sementes, casca de tronco e folhas de *C. pyramidalis*), com dez repetições.

As avaliações ocorreram vinte e quatro horas após aplicação dos tratamentos. Os dados foram analisados utilizando-se o teste do qui-quadrado ( $\chi^2$ ) a 5% de significância. E determinado um Índice de Repelência (IR):  $IR=2G/(G + P)$ , onde G = % de insetos no tratamento e P = % de insetos na testemunha. Os valores do IR variam entre 0 - 2, indicando: IR = 1, planta neutra; IR > 1, planta atraente e IR < 1, planta repelente (MAZZONETTO; VENDRAMIN, 2003).

### 3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

As análises demonstraram que houve interação entre os fatores (partes da planta e as doses de extratos testadas). As funções que melhor se ajustaram, apresentaram comportamento linear para o número de ovos das fêmeas que ovipositaron nos grãos de feijão tratados com os extratos das cascas, que proporcionaram em média de 59, 58 e 55 ovos com as doses 1, 2 e 3 respectivamente, bem como para o número de ovos nos grãos de feijão tratados com extrato de vagens, com oviposicao média de 65, 57 e 44 ovos. A oviposição das fêmeas nos grãos de feijão tratados com os extratos das folhas de *C. pyramidalis* apresentou comportamento quadrático, onde o número médio de ovos foi respectivamente de 60, 39 e 41 ovos com as doses 1, 2 e 3. O número médio de ovos nos grãos de feijão tratados com as doses dos extratos das

cascas, das vagens e das folhas de *C. pyramidalis* foi significativamente menor que o número de ovos das fêmeas confinadas nos grãos de feijão não tratados (dose 0), que proporcionou em média 73 ovos (Figura 1).

A redução do número de ovos é um tipo de controle importante, visto que, cada fêmea de *C. maculatus* oviposita em média 80 ovos, portanto, a interferência na sua reprodução, implica em uma menor população de *C. maculatus* na próxima geração. Portanto, outras pesquisas utilizando extratos de plantas tem sido avaliadas para esse tipo de controle para carunchos. Extrato em pó de folhas de *Azadirachta indica* A. Juss reduziu a oviposição de *C. maculatus* (MEDEIROS et al., 2007). Bem como, óleo de *Carapa guianensis* Aubl. também diminuiu significativamente a oviposicao de *Zabrotes subfasciatus* Boh. (SILVA et al., 1999). Pesquisas com óleos fixos de *Helianthus annuus* L., *Sesamum indicum* L., *Gossypium hirsutum* L., *Glycine max* (L.) Merr. e *Caryocar brasiliense* Camb. (PEREIRA et al., 2008) e extratos alcoólicos do caule de *Calopogonium caeruleum* e o fruto de *Piper nigrum* (ALMEIDA et al., 2005) demonstraram redução no número de ovos viáveis de fêmeas de *C. maculatus*.

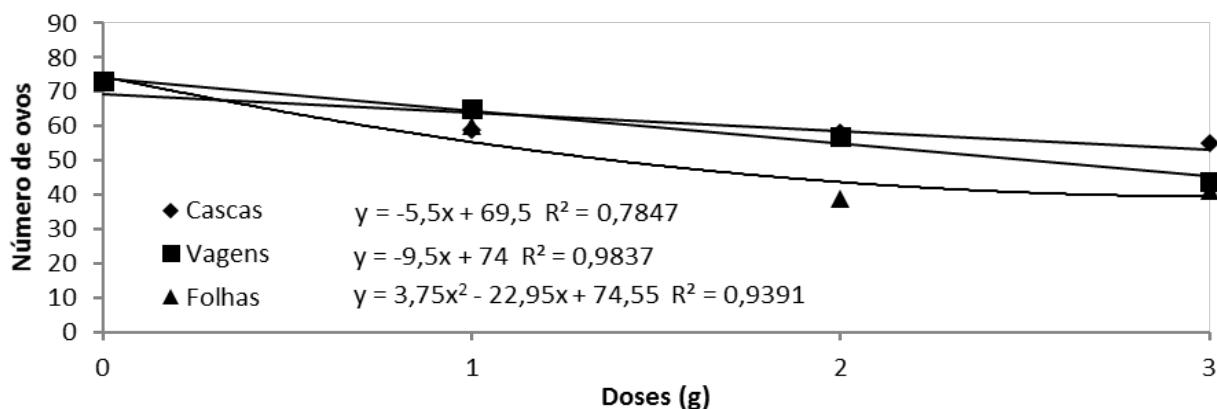


Figura 1. Oviposição de fêmeas de *Callosobruchus maculatus* submetidas a grãos de feijão tratados com diferentes doses de extratos em pó de *Caesalpinia pyramidalis*.

Na avaliação de repelência das três partes da planta de *C. pyramidalis* utilizadas, apenas os pós das folhas foram significativamente repelente, 32% dos carunchos preferiram os grãos de feijão tratados com os pós das folhas e 62% preferiram os grãos não tratados. A preferência dos carunchos aos grãos de feijão tratados com os extratos de vagens e cascas não apresentaram diferenças estatísticas com valores de 45% e 55% respectivamente (Figura 2).

Entretanto, segundo o Índice de Repelência (IR) proposto por Mazzonetto e Vendramin (2003), os extratos das folhas e das cascas apresentaram níveis de repelência aproximados, pois demonstraram valores do IR < 1, que indica planta repelente. O pó das folhas apresentou o maior nível de repelência com IR = 0,8, seguido do pó das cascas com valores de 0,9, e o extrato das vagens foi considerado atraente, pois apresentou o valor de IR= 1,1, sendo, portanto, IR>1.

Esta pesquisa demonstrou que os extratos em pó da casca do tronco e das folhas de *C. pyramidalis* apresentaram ação repelente contra adultos de *C. maculatus*. Com

esse mesmo objetivo outras espécies de plantas têm sido testadas, apresentando também efeitos repelentes (ELHAG, 2000; MAZZONETTO; VENDRAMIM, 2003; CAMPOS et al., 2014; MELO et al., 2015; SCARIOT et al., 2016)

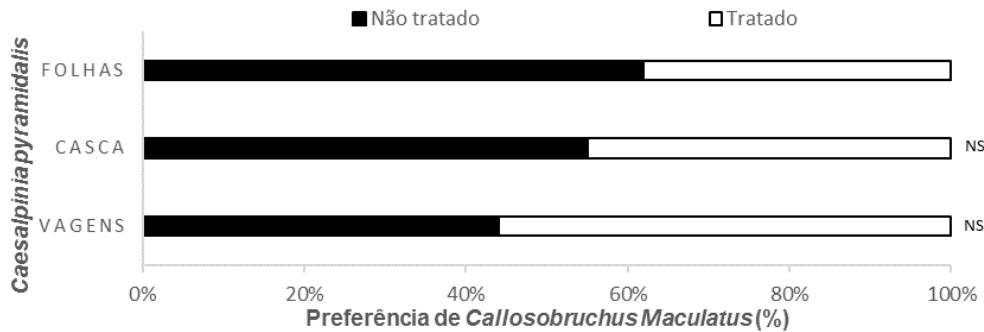


Figura 2. Preferência de *Callosobruchus maculatus* por grãos de feijão tratados ou não tratados com extrato em pó de diferentes partes de *Caesalpinia pyramidalis*. NS (Não significativo), \* (significativo) a 5% de significância pelo teste do  $\chi^2$ .

## 4 | CONCLUSÃO

Os extratos provenientes das cascas e folhas de *C. pyramidalis* apresentaram interferência na reprodução e na repelência de *C. maculatus* nos grãos de feijão tratados com estes extratos.

## REFERÊNCIAS

- ALMEIDA, F. A. C.; ALMEIDA, S. A.; SANTOS, N. R.; GOMES, J. P.; ARAÚJO, M. E. R. Efeitos de extratos alcoólicos de plantas sobre o caruncho do feijão *Vigna* (*Callosobruchus maculatus*). **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v.9, n.4, p.585- 590, 2005.
- ATHIÉ, I; PAULA, D. C. **Insetos de grãos armazenados: Aspectos biológicos e identificação**. 2<sup>a</sup> Ed. São Paulo. Livraria Varela, 2002. 244p.
- CAMPOS, A C. T.; RADUNZ, L. L.; RADÜNZ, A. L.; MOSSI, A. J.; DIONELLO, R. G.; ECKER, S. L. Atividade repelente e inseticida do óleo essencial de carqueja doce sobre o caruncho do feijão. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v.18, n.8, p.861–865, 2014.
- CASTRO, M. J. P. **Efeitos de genótipos de feijão caupi e de espécies botânicas em diferentes formulações sobre *Callosobruchus maculatus* (Fabr.)**. Tese (Doutorado), Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Ciências Agronômicas, Botucatu, 2013. 117 f.
- ELHAG, E. A. Deterrent effects of some botanical products on oviposition of the cowpea bruchid *Callosobruchus maculatus* (F.) (Coleoptera: Bruchidae). **International Journal of Pest Management**, v.46, p. 109-113. 2000.
- LAZZARI, S. M. N.; LAZZARI, F. A. Insetos-praga de grãos armazenados. In: PANIZZI, A. R.; PEREIRA, A. C. R. L.; OLIVEIRA, J. V.; GONDIM JUNIOR, M. G. C.; CÂMARA, C. A. G. Atividade inseticida de óleos essenciais e fixos sobre *Callosobruchus maculatus* (FABR., 1775) (Coleoptera: Bruchidae) em grãos de caupi [*Vigna unguiculata* (L.) WALP.] **Ciências e agrotecnologia**, v. 32, n. 3, p. 717-724, 2008.
- SCARIOT, M. A.; REICHERT JÚNIOR, F. W.; RADÜNZ, L. L.; BARRO, J. P.; MOSSI, A. J. *Salvia officinalis* essential oil in bean weevil control. **Pesquisa Agropecuária Tropical**, v. 46, n. 2, p. 177-

SILVA, C. C.; COSTA, E. G. C.; RAMOS, H. T. F.; GUIMARÃES, R. T.; GARCIA, A. H. Não-preferência para oviposição de *Zabrotes subsciatus* (Boheman, 1833) em feijão (*Phaseolus vulgaris L.*) tratado com diferentes produtos de origem vegetal. **Anais das Escolas de Agronomia e de Veterinária**, v. 26, n. 2, p. 51-56, 1996.

MAINA, Y. T.; LALE, N .E. S. Effects of initial infestation and interspecific competition on the development of *Callosobruchus subnnotatus* (Pic) in Banbara groundnut *Vigna subterranean* (L) Verdcourt. **International Journal of Agriculture & Biology**, v.6, n.g, p.1059-1061, 2004.

MAZZONETTO, F.; VENDRAMIN, J. D. Efeito de pós de origem vegetal sobre *Acanthoscelides obtectus* (Say) (Coleoptera: Bruchidae) em feijão armazenado. **Neotropical Entomology**, v.32, p.145-149, 2003.

MEDEIROS, D. C.; ANDRADE NETO, R. C.; FIGUEIRA, L. K.; NERY, D. K. P.; MARACAJÁ, P. B.; NUNES, G. H. S. Pó de folhas secas e verdes de nim no controle do caruncho em sementes de caupi. **Caatinga**, v.20, n.2, p. 94-99, 2007.

MELO, B. A.; MOLINA-RUGAMA, A. J.; HADDI, K.; LEITE, D. T.; OLIVEIRA E. E. Repellency and Bioactivity of Caatinga Biome Plant Powders against *Callosobruchus maculatus* (Coleoptera: Chrysomelidae: Bruchinae). **Florida Entomologist**, v.98, n.2, 2015.

MENEZES, E. L. A. **Inseticidas botânicos: seus princípios ativos, modo de ação e uso agrícola**. Seropédica, Rio de Janeiro: Embrapa Agrobiologia, 2005. 58p.

VIEIRA, M. R.; SACRAMENTO, L. V. S.; FURLAN, L. O.; FIGUEIRA, J. C. ROCHA, A. B. Efeito acaricida de extratos vegetais sobre fêmeas de *Tetranychus urticae* Koch (Acari: Tetranychidae). **Revista Brasileira de Plantas Medicinais**, v.8, n.4, p.210-217, 2006.

# CAPÍTULO 10

## SOLUÇÃO BIOTECNOLÓGICA APLICADA EM REDE DE TRANSPORTE DE ESGOTO PARA REDUÇÃO DE GÁS ODORÍFICO ( $H_2S$ )

**Abraão Evangelista Sampaio**

Companhia de Água e Esgoto do Ceará –  
CAGECE, Fortaleza – Ceará

**Almira dos Santos França Carvalho**

Companhia de Água e Esgoto do Ceará –  
CAGECE, Fortaleza – Ceará

**Marylia Albuquerque Braga**

Empresa Brasileira de Biotecnologia Mineral  
Ltda., Fortaleza – Ceará

**Marcius Guimarães Pinheiro de Lemos**

Empresa Brasileira de Biotecnologia Mineral  
Ltda., Goiânia – Goiás

sem solução, levando a mudança de moradores para outros locais e desvalorização de propriedades próximas às estações. O objetivo desse trabalho foi de desodorizar, reduzir a emanação de gás sulfídrico nas estações elevatórias de efluentes (EEE) e reduzir o sulfeto solúvel no efluente sanitário e ao longo da rede coletora, onde foram selecionados além das EEEs dois PVs para monitoramento, e Estação de Pré Condicionamento (EPC), localizada no final da rede coletora. O trabalho foi desenvolvido através da aplicação simples e direta de um biorremediador no efluente das Estações Elevatórias de Esgoto. Diante do objetivo proposto no trabalho, obteve-se resultados satisfatórios no que se refere à redução da concentração do gás sulfídrico e do sulfeto dissolvido nos pontos de aplicação (EEE) e ao longo da rede coletora até a EPC, e consequentemente diminuindo a corrosão das tubulações na rede coletora de esgoto e equipamentos das EEEs.

**PALAVRAS-CHAVE:** biorremediação, gás sulfídrico, poluição atmosférica, mau odor, desodorização.

**ABSTRACT:** In the last decades, environmental problems are increasingly being discussed in the scientific, social and political environment. As a result of these issues, new processes and biotechnological solutions are being developed

**RESUMO:** Nas últimas décadas, os problemas ambientais estão cada vez mais sendo discutidos no meio científico, social e político. Em decorrência dessas questões, novos processos e soluções biotecnológicas estão sendo desenvolvidas e utilizadas com a finalidade de minimizar esses impactos no ambiente. O sulfeto de hidrogênio ou gás sulfídrico é um dos principais causadores de poluição do ar, que provoca danos à saúde e está diretamente relacionado à biodegradação da matéria orgânica, por exemplo, presente no efluente sanitário, e outras fontes naturais. As reclamações devido ao mau cheiro próximo as ETEs e EEEs são um problema constante para as empresas de saneamento e muitas vezes

and used in order to minimize these impacts on the environment. Hydrogen sulphide or hydrogen sulphide is a major cause of air pollution, which causes health damage and is directly related to the biodegradation of organic matter, for example present in the sanitary effluent, and other natural sources. Complaints due to the stench near the ETEs and EEEs are a constant problem for the sanitation companies and often unsolved, leading to relocation of residents to other locations and devaluation of properties near the stations. The objective of this work was to deodorize, to reduce the emanation of sulfuric gas in the effluent elevation stations (EEE) and to reduce the soluble sulfide in the sanitary effluent and along the collecting network, where two PVs were selected for monitoring, and Station of Pre-Conditioning (EPC), located at the end of the collecting network. The work was developed through the simple and direct application of a biorremediator in the effluent of Sewage Elevation Stations. In view of the objective proposed in the work, satisfactory results were obtained with regard to the reduction of the concentration of the sulfuric gas and the sulfide dissolved in the points of application (EEE) and along the collecting network until the EPC, and consequently reducing the corrosion of the piping in the sewage collection and EEE equipment.

**KEYWORDS:** bioremediation, hydrogen sulfide, air pollution, bad odor, deodorization.

## 1 | INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, os problemas ambientais estão cada vez mais sendo discutidos no meio científico, social e político. Em decorrência dessas questões, novos processos e soluções biotecnológicas estão sendo desenvolvidas e utilizadas com a finalidade de minimizar esses impactos no ambiente.

O sulfeto de hidrogênio (ou gás sulfídrico) é um dos principais causadores de poluição do ar, que provoca danos à saúde e está diretamente relacionado à biodegradação da matéria orgânica presente, por exemplo, no efluente sanitário, e também possui outras fontes naturais. É um gás incolor, de cheiro desagradável característico, extremamente tóxico e mais denso do que o ar.

A ação tóxica do sulfeto de hidrogênio nos seres humanos é conhecida desde o século XVIII, entretanto, passados tantos anos, ainda ocorrem casos de intoxicações, inclusive com mortes. Sua agressividade também é avaliada nos contatos com materiais e equipamentos dispostos ao longo da rede coletora de efluentes e estações de tratamento, resultando, na maioria das vezes, em deteriorações ou fraturas com consequências catastróficas (Mainier, 1996).

O mau odor causado pelo gás sulfídrico tem sido um transtorno ambiental e público nos últimos anos. Em particular, estão os odores emitidos por indústrias de alimentos, sistemas de tratamento de efluentes, plantas de processamento de resíduos sólidos (Wani *et al.*, 1999).

Os mecanismos de geração de  $H_2S$  necessitam de uma fonte de enxofre, tais como: sulfato solúvel ( $SO_4^{2-}$ ), sulfato de sódio ( $Na_2SO_4$ ) ou sulfato de cálcio ( $CaSO_4$ );

um mediador como as bactérias ou as elevadas temperaturas de sub-superfície e um agente catalisador cuja presença implicará na velocidade da reação de oxi-redução (Mainier *et al.*, 1994). No caso das bactérias redutoras de sulfato (BRS), outros parâmetros como pH, teor de matéria orgânica, salinidade (cloreto de sódio), temperatura e ausência de oxigênio são fundamentais no desenvolvimento do processo de geração de H<sub>2</sub>S, conforme mostra a reação a seguir:



O gás sulfídrico é produzido no processo de digestão anaeróbia através da quebra de sais de enxofre presentes na matéria orgânica. A quantia de H<sub>2</sub>S efluente dependerá da composição do efluente (Hobson *et al.*, 1993).

A poluição atmosférica é considerada um dos problemas ambientais mais graves nas grandes aglomerações urbanas. As reclamações devido ao mau cheiro próximo as ETEs e EEEs são um problema constante para as empresas de saneamento e muitas vezes sem solução, levando inclusive a mudança de moradores para outros locais e desvalorização de propriedades particulares próximas as estações.

Neste projeto foi realizado o tratamento do efluente em três EEEs operadas pela empresa Companhia de Água e Esgoto do Ceará, a CAGECE, desenvolvido através da aplicação simples e direta do biorremediador nas EEEs, produto que já vem pronto para uso, de baixo custo e alta eficiência. Para avaliar o percentual de eficiência realizamos o monitoramento das emissões atmosféricas e analisamos todos os parâmetros propostos.

## 2 | OBJETIVOS

Reducir a concentração de sulfeto dissolvido resultante do início da biodegradação do efluente e também do gás sulfídrico atmosférico liberado pela biodegradação do efluente, e consequentemente minimizar os odores fétidos provocados por esse gás que incomodam à vizinhança próxima às Estações Elevatórias de Esgoto – EEE: PF II - Praia do Futuro, SD II – Vila Velha e Pajeú - Centro, estas bombeiam o efluente para os interceptores leste e oeste, localizados na vertente marítima de Fortaleza.

Tratar o efluente nas EEEs buscando a redução do gás (H<sub>2</sub>S) e do sulfeto dissolvido no efluente ao longo da rede coletora até a Estação de Pré-Condicionamento – EPC.



Figura 1 – Localização das EEEs, PVs e EPC em Fortaleza-CE, Brasil.

### 3 | METODOLOGIA

#### 3.1 Caracterização Do Processo

As EEEs são formadas por bombas hidráulicas e tanques que aumentam a pressão do líquido no sistema de captação do efluente na rede coletora de cota mais baixa para uma mais elevada e bombeiam até a EPC.

Justifica-se a utilização do biopolímero ionizado como medida remediadora para minimizar a emanação do gás sulfídrico e redução da concentração de sulfeto produzido pela biodegradação da matéria orgânica presente no esgoto, esse poluente acarreta fortes odores e impactos ambientais e sociais.

Além da inoculação de microrganismos adaptados para a estabilização do sistema, o produto ainda induz um processo de oxidação enzimática, eliminando gases odoríferos a partir do local de aplicação e promovendo no sistema de tratamento uma condição de degradação mais rápida.

Esta tecnologia está incluída nos chamados Processos Oxidativos Avançados (POA). Tais métodos visam “mineralizar” os poluentes, e converte-los em gás metano,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  e ácidos minerais. O processo ocorre rigorosamente à temperatura ambiente e produz intermediários altamente reativos, de elevado potencial de oxidação, que atacam e destroem os compostos poluentes.

#### 3.2 Caracterização Do Produto

O produto é natural, não tóxico, não corrosivo. É uma suspensão líquida composta por “biopolímeros ionizados” com propriedades estruturais e funcionais para sintetizar novos produtos no campo da Biotecnologia Mineral, com altas repercussões em vários campos da bioengenharia.

Contém diferentes substâncias dissolvidas tanto orgânicas e inorgânicas com elevada solubilidade em solventes polares, parcialmente solúveis e em solventes apolares. Possui alta concentração de espécies cromóforas como reagente específico para degradar a matéria orgânica e reduzir odores. Sua composição é essencialmente matéria orgânica, elaborada via fermentação/ respiração através da utilização de catalisadores a partir de enzimas (amilase, lipase, protease, oxidase, redutase, etc.), coenzimas, cofatores, bactérias do gênero *Bacillus*.

Em relação aos seus constituintes básicos podemos enfatizar os seguintes componentes e aspectos físico-químicos:

Apresentação: Solução aquosa com coloração marrom castanho, odor moderado característico, temperatura de atuação: entre 15°C e 40° C, massa específica (g/cm<sup>3</sup>): 0,9998, parcialmente solúvel em água, pH: 6,81, faixa de atuação em pH: 4,0 a 10,0, estabilidade: 1 ano, não tóxico, não cáustico, não corrosivo, não volátil, não inflamável, ponto de fulgor não observado até a temperatura de 97°C.

O REMEDIADOR não apresenta em sua composição microrganismos geneticamente modificados nem patogênicos.

### 3.3 Desenvolvimento

**A duração** do tratamento foi de 45 dias (em média), iniciando na primeira semana de março/18, e se estendeu até maio de 2018.

BIOPOLÍMERO				
ESTAÇÃO	Q méd. (L/s)	Dose mL/m <sup>3</sup>	Vazão dil. (mL/min)	Dosagem (L/dia)
EEE PF II	300	3,85	350	100
EEE SD II	900	2,5	350	220
EEE PAJEÚ	1200	2,5	350	280

Tabela 1: Planilha de dosagem do biopolímero nas estações.

Diariamente, o biorremediador foi diluído em um reservatório d'água de 500L, posicionada próxima ao poço de sucção de bombeamento, após a desarenação, e aplicado diretamente no efluente por gotejamento na vazão calculada para 24 horas (ver tabela 02), a dosagem inicial do biorremediador variou de 2,5 a 3,85 ml para cada m<sup>3</sup> de efluente, mas segundo o fabricante poderia ser reduzida para 1,85 ppm após a estabilização. Todo o projeto foi orientado e acompanhado por um técnico da empresa fabricante do produto.

### 3.4 Coleta De Amostras

Foi contratado um laboratório do Instituto Federal do Ceará para realizar as análises laboratoriais e apresentar laudo técnico com resultados. As amostras foram

devidamente coletadas e preservadas por um profissional capacitado, acompanhado de técnicos responsáveis pelo monitoramento.

PARÂMETRO	MÉTODO
Óleos e Graxas	SM 5520 D e E
Sulfeto	SM 4500 D. 4-175
Sulfato	SM 4500 E
H2S	Eletrométrico, Analisadores eletroquímicos de Sulfeto Modelo: Drager x-am 5600 e Gas Alert Max XT II

Tabela 2: Descrição dos parâmetros e metodologia;

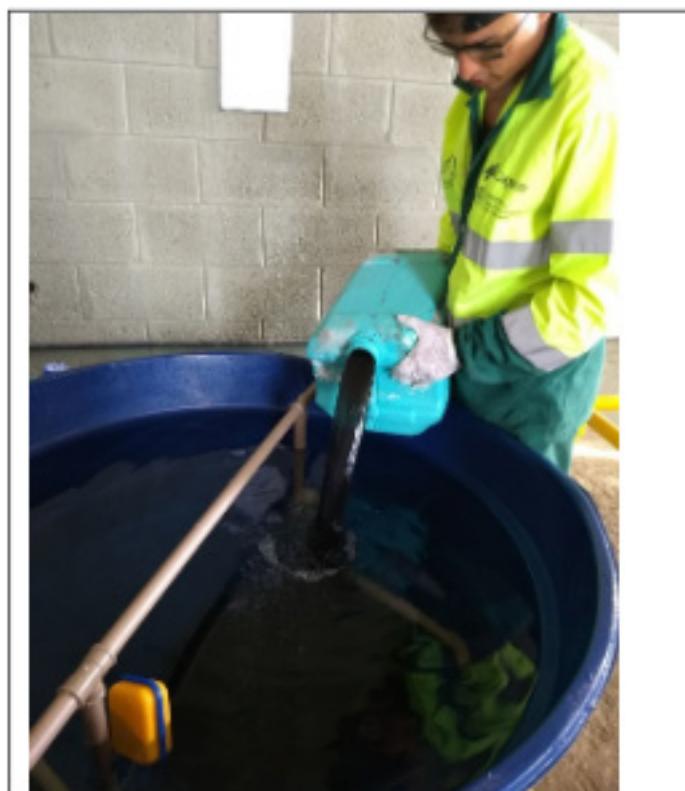


Figura 2 – Preparação da solução biorremediadora na EEE;

## 4 | RESULTADOS

No tratamento aplicado nas estações elevatórias de esgoto, foram obtidos os seguintes resultados:

LOCAL	Horário da coleta	DATA DA COLETA: 22/03/18					
		Sulfeto Total (ppm)	Sulfeto Gasoso (ppm)	Sulfato (ppm)	Óleos e graxas (ppm)	T (°C)	pH
EEE SD II	10:12h	2,29	4,5	64,9	203	31,1	7,0

PV - Av. Leste Oeste	11:33h	1,5	222	75,8	30,9	31,3	7,0
EEE PAJEÚ	13:20h	2,56	18	87,6	62,4	31,4	7,0
EPC - Estação de Pré Condicionamento	11:00h	1,29	515	79,1	47,9	31,5	7,0
EEE PF II	12:37h	7,03	1,6	66,2	32,2	31,7	7,0
PV - Rua Frei Mansueto/ Rua da Paz	12:02h	0,73	242	29,3	26,3	32,2	7,0

Tabela 3: Parâmetros e resultados da coleta em março/18 aprox. 15 dias de tratamento com biorremediador;

Fonte: Laboratório de Tecnologia Química, IFCE.



Figuras 3 e 4: Coleta de amostras na EPC e Estações Elevatórias de Esgoto. Data: 22/03/18;

LOCAL	Horário da coleta	DATA DA COLETA: 17/05/18					
		Sulfeto Total (ppm)	Sulfeto Gasoso (ppm)	Sulfato (ppm)	Óleos e graxas (ppm)	T (°C)	pH
EEE SD II	10:00h	0,12	ND	56,7	87,8	30,5	8,0
PV - Av. Leste Oeste	14:55h	1,23	41,8	63,7	94,5	30,7	7,9
EEE PAJEÚ	11:25h	0,34	60,6	84,6	97,2	30,5	8,0
EPC - Estação de Pré Condicionamento	11:45h	0,15	338	57,2	46,8	31,1	8,0
EEE PF II	14:10h	0,33	ND	57	84	30,3	7,9

Tabela 4: Parâmetros e resultados da coleta em maio/18 após 45 dias de tratamento com Biopolímero.

Fonte: Laboratório de Tecnologia Química, IFCE.

## Sulfeto Gasoso - Comparativo

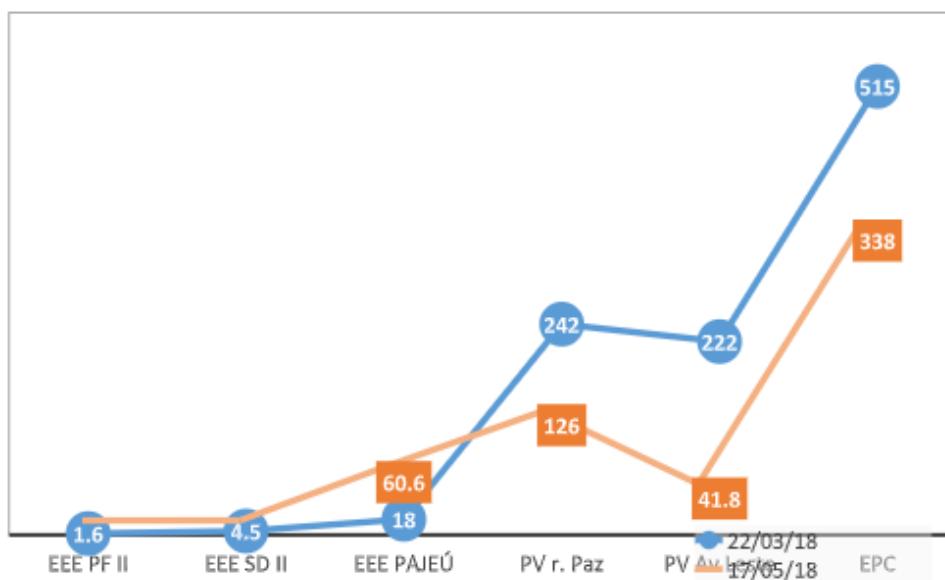


Figura 5: gráfico com os resultados obtidos de sulfeto gasoso (em ppm) nas medições realizadas em março/18 e maio/18. . – ND(Não detectado)

Sulfeto Gasoso (ppm)	EEE PF II	PV r. Paz
22/03/2018	1,6	242
17/05/2018	0	126
REDUÇÃO	100,0%	47,9%

Sulfeto Total (ppm)	EEE PF II	PV r. Paz
22/03/2018	7,03	0,73
17/05/2018	0,33	0,66
REDUÇÃO	95,3%	9,6%

Sulfeto Gasoso (ppm)	EEE SD II	PV Av Leste
22/03/2018	4,5	222
17/05/2018	0	41,8
REDUÇÃO	100,0%	81,2%

Sulfeto Total (ppm)	EEE SD II	PV Av Leste
22/03/2018	2,29	1,5
17/05/2018	0,12	1,23
REDUÇÃO	94,8%	18,0%

Sulfeto Gasoso (ppm)	EEE PAJEÚ	EPC
22/03/2018	18	515
17/05/2018	60,6	338
REDUÇÃO	-236,7%	34,4%

Sulfeto Total (ppm)	EEE PAJEÚ	EPC
22/03/2018	2,56	1,29
17/05/2018	0,34	0,15
REDUÇÃO	86,7%	88,4%

Tabela 5: Resumo dos resultados obtidos pelo IFCE após o término do tratamento;

## 5 | CONCLUSÕES

Diante do objetivo proposto no trabalho, obteve-se resultados satisfatórios no que se refere à redução da concentração do gás sulfídrico e do sulfeto dissolvido nos pontos de aplicação (EEE) e ao longo da rede coletora até a EPC. Observe que não foi possível fazer medições antes do início da aplicação do biorremediador, sendo a primeira medição realizada com aproximadamente 15 dias de aplicação, colhendo resultados com significativa redução nos parâmetros analisados, o que ficou comprovado quando comparado a EEE Pajeú onde houve aumento do gás sulfídrico devido à falta de aplicação do produto por aproximadamente 12 dias antes da segunda medição.

Na EEE SD II a concentração do gás reduziu de 4,5 ppm (em março/18) à 0 ppm, ou seja, o H<sub>2</sub>S não foi detectado pela sonda, considerando eficiência de 100%. E o sulfeto reduziu de 2,29 ppm para 0,12 ppm, cerca de 94,8%. No PV da Av. Leste Oeste, foi medida uma concentração de gás na ordem de 222 ppm inicialmente, vindo a reduzir para 41,8 ppm após 45 dias de tratamento, resultando na eficiência de 81,2%. Também ouve uma redução de 18,0% em relação ao sulfeto do efluente que reduziu de 01,5 para 1,23 ppm.

O tratamento aplicado na EEE PF II apresentou resposta positiva, onde também não foi detectado o gás pelo equipamento de medição, a concentração do gás sulfídrico reduziu de 1,6 ppm (em março/18) à 0 ppm. Na análise de sulfeto, os resultados também foram satisfatórios, reduzindo de 7,03 ppm para 0,33 ppm com 95,3% de eficiência. Em relação ao PV localizado no cruzamento das ruas Frei Mansueto e Rua da Paz, verificou-se uma concentração de gás sulfídrico na ordem de 126 ppm, diminuindo cerca de 48% em relação à primeira coleta (em março/18) que foi de 242 ppm. Também houve uma pequena melhora de 9,6% em relação ao sulfeto do efluente que reduziu de 0,73 para 0,66 ppm.

Houve também uma diminuição bastante satisfatória na medição realizada no PV localizado na EPC, onde detectou-se uma concentração de gás sulfídrico de 515 ppm (em março/18), reduzindo para 338 ppm (em maio/18) com eficiência de 34,4%. Para sulfeto, obteve-se uma redução da concentração de 1,29 ppm para 0,15 ppm, equivalente a 88,4%.

Já na EEE Pajeú, obtivemos um resultado parcial, pois a frequência da aplicação do produto foi interrompida por conta da falta de reposição do estoque das bombonas em tempo hábil, entre outros motivos, comprometendo a eficiência do tratamento. No momento da coleta, dia 17/05/18, não estava havendo aplicação, portanto estava há 12 ou mais dias sem aplicação, o ambiente apresentava mau odor com concentração de 60,6 ppm, comparando com 18 ppm (em março/18) observamos um aumento considerável. Porém a concentração do sulfeto no efluente reduziu em 86,7% passando de 2,56 ppm (março) para 0,34 ppm.

Ressalta-se que, para manter o equilíbrio no meio ambiente e reduzir os efeitos

da emanação do gás sulfídrico sentidos pela população e pelos operadores das estações em termos de segurança ocupacional, faz-se necessário dar continuidade a aplicação do biorremediador e comprometer-se obedecendo a frequência diária sem interrupções.

O ocorrido na EEE Pajeú em relação as demais EEEs demonstra que o biorremediador opera de duas formas, uma no curto prazo, diária, reduzindo os odores provenientes do gás sulfídrico e outra a longo prazo, onde o biopolímero induz a criação de um biofilme ao longo da rede de esgotamento onde há a redução do sulfeto dissolvido, e também reduzindo as incrustações nas redes e grades de bombas das elevatórias, desta forma reduz também as manutenções preventivas e corretivas.

Constatou-se que os objetivos foram atingidos ficando demonstrado a viabilidade do uso do biorremediador, na melhoria da eficiência na redução de odores ofensivos provocados pelo gás sulfídrico, chegando a eliminar por completo a detecção deste gás, e também a redução do sulfeto dissolvido no efluente, e consequentemente diminuindo a corrosão das tubulações na rede coletora de esgoto e demais equipamentos das Estações de Tratamento e ou Elevatórias. Podendo ser considerada uma excelente ferramenta para eliminar os odores provenientes do efluente sanitário com aplicação direta, baixo custo, sem a necessidade de equipamentos sofisticados e de manutenção dispendiosas.

## REFERÊNCIAS

CETESB - Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. <<https://cetesb.sp.gov.br/ar/poluentes/>>. Acesso em 26 de agosto de 2018;

EMBRALM – Empresa Brasileira de Biotecnologia Mineral Ltda. Disponível em: <<http://embralm.hospedagemdesites.ws/>>. Acesso em 03 de agosto de 2018;

Hobson, P. N., Wheatley, A., **Anaerobic Digestion: Modern Theory and Practice**. Elsevier Applied Science. London; New York, 1993.

Mainier F. B., M. R. Rodriguez, **H<sub>2</sub>S: um problema de corrosão, segurança, meio ambiente ou uma fonte de enxofre de alta pureza**. Anais: 5º Congresso Brasileiro de Petróleo, Rio de Janeiro, 1994, 12p;

Mainier F. B., **Sulfeto de hidrogênio: Rotas de aproveitamento industrial frente aos problemas de corrosão e contaminação ambiental**. Anais: 11º Congresso Brasileiro de Engenharia Química. Rio de Janeiro, Setembro, 1996;

Wani, A. H. Lau A. K., Branon R. M. R., - **Biofiltration control of pulping odors – hydrogen sulfide: performance, macrokinetics and coexistence effects of organo – sulfur species**. J. Chem. Technol. Biotechnol. V.74, p.9-16, 1999.

# CAPÍTULO 11

## PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS ARGILLO-POLIMÉRICOS PARA O REUSO DE ÁGUA

**Roberto Rodrigues Cunha Lima**

Instituto Federal de Educação, Ciência e  
Tecnologia do Rio Grande do Norte  
Natal – Rio Grande do Norte

**Gabriela Medeiros dos Santos**

Instituto Federal de Educação, Ciência e  
Tecnologia do Rio Grande do Norte  
Natal – Rio Grande do Norte

**Paula Beatriz França de Sousa**

Universidade Federal do Rio Grande do Norte –  
Instituto de Química  
Natal – Rio Grande do Norte

**Paulo Douglas Santos de Lima**

Universidade Federal do Rio Grande do Norte –  
Departamento de Física  
Natal – Rio Grande do Norte

ambientais na eliminação de efluentes. Tratamento de água e reutilização requerem alternativas aos processos atualmente disponíveis, de preferência com baixo custo e utilizando insumos em grande parte gerados como resíduos de atividades produtivas, como pesca e agronegócio. Na perspectiva da elaboração de elementos filtrantes, com composições variáveis, este trabalho trata da obtenção de compósitos argilo-poliméricos à base de pó da casca de coco verde e argilas modificadas do grupo dos filossilicatos (bentonita e vermiculita), para a remoção de poluentes de meios aquosos. O desenvolvimento do trabalho envolveu tratamentos e transformações no pó da casca do coco verde, incluindo a sua hidrólise, para posterior associação de argilas ativadas quimicamente, com monitoramento realizado por análises de MEV, FTIR, FRX e DRX visando a obtenção de compósitos com potencial para aplicação em pastilhas de filtragem. Ensaios de adsorção revelaram eficiência do compósito fosforado vermiculita-celulose obtido no abrandamento de água dura.

**PALAVRAS-CHAVE:** compósito, celulose, argilas, coco verde, reuso de água.

**ABSTRACT:** Obtaining good quality water through treatment and reuse processes for human consumption, irrigation and industrial use should be a constant concern and of

**RESUMO:** Obtenção de água de boa qualidade por processos de tratamento e reutilização para consumo humano, irrigação e uso industrial devem ser uma preocupação constante e de grande interesse estratégico. Para reutilização de água, considerando sua finalidade, o tratamento é necessário para remover o excesso de sais, hidrocarbonetos e outros poluentes orgânicos, metais tóxicos ou que causam corrosão e formação de incrustações em tubulações e equipamentos. Estratégias de reutilização de água têm sido desenvolvidas na tentativa de reduzir custos e evitar impactos

great strategic interest. For reuse of water, considering its purpose, the treatment is necessary to remove excess salts, hydrocarbons and other organic pollutants, toxic or corrosive metals and formation of scale in pipes and equipments. Water reuse strategies have been developed in an attempt to reduce costs and avoid environmental impacts in effluent disposal. Water treatment and reuse require alternatives to currently available processes, preferably at low cost and using inputs largely generated as waste from productive activities, such as fishing and agribusiness. In the perspective of the elaboration of filter elements, with variable compositions, this article deals with the production of clay-polymer composites based on powder of the green coconut shell and modified clays of the group of phyllosilicates (bentonite and vermiculite), for the removal of pollutants from aqueous media. The development of the work involved treatments and transformations in the powder of the green coconut shell, including its hydrolysis, for the later association of chemically activated clays, with monitoring by SEM, FTIR, FRX and XRD analyzes to obtain composites with potential for application in filter pellets. Adsorption tests revealed efficiency of the vermiculite-cellulose phosphorous composite obtained in the hard water softening.

**KEYWORDS:** composite, cellulose, clays, green coconut, water reuse.

## 1 | INTRODUÇÃO

A produção mundial de casca de coco foi estimada em 3,4 milhões de toneladas em 2009 (BLEDZKI et al., 2010). Em 2012, a produção de coco brasileira foi de 3 milhões de toneladas e a mundial um pouco superior a 40 milhões de toneladas (FAO, 2013). No Brasil, os dados revelam que a região nordeste é a maior produtora do fruto, com 68% sobre o total produzido, e que forte crescimento pode ser percebido na produção da região sudeste (IBGE, 2012).

A produção de compósitos a partir de fontes renováveis, como as fibras da casca do coco verde, tem recebido grande atenção nos últimos anos, devido às propriedades mecânicas excepcionais, como elevada resistência específica, grande área superficial, benefício ambiental e baixo custo (ROSA, 2010). Além de que, publicações de periódicos especializados apontam a utilização do coco verde com um adsorvente de metais pesados e a sua utilização no tratamento de água (BHATNAGAR, et al. 2010; STARON; CHWASTOWSKI; BANACH, 2017; AHMAD; HASANY; CHAUDHARY, 2005; NASHINE; TEMBHURKAR, 2016; MALIK; DAHIYA; LATA, 2017).

A associação dos polímeros com argilas melhora significativamente as propriedades dos polímeros e, no caso da utilização de fibras vegetais, gera vantagens como baixo custo, baixa densidade, elevada relação resistência/peso, reciclagem e biodegradabilidade, justificando os esforços no sentido de obtenção de “Compósitos Verdes” (PEREIRA, 2012).

Argilas das famílias dos filossilicatos, do tipo lamelar 2:1, como bentonitas e vermiculitas, têm sido empregadas como adsorventes de metais e hidrocarbonetos,

sobretudo devido à sua elevada capacidade de troca iônica e elevada área superficial, favorecendo modificações químicas como a organofilização (MARTINS, 2007; BRAGANÇA, 2008; ZANINI, 2008; ALEXANDRE, 2000; DORNELAS, 2008; SILVA, 2013). Com grandes reservas no Brasil, incluindo a região nordeste, esse material adsorvente é bastante acessível e revela possibilidade de interação para formação de compósitos e nanocompósitos com a matriz celulósica da fibra do coco verde (LIU; BERGLUND, 2012; PEREIRA, 2012; PASSOS, 2005; CASTILHOS, 2011; RAZERA, 2006; ALEXANDRE, 2000).

Além do evidente interesse estratégico, considerando os desperdícios, as demandas crescentes, as contaminações de águas e efluentes, e a já percebida escassez do recurso natural, este trabalho tem importante contribuição ambiental quando aponta alternativa para reutilização e descontaminação de águas, promove a utilização de agrorresíduo abundante, agrega valor e favorece a geração de renda.

Neste estudo, modificações químicas no pó da casca de coco verde para maximizar a sua utilização na elaboração de compósitos com argilas foram realizadas para a produção de elementos filtrantes, monitorando suas propriedades físico-químicas e eficácia no abrandamento da água dura e na remoção de poluentes, como metais pesados e contaminantes orgânicos de meios aquosos.

## 2 | MATERIAIS E MÉTODOS

Todos os reagentes químicos usados neste trabalho foram de grau analítico e utilizados sem purificação prévia.

### 2.1 Tratamento do pó da casca do coco verde

O tratamento realizado no pó da casca do coco verde foi uma adaptação da metodologia publicada nos seguintes trabalhos: Brígida et al. (2010); Wan, Wang e Xiao (2010); Muensri et al. (2011); Johar, Ahmad e Dufresne (2012); e Zhao et al. (2015).

10 g do pó da casca do coco verde (Embrapa, Fortaleza/Ceará - Brasil) foram colocados em bêqueres de 250 mL com água destilada para lavagem ultrassônica por 15 min a 60 °C. Após esse procedimento, o resíduo foi filtrado e seco na estufa a 50 °C por 24 h.

Em seguida, foi realizado nessa amostra um novo tratamento, sendo lavada com 100 mL de solução de hidróxido de sódio a 2 % (m/v), em temperatura ambiente por 30 min, sob agitação magnética. O filtrado foi lavado novamente com a solução de NaOH, sendo repetido esse processo por 4 vezes.

Ao término dessa lavagem, a amostra foi lavada sucessivas vezes com água destilada para neutralizar o seu pH (em torno de 7). Após a filtração, foi colocada na estufa para secagem a 50 °C por 24 h.

## **2.2 Deslignificação do pó de coco verde tratado**

Para o processo de deslignificação do pó de coco, foram realizadas lavagens na amostra com uma solução de 150 mL de água destilada, contendo 1,5 g de Clorito de Sódio ( $\text{NaClO}_2$ ) e 8 gotas de Ácido Acético ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) glacial sob agitação magnética a (60-70) °C durante 1 h, até o resíduo apresentar uma coloração esbranquiçada, evidenciando a remoção da lignina da amostra.

Posterior a cada lavagem, o béquer com essa amostra foi imerso em um recipiente com água gelada para promover um choque térmico no material. Após a sua filtração, em que recebe jatos de água destilada, a amostra foi submetida novamente a esse processo de deslignificação, sendo replicado de 4 a 8 vezes. Ao término da deslignificação, o material foi seco na estufa a 50 °C por 24 h.

## **2.3 Hidrólise ácida do pó de coco**

Em processo de hidrólise ácida, a amostra parcialmente deslignificada é transformada em nanocristais de celulose. Sendo assim, foi realizado o tratamento de 1 g dessa amostra com 10 mL de solução de Ácido Sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) a 64 % (m/v) sob agitação magnética a 45 °C por 150 min.

Seguido do tratamento ácido, os nanocristais de celulose foram lavados em 100 mL de água destilada sob agitação magnética até a estabilização do seu pH, centrifugados a 3000 rpm por 30 min, e posteriormente, submetidos ao processo de secagem na estufa a 50 °C por 24 h.

## **2.4 Delaminação das argilas**

Para a delaminação das argilas, 1 g das argilas bentonita (sódica, Vulgel, CN45), cloisita e vermiculita (natureza física: farelado, Dimy, São Paulo/Brasil) foram submetidas a 3 h de agitação em banho metabólico a 85 °C, sendo cada amostra submetida a uma solução de Ácido Clorídrico (HCl) a 8 mol.L<sup>-1</sup>, na proporção 1/20 g/mL. Após essa etapa, as argilas foram lavadas até a estabilização do pH, filtradas e secas na estufa a 50 °C por 24 h.

## **2.5 Formação de compósito argilo-polimérico**

A metodologia para a produção dos compósitos argilo-poliméricos a partir da reação das amostras de celulose hidrolisada, obtidas do pó da casca de coco verde com argilas delaminadas foi utilizada de acordo com Rosa et al. (2010), com algumas adaptações.

Primeiramente, 3 amostras 0,05 g de celulose hidrolisada foram dispersas por 6 h em 100 mL de água destilada sob agitação magnética para a formação das dispersões.

Em seguida, para a formação dos compósitos argilo-poliméricos, 0,1 g de cada argila delaminada (bentonita, cloisita e vermiculita) e 5 mL de Ácido Fosfórico

(H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) foram adicionados a 25 mL da dispersão de celulose hidrolisada sob agitação magnética por 30 min a 60 °C. O material obtido foi filtrado e seco na estufa a 50 °C por 24 h.

## 2.6 Caracterização Do Compósito Argilo-Polimérico

No sentido de avaliar a possível formação de um compósito argilo-polimérico formado a partir da celulose hidrolisada do pó de coco verde e das argilas delaminadas, bentonita, vermiculita e cloisita, foi realizada a caracterização desses materiais, a fim de comparar os resultados obtidos e a possível estrutura do material formado.

Sendo assim, a análise de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foi utilizada para examinar a superfície das amostras. As microscopias foram realizadas com aceleração de 15 kV, com corrente de emissão de 38800 nA, filamento 1750 mA e distância de trabalho de 8400 μm, com um aparelho Tabletop Microscope, modelo TM-3000, da marca Hitachi.

A composição química das amostras foi determinada usando Fluorescência de Raio-X (FRX) por energia dispersiva no espectrômetro Shimadzu EDX-720.

As análises de DRX foram feitas com o intuito de caracterizar a estrutura e possível cristalinidade das amostras sólidas previamente mencionadas. As difratometrias foram realizadas utilizando difratômetro de pó D2 PHASER, da marca Bruker, usando radiação K<sub>a</sub> do cobre variando na faixa de 3° a 70°, ao passo de 0,02° com velocidade do goniômetro de 2°.min<sup>-1</sup>.

E com o propósito de esclarecer melhor as pequenas alterações que ocorrem na estrutura das amostras foram realizadas as análises de Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (ATR-FTIR). Os espectros de infravermelho das amostras sólidas foram obtidos usando a técnica de reflectância total atenuada com cristal de ZnSe, em uma varredura de (4000-500) cm<sup>-1</sup> no equipamento IRTtracer-105 FT-IR Shimadzu.

As análises foram realizadas pelo Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN).

## 2.7 Ensaios de adsorção

A dureza da água foi determinada pelo método de titulação por EDTA (AWWA, 2005). Sendo assim, para o teste de adsorção, uma solução padrão de cálcio (Ca<sup>2+</sup>) de 1000 ppm foi preparada dissolvendo Carbonato de Cálcio (CaCO<sub>3</sub>) em quantidade suficiente de solução de HCl de 1 mol.L<sup>-1</sup> e em seguida foi aquecida adicionando água destilada. O seu pH foi ajustado para (10,0 ± 0,1) pela adição de solução de hidróxido de amônio (NH<sub>4</sub>OH) e essa solução de cálcio foi utilizada para simular a dureza da água.

0,025 g de cada amostra do expectável compósito foi adicionada a 10 mL da solução padrão de íons Ca<sup>2+</sup> sob agitação magnética por 30 min a 25°C. Subsequentemente,

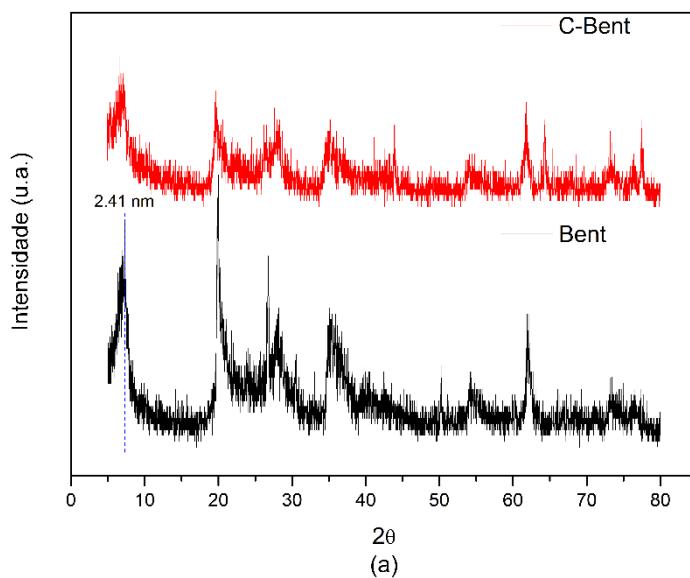
10 mL do adsorbato, separado do adsorvente por filtração utilizando um filtro de papel quantitativo (2.0  $\mu\text{m}$ , Nalgon, Alemanha), foi titulado e o volume de EDTA (solução com concentração de 0,01 mol. $\text{L}^{-1}$ ) utilizado nessa titulação foi mensurado com 0,05 mL de precisão.

A dureza na solução foi determinada através da equação:

onde  $V_s$  é o volume da amostra (mL),  $V_t$  é o volume do titulante (mL) e  $f$  é a variável definida como sendo a massa de  $\text{CaCO}_3$  utilizada por mL de solução de EDTA, de forma que 1 mg de  $\text{CaCO}_3$  equivale a 1 mL de solução padrão de cálcio.

### 3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os processos realizados ao longo dos experimentos foram monitorados com análises diversas, a partir das quais foi possível perceber que as condições descritas na metodologia não foram exitosas na obtenção de compósitos com as argilas bentonita e cloisita. Os resultados obtidos DRX (Figura 1) e FTIR (Figura 2), mostram coincidências de picos e bandas de absorção, permitindo a conclusão de que não houve obtenção de compósito pelo fato de não ter havido alteração antes e depois do tratamento com ácido fosfórico.



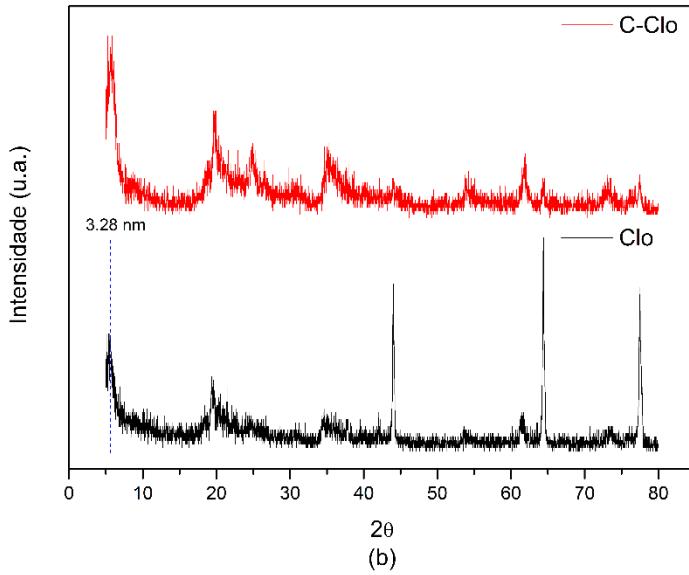


Figura 1 – Difratogramas comparativos de (a) bentonita e (b) cloisita antes (Bent, Clo) e depois (C-Bent, C-Clo) do tratamento com  $H_3PO_4$ .

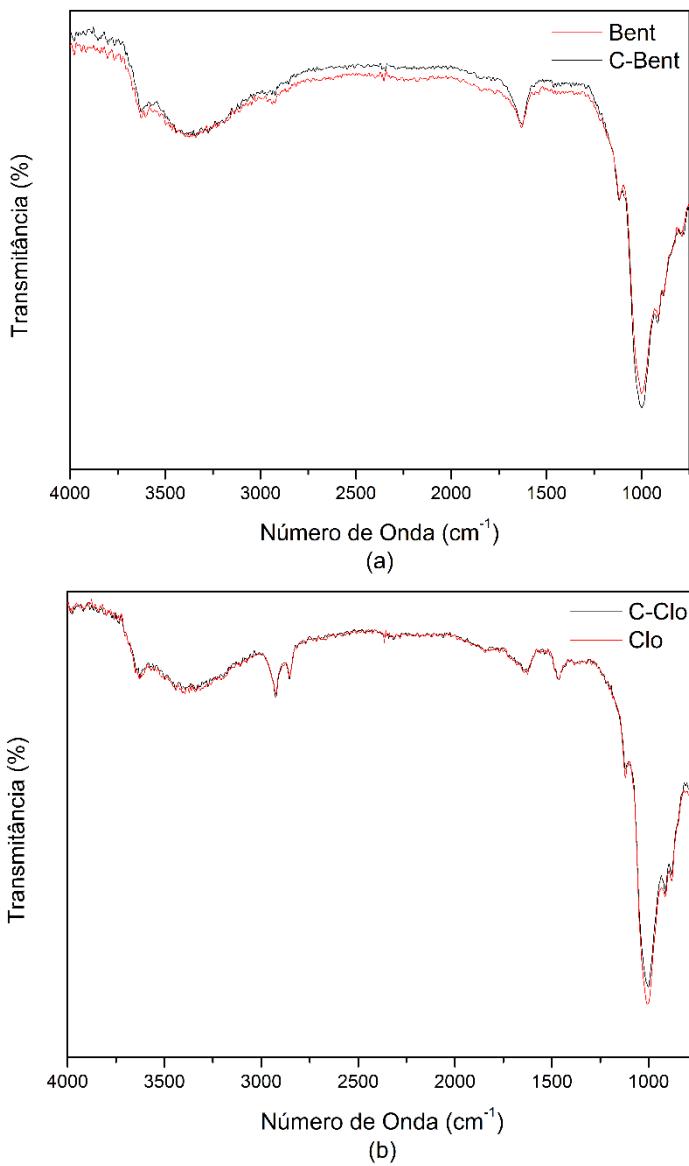


Figura 2 – Espectros de infravermelho de (a) bentonita e (b) cloisita antes (Bent, Clo) e depois (C-Bent, C-Clo) do tratamento com  $H_3PO_4$ .

Uma imagem obtida de MEV (Figura 3) revela a existência de fibrilas de celulose ainda intactas, o que reforça a ideia de não ter havido transformação do material em compósito argilo-polimérico, nas condições experimentais testadas.

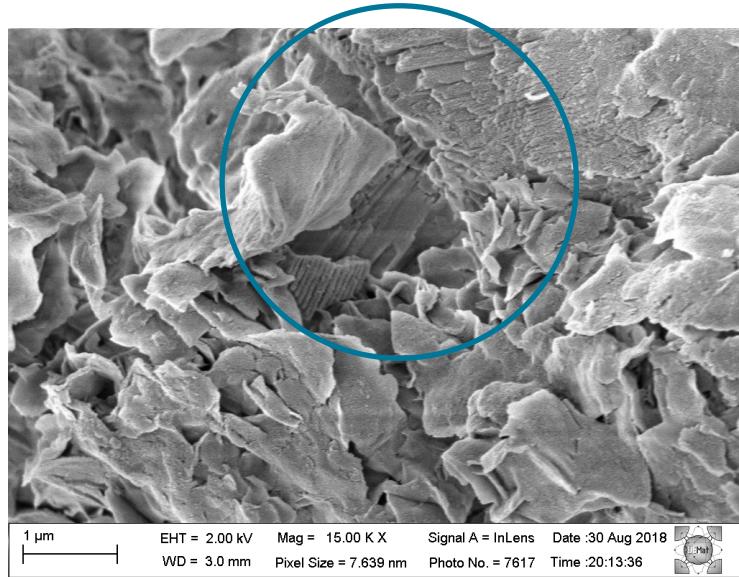


Figura 3 – Na imagem obtida de MEV, a região circulada mostra fibrilas de celulose.

No caso da utilização da argila vermiculita, em processo desenvolvido com condições experimentais semelhantes, foi possível observar alterações no material de partida e obtenção de um compósito no qual polímero (celulose) e argila (vermiculita) sofreram alterações estruturais e foram associados por ligações fosfodiéster. É possível perceber os primeiros indícios de que houve transformação a partir dos diferentes picos presentes nos perfis dos difratogramas obtidos de amostras da vermiculita (Figura 4).

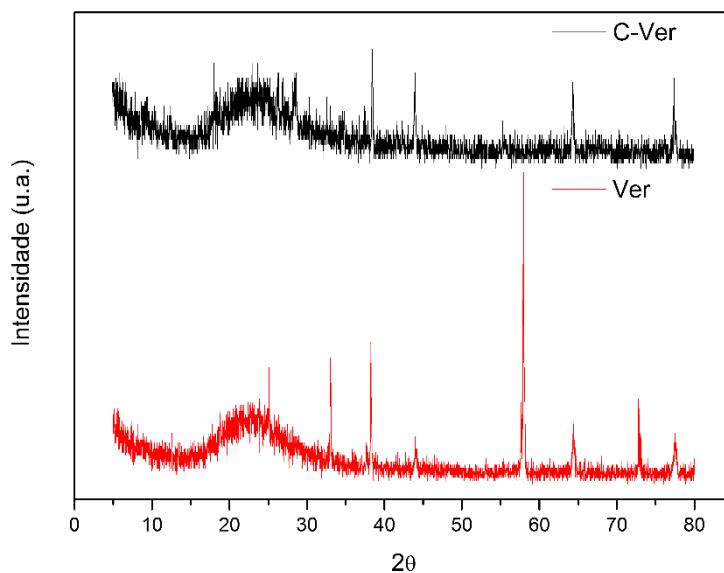


Figura 4 – Difratogramas de vermiculita antes (Ver) e depois do tratamento (C-Ver) com o  $\text{H}_3\text{PO}_4$ .

Importante notar que, embora tenha sido preservado um certo padrão de cristalinidade, o material compósito apresenta microestrutura distinta daquela observada inicialmente.

As diferenças estruturais passam a ser melhor evidenciadas a partir dos resultados obtidos de FTIR. Enquanto a simples sobreposição dos gráficos (Figura 5) já permite a observação de diferentes bandas correspondentes a grupamentos funcionais diversos, a ampliação de uma região do espectro ilustra as modificações com maior clareza e permite concluir sobre a obtenção do material compósito.

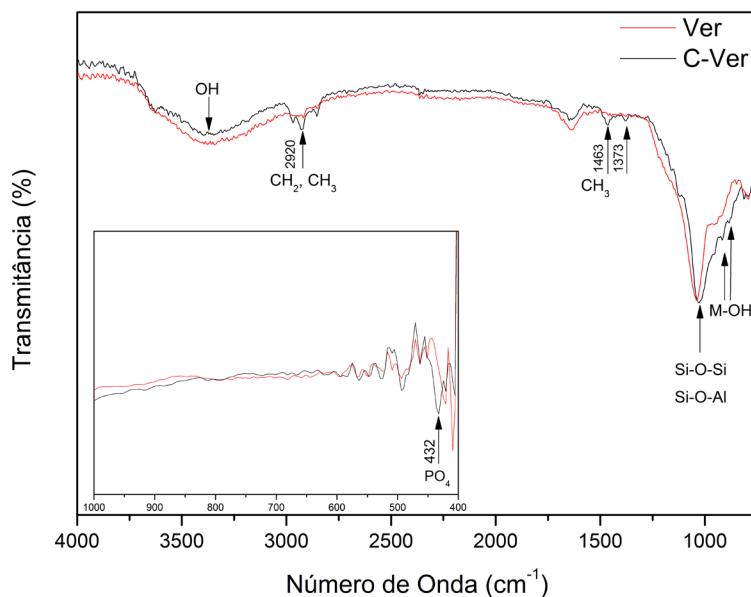


Figura 5 – Espectro de infravermelho de vermiculita antes (Ver) e depois (C-Ver) do tratamento com  $\text{H}_3\text{PO}_4$ .

É possível perceber a presença de bandas típicas da argila vermiculita em 1000  $\text{cm}^{-1}$  (Si-O-Si, Si-O-Al), 826 e 789  $\text{cm}^{-1}$  (M-OH), bem como atribuídas a fragmento orgânico oriundo da celulose 2920 – 2853  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_3$  estiramento) e 1480 – 1464  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_3$  angular). Pico atribuído ao grupo fosfato pode ser percebido na ampliação em 474  $\text{cm}^{-1}$ .

Resultados obtidos de análise de fluorescência de raios-X (Tabela 1) indicaram a presença de fósforo na composição da vermiculita após tratamento com ácido fosfórico, corroborando com a perspectiva de obtenção de um material compósito.

Analito	Ver – Massa (%)	C-Ver – Massa (%)
Si	$77,72 \pm 0,062$	$57,12 \pm 0,050$
Fe	$14,88 \pm 0,031$	$18,72 \pm 0,026$
Mg	$0,62 \pm 0,026$	$5,33 \pm 0,047$
Al	$1,55 \pm 0,029$	$1,85 \pm 0,023$
P	$0,00 \pm 0,000$	$0,02 \pm 0,008$

Tabela 1 – Percentual em massa de analitos presentes nas amostras de vermiculita antes (Ver) e depois (C-Ver) do tratamento com  $\text{H}_3\text{PO}_4$ .

Imagens de microscopia eletrônica de varredura obtidas de amostras do material compósito (Figura 6) mostram a presença de diferentes materiais associados (Figura 6.a) e detalhes de deformação típica de materiais com características poliméricas (Figura 6.b).

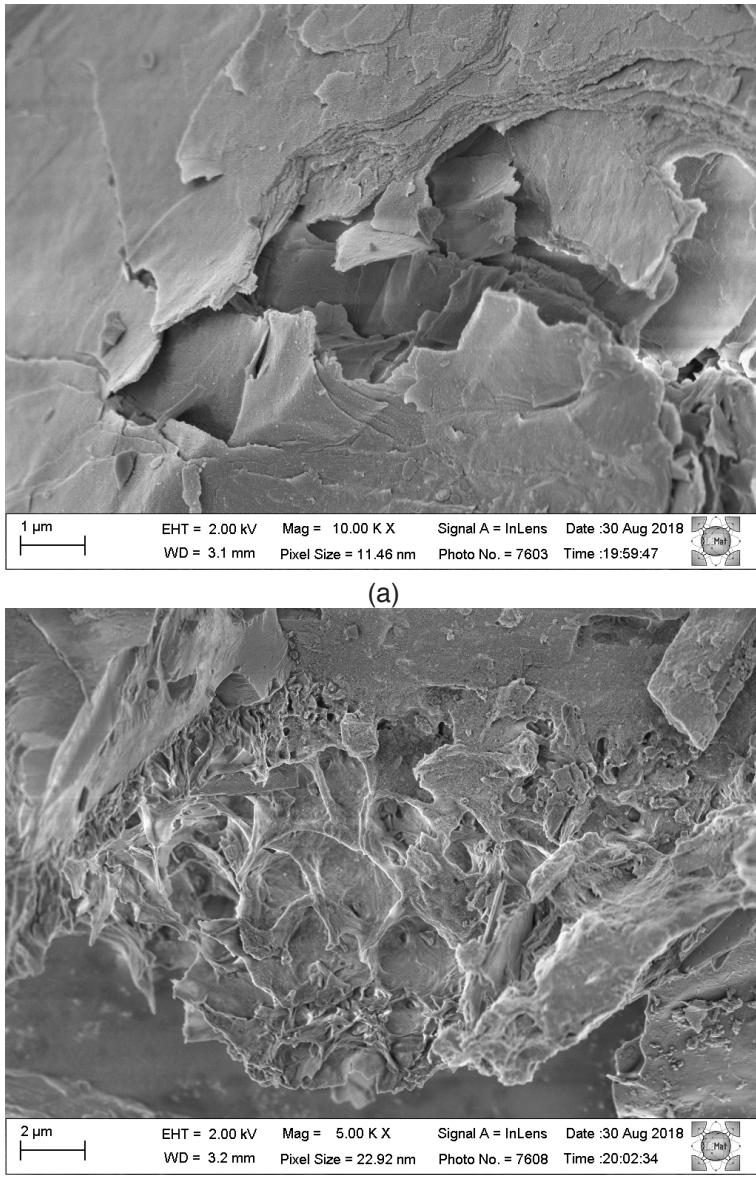


Figura 6 – Imagens obtidas de MEV de amostras do material compósito obtido.

Os ensaios de adsorção realizados com o compósito argilo-polimérico obtido revelaram redução 20% na presença de íons cálcio em meio aquoso, implicando em resultado promissor na aplicação do novo material na remoção de cátions metálicos e recuperação de mananciais aquosos, haja vista a massa de 0,025 g do adsorvente utilizada nesses ensaios.

#### 4 | CONCLUSÕES

Os resultados permitem inferir a produção de nanocompósito celulose-vermiculita fosfatada sob as condições experimentais testadas. Nas mesmas condições, não houve êxito na obtenção de compósito utilizando argilas bentonita e cloisita, indicando a necessidade de investigação do processo em diferentes condições, como variação de concentrações e temperatura. A capacidade adsorptiva do nanocompósito para íons  $\text{Ca}^{2+}$  foi comprovada, abrindo caminho para tratamento de água para reuso, como

remoção de metais pesados e abrandamento de água dura.

## REFERÊNCIAS

- ALEXANDRE, Michael; DUBOIS, Philippe. Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials. **Materials Science and Engineering: R: Reports**, [s.l.], v. 28, n. 1-2, p.1-63, 15 June 2000.
- AHMAD, Rashid; HASANY, Syed Moosa; CHAUDHARY, Munawar Hussain. Adsorption Characteristics of Cr(III) Ions onto Coconut Husk from Aqueous Solution. **Adsorption Science & Technology**, [s.l.], v. 23, n. 6, p.467-478, jul. 2005. SAGE Publications.
- AWWA. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**, 5th ed.; American Public Health Association: Washington, DC, 2005.
- BLEDZKI, Andrzej K.; MAMUN, Abdullah A.; VOLK, Jürgen. Barley husk and coconut shell reinforced polypropylene composites: The effect of fibre physical, chemical and surface properties. **Composites Science and Technology**, [s.l.], v. 70, n. 5, p.840-846, 28 jan. 2010.
- BHATNAGAR, A. et al. Coconut-based biosorbents for water treatment— A review of the recent literature. **Advances in Colloid and Interface Science**, [s.l.], v. 160, n. 1-2, p.1-15, 15 Oct. 2010.
- BRAGANÇA, Fábio do Carmo. **Nanocompósitos poliméricos com argila preparados a partir de dispersões aquosas: efeito dos contra-íons e autoadesão**. 2008. 184 f. Tese (Doutorado) - Curso de Físico-química, Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química, Campinas, 2008.
- BRÍGIDA, A.I.S. et al. Effect of chemical treatments on properties of green coconut fiber. **Carbohydrate Polymers**, [s.l.], v. 79, n. 4, p.832-838, 17 mar. 2010. Elsevier BV.
- CASTILHOS, Lisiâne Fernanda Fabro de. **Aproveitamento da fibra de coco**. Paraná: Sbrt, p. 29, 2011.
- DORNELAS, Camila B. et al. Preparação e Avaliação Reacional de Nanocompósitos de PVP K-30 – Montmorilonita (Natural e Organicamente Modificada) por Difração de Raios X. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, São Carlos, v. 18, n. 2, p.187-192, June 2008.
- FAO 2013. **World Production**. Disponível em: <[www.faostat.org.br](http://www.faostat.org.br)>. Acesso em: jan. 2018.
- IBGE. **Produção Agrícola Municipal**. Disponível em: <<http://www.sidra.ibge.gov.br/bda/pesquisa>>. Acesso em: jan. 2018.
- JOHAR, Nurain; AHMAD, Ishak; DUFRESNE, Alain. Extraction, preparation and characterization of cellulose fibres and nanocrystals from rice husk. **Industrial Crops and Products**, [s.l.], v. 37, n. 1, p.93-99, maio 2012. Elsevier BV.
- LIU, Andong; BERGLUND, Lars A.. Clay nanopaper composites of nacre-like structure based on montmorillonite and cellulose nanofibers—Improvements due to chitosan addition. **Carbohydrate Polymers**, [s.l.], v. 87, n. 1, p.53-60, jan. 2012. Elsevier BV.
- MALIK, Reena; DAHIYA, Shefali; LATA, Suman. An experimental and quantum chemical study of removal of utmostly quantified heavy metals in wastewater using coconut husk: A novel approach to mechanism. **International Journal of Biological Macromolecules**, [s.l.], v. 98, p.139-149, maio 2017. Elsevier BV.
- MARTINS, Alice Branquinho et al. **Desenvolvimento de argilas bentoníticas organofilizadas para**

**uso em fluidos não aquosos de baixo conteúdo aromático.** In: PDPETRO, 4., 2007, Campinas. Anais do 4º PDPETRO. [s.i.]: Abgp, 2007. p. 1 - 10.

MUENSRI, Pakanita et al. Effect of lignin removal on the properties of coconut coir fiber/wheat gluten biocomposite. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, [s.l.], v. 42, n. 2, p.173-179, fev. 2011. Elsevier BV.

NASHINE, A. I.; TEMBHURKAR, A. R.. Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies for adsorption of As(III) on coconut ( *Cocos nucifera L.*) fiber. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, [s.l.], v. 4, n. 3, p.3267-3273, set. 2016. Elsevier BV.

PASSOS, Paulo Roberto de Assis. **Destinação sustentável de cascas de coco (*cocos nucifera*) verde: obtenção de telhas e chapas de partículas.** 2005. 166 f. Tese (Doutorado) - Curso de Ciências, Universidade Federal do Rio de Janeiro-coppe, Rio de Janeiro, 2005.

PEREIRA, Camila Lúcio. **Aproveitamento do resíduo do coco verde para produção de compósitos destinados à construção rural.** 2012. 137 f. Tese (Doutorado) - Curso de Zootecnia e Engenharia de Alimentos, Departamento de Zootecnia, Universidade de São Paulo, Pirassununga, 2012.

RAZERA, Ilce Aiko Tanaka. **Fibras lignocelulósicas como agente de reforço de compósitos de matriz fenólica e lignofenólica.** 2006. 189 f. Tese (Doutorado) - Curso de Ciências, Instituto de Química de São Carlos, São Carlos, 2006.

ROSA, M. F. et al. Cellulose nanowhiskers from coconut husk fibers: Effect of preparation conditions on their thermal and morphological behavior. **Carbohydrate Polymers**. Oxford: Elsevier B.V., v. 81, n. 1, p. 83-92, 2010.

SILVA, A. P. O. et al. Preparação de Argilominerais Organofilizados com Quitosana. **Perspectiva**, Erechim, v. 37, n. 139, p.47-55, set. 2013.

STARON, P.; CHWASTOWSKI, J. and BANACH, M. Sorption and desorption studies on silver ions from aqueous solution by coconut fiber. **Journal of Cleaner Production**, vol. 149, p. 290-301, 2017.

WAN, Jinquan; WANG, Yan; XIAO, Qing. Effects of hemicellulose removal on cellulose fiber structure and recycling characteristics of eucalyptus pulp. **Bioresource Technology**, [s.l.], v. 101, n. 12, p.4577-4583, jun. 2010. Elsevier BV.

ZANINI, Ariel Elder. **Purificação e organofilização de argilas betonitas para uso em nanocompósitos poliméricos.** 2008. 119 f. Dissertação (Mestrado) – Curso em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Campina Grande, Centro Ciências e Tecnologia, Campina Grande, 2008.

ZHAO, Yuqing et al. Fabrication and characteristics of cellulose nanofibril films from coconut palm petiole prepared by different mechanical processing. **Industrial Crops and Products**, [s.l.], v. 65, p.96-101, mar. 2015. Elsevier BV.

# CAPÍTULO 12

## ANÁLISE DE FALHAS E RISCOS AMBIENTAIS: O USO DA FERRAMENTA FMEA NA IDENTIFICAÇÃO E AVALIAÇÃO DOS ASPECTOS E IMPACTOS AMBIENTAIS NO CAMPUS JOÃO PESSOA DO IFPB

**Jéssica Silva Ramalho**

Instituto Federal de Paraíba – IFPB

João Pessoa - Paraíba

**Adriano Lucena da Silva**

Instituto Federal de Paraíba – IFPB

João Pessoa - Paraíba

**Maria Deise da Dores Costa Duarte**

Instituto Federal de Paraíba – IFPB

João Pessoa - Paraíba

Ocorrência (O) e Detecção (D); e adiciona um novo atributo, denominado Facilidade de Ação Recomendada (F). De acordo com a pontuação atribuída em cada item, será atribuído um resultado IRA – Índice de Risco Ambiental, que é resultado do produto  $(G \cdot O \cdot D) \cdot F$ . A pesquisa em desenvolvimento trouxe um embasamento teórico para a formulação da ferramenta FMEA adequada para o escopo adotado no IFPB – Campus João Pessoa e almeja contribuir para, efetivamente, construir uma alternativa viável de implementação da política ambiental do IFPB. O estudo tem grande potencial na facilitação da implantação de um SGA na instituição, por apresentar uma técnica de fácil aplicação e baixo custo.

**PALAVRAS-CHAVE:** SGA, FMEA, Gestão Ambiental.

**ABSTRACT:** The present society has the understanding of the importance of the environmental question discussed during the last decades, therefore, the new productive arrangements are pressured to consider the environmental aspects and impacts in their processes. Hence, the implementation of an Environmental Management System - EMS has become of great importance within companies and institutions. One of the ways to identify these aspects and impacts is the use of the Failure Mode and Effects Analysis (FMEA) -

**RESUMO:** A sociedade atual tem o entendimento da importância da questão ambiental discutida durante as últimas décadas, por isso, os novos arranjos produtivos são pressionados a considerar os aspectos e impactos ambientais em seus processos. Por isso, a implantação de um Sistema de Gestão Ambiental – SGA tornou-se de suma importância dentro das empresas e instituições. Uma das formas de identificar esses aspectos e impactos é o uso da ferramenta *Failure Mode and Effects Analysis* (FMEA) - Análise dos Modos de Falhas e seus Efeitos, adaptada para o enfoque ambiental, a FMEA-ambiental. O objeto de estudo da pesquisa é o IFPB – Campus João Pessoa, por não possuir um SGA, necessitando do desenvolvimento de um planejamento a esse respeito. A metodologia usada nesse estudo traz a severidade descrita como Gravidade (G), mantendo os atributos

Failure Modes Analysis and its Effects tool, adapted to the environmental approach, the environmental FMEA. The object of study of the research is the IFPB - Campus João Pessoa, because it does not have an EMS, necessitating the development of a planning in this respect. The methodology used in this study provides the severity described as Gravity (g), maintaining the attributes Occurrence (O) and Detection (D); and adds a new attribute, called Recommended Action Facility (F). According to the score assigned to each item, an IRA (Environmental Risk Index) result, which is a result of the product  $(G * O * D) * F$ , will be attributed. The research in development has provided a theoretical basis for the formulation of the FMEA tool appropriate to the scope adopted at IFPB - Campus João Pessoa and aims to contribute to effectively building a viable alternative for the implementation of the IFPB environmental policy. The study has great potential in the facilitation of the implantation of an EMS in the institution, because it presents a technique of easy application and low cost.

**KEYWORDS:** EMS, FMEA, Environmental Management.

## 1 | INTRODUÇÃO

As condições de vida do ser humano são determinadas pela relação efetiva que este possui com o meio ambiente. Desde os primórdios da existência da sociedade até os dias atuais, o embate entre as necessidades dos grupos humanos e o meio ambiente determina o grau de facilidade e/ou obstáculo a ser enfrentado ao longo do processo de desenvolvimento econômico e/ou social.

De acordo com Seiffert (2011), a sociedade chegou à constatação da existência de limites ambientais ao crescimento econômico. Os arranjos produtivos atuais são pressionados a considerar os aspectos e impactos ambientais em seus processos produtivos. Desse modo, a viabilidade econômica não é mais condicionante primordial para a efetividade produtiva.

Desde o momento inicial de planejamento, passando pela implantação dos projetos, até chegar ao momento da produção propriamente dita, os aspectos e impactos ambientais são considerados vitais. As licenças ambientais, os estudos ambientais, as certificações ambientais e as rotulagens ambientais são alguns dos produtos que sem a identificação dos aspectos e impactos ambientais tornar-seiam impraticáveis.

Diante desse quadro, a comunidade global despontou para o entendimento de desenvolvimento mais concernente com a qualidade de vida da população presente e sua responsabilidade na manutenção da qualidade de vida das gerações futuras, para muitos, denominado de sustentável. Em decorrência desse novo entendimento, Seiffert (2011) destaca a grande importância da Conferência de Meio Ambiente e Desenvolvimento das Nações Unidas no Rio de Janeiro (ECO 92) para formatação de instrumentos valiosíssimos para a gestão ambiental: a Agenda 21 e as normas da série ISO 14001.

A Agenda 21 é um instrumento de atuação macro, relacionado às esferas de gestão nacional, regional e municipal. Enquanto a norma ISO 14001 é de alcance mais restrito e relacionado ao atendimento de demandas de organizações, sua importância reside na possibilidade de viabilizar uma gestão ambiental eficaz para organizações de perfis e localizações variadas.

As normas relativas aos sistemas de gestão ambiental (SGA) são mais especificamente a ISO 14001 e a ISO 14004. No Brasil, estas normas foram traduzidas pela Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT). As versões atuais são a ABNT NBR ISO 14001:2015, que trata dos Sistemas de Gestão Ambiental: requisitos com orientações para uso; e a ABNT NBR ISO 14004:2005, que trata dos Sistemas de Gestão Ambiental: diretrizes gerais sobre princípios, sistemas e técnicas de apoio.

Segundo Barbieri (2011), as duas normas podem ser aplicadas em qualquer organização, seja pública ou privada, independente de porte ou setor de atuação. No entanto, a metodologia a ser utilizada para identificação e qualificação dos aspectos e impactos ambientais é uma construção inerente às características dos serviços ou produtos produzidos pelas organizações e devem ser alinhadas num contexto de implementação de um Sistema de Gestão Ambiental (SGA) baseado no Plan-Do-Check-Action (PDCA).

Jabbour e Jabbour (2013) destacam que o principal resultado proveniente na implementação do SGA, conforme os requisitos da ISO 14001, é a melhoria contínua do desempenho ambiental das organizações, ou seja, a intenção é o aprimoramento do desempenho ambiental inerente à atividade da organização que já possua seu SGA implantado.

O Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia da Paraíba (IFPB) - Campus João Pessoa agrupa um conjunto de atividades próprias ao seu funcionamento passíveis de gestão ambiental. As atividades desenvolvidas nas dependências da instituição, por meio do uso dos espaços variados, são responsáveis pela geração de diversos aspectos e impactos ambientais reais ou potenciais

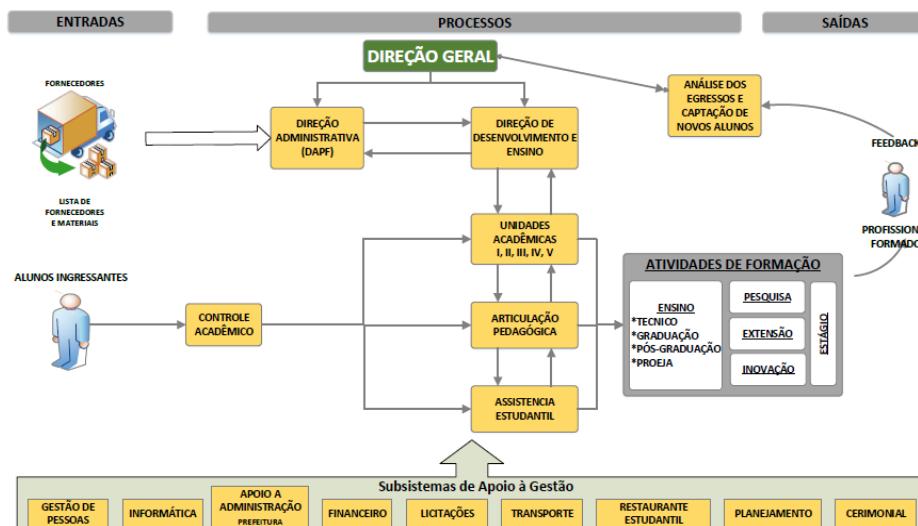


Figura 1: Macrofluxo dos Processos do IFPB – Campus João Pessoa.

Pode-se encontrar um número considerável de laboratórios, oficinas e salas com distintas características e modos de uso, desde laboratórios de informática a laboratórios de química, passando por oficinas de tornearia, salas de aula e setor administrativo. Há casos em que são agrupados em um único prédio ou estão, de forma espaçada, em diferentes localidades. Considerando as questões ambientais, pode-se afirmar que as atividades e processos desenvolvidos no IFPB - Campus João Pessoa exercem pressão ao meio ambiente de toda a capital paraibana.

Os laboratórios de química, por exemplo, não poderiam existir sem o uso dos reagentes em suas atividades normais, as oficinas de mecânica não conseguem desenvolver suas atividades sem o uso de matérias-primas, como as ligas metálicas. Ou seja, os inúmeros insumos utilizados e atividades praticadas nesses espaços somados aos demais que compõem a estrutura física do campus demandam uma gestão eficiente em relação aos aspectos e impactos ambientais inerentes aos desenvolvimentos dos processos típicos de suas atividades.

O reconhecimento institucional que demonstra a necessidade dos diversos campus do IFPB em estabelecer a gestão das questões ambientais próprias às suas atividades pode ser constatado a partir das determinações contidas na Resolução N° 132, de 02 de outubro de 2015 do IFPB, que dispõe sobre a aprovação da Política Ambiental deste Instituto. Neste texto normativo em destaque, é possível observar:

Art. 4º Os campi e campi avançados do IFPB deverão:

- I - Promover a produção, o desenvolvimento e a transferência de tecnologias sociais, notadamente as voltadas à preservação do meio ambiente;
- II - Implementar projetos para incorporação de valores sociais, competências, habilidades e atitudes, voltadas para a conservação do meio ambiente;
- III - Estabelecer de ações relativas ao meio ambiente no desenvolvimento dos projetos pedagógicos dos cursos;
- IV - Articular com setores da sociedade para o desenvolvimento de atividades de conservação e recuperação do meio ambiente na região de abrangência dos campi;
- V - Promover a cidadania e responsabilidade socioambiental;
- VI - Desenvolver ações e projetos de extensão, atuando nas dimensões social, cultural, política, ambiental e econômica, que priorizem o combate da exclusão social, propiciando a conquista da cidadania e a percepção do meio ambiente, como patrimônio natural e cultural da humanidade;
- VII - Integrar o desenvolvimento econômico e tecnológico com a preservação do meio ambiente;
- VIII - Prevenir a poluição e preservar o ambiente em todas as atividades e colaborar, quando possível, para preservar o ambiente em nível municipal, regional e estadual;
- IX - Responsabilizar-se por tratar o esgoto de sanitários e os resíduos químicos possíveis;
- X - Atender as expectativas ambientais da comunidade acadêmica e da sociedade em geral;
- XI - Colaborar para um ambiente saudável para todos;
- XII - Elaborar a Agenda 21 local tomando como referência o instrumento de

planejamento proposto pelo Ministério do Meio Ambiente;

XIII - Realizar Conferências Locais de Meio Ambiente com o intuito de implementar a Política de Meio Ambiente do IFPB e propor melhorias no plano de gestão ambiental da IES.

Partindo desse ideal, o IFPB estabeleceu uma política ambiental que determinou a obrigatoriedade de estabelecer a gestão de suas questões ambientais a partir da sistematização de um Sistema de Gestão Ambiental (SGA). O Art. 6º da Resolução supracitada destaca a implementação do Sistema de Gestão Ambiental como princípio norteador da Política Ambiental do IFPB.

Esse entendimento é reafirmado pela dinâmica atual imposta pela mudança trazida pela Lei N° 12.349, de 15 de dezembro 2010 que estabeleceu um novo paradigma para as contratações realizadas pela Administração Pública ao determinar no Art. 3º da Lei N° 8.666, de 21 de junho de 1993, um texto que agrega a questão da promoção da sustentabilidade como elemento a ser considerado. Diante dessa inovação conceitual foi editado o Decreto N° 7.746, de 5 de junho de 2012 regulamentando o Art. 3º da Lei no 8.666/1993, para estabelecer critérios, práticas e diretrizes para a promoção do desenvolvimento nacional sustentável nas contratações realizadas pela administração pública federal.

Assim, tendo em vista a efetividade desse novo entendimento, é editada a Instrução Normativa N° 10, de 12 de novembro de 2012 em que se estabelece regras para elaboração dos Planos de Gestão de Logística Sustentável (PLS). É possível observar que os temas prioritários do PLS estão relacionados aos aspectos e impactos ambientais significativos repercutindo nos ditames da política ambiental do Instituto.

Diante do exposto, até o presente, no IFPB - Campus João Pessoa inexiste um SGA desenvolvido ou em processo de planejamento e faz-se necessário atribuir efetividade ao marco legal institucional estabelecido. Planejar, implementar e realizar a gestão ambiental demanda ações controladas e verificáveis ao longo de intervalos temporais definidos, com a participação de todos envolvidos e liderado pela alta direção relacionada ao escopo do SGA.

Barberi (2011) destaca como essencial nesse processo a avaliação dos aspectos e impactos ambientais. Para tanto, identificar e classificar os aspectos e impactos ambientais relacionados às atividades desenvolvidas pelo IFPB - Campus João Pessoa é essencial ao desenvolvimento de SGA adequado a sua realidade.

Na inexistência de um SGA, como no caso do IFPB, a organização necessita, inicialmente, estabelecer a situação presente em relação ao meio ambiente por meio da identificação dos aspectos e impactos ambientais para, em seguida, implantar e desenvolver seu SGA.

A ferramenta *Failure Mode and Effects Analysis* (FMEA) - Análise dos Modos de Falhas e seus Efeitos, utilizada inicialmente na indústria aeroespacial e posteriormente adotada pela indústria automobilística para avaliar potenciais falhas e prevenir risco, tem demonstrado ser uma ferramenta versátil com potencial de uso na identificação

dos aspectos e impactos ambiental. Assim, comprovou Vandenbrande (1998) ao desenvolver a ferramenta FMEA-ambiental, em que agregou as questões ambientais pelo uso do fator contribuição na identificação e qualificação dos aspectos e impactos ambientais relacionando-os aos atributos tradicionais da ferramenta: Severidade, Ocorrência e Detecção.

## 2 | OBJETIVO

Aplicar a ferramenta *Failure Mode and Effects Analysis* (FMEA) como um facilitador na implantação do Sistema de Gestão Ambiental do IFPB – Campus João Pessoa, sendo criada uma adaptação da ferramenta adequada ao escopo do campus para que sejam pontuados os aspectos e impactos de acordo com os critérios analisados, apontando quais aspectos devem ser mitigados ou remediados com maior urgência e, também, o que pode ser mais facilmente aplicado. Tendo em vista as normas regulamentadoras relativas à instituição, além da ABNT NBR ISO 14001:2015.

## 3 | METODOLOGIA

A pesquisa visa realizar um levantamento dos aspectos e impactos ambientais relacionados aos processos inerentes ao funcionamento do IFPB - Campus João Pessoa, tendo em vista garantir suporte técnico para implantação do Sistema da Gestão Ambiental. A pesquisa segue uma abordagem qualitativa, utilizando como referências o arcabouço legal instituído no âmbito do IFPB, na ABNT NBR ISO 14001:2015 e o uso da ferramenta FMEA adaptada ao escopo.

O estudo, inicialmente, utilizou um levantamento das informações presentes na literatura pertinente, a fim de obter subsídios teóricos para construção de uma adaptação eficiente da ferramenta FMEA. Em seguida, foi adaptada a ferramenta, adequando-a ao escopo do campus.

Considerando o disposto nas normas supracitadas e considerando a ferramenta FMEA, serão identificados e avaliados os aspectos e impactos ambientais próprios ao escopo para, em seguida, relacioná-los com as ações recomendadas ao tratamento eficiente dos aspectos e impactos mais significativos.

A identificação e qualificação dos aspectos e impactos ambientais do escopo proposto relaciona-se diretamente com a facilidade de ação da implementação de planos direcionados aos aspectos e impactos ambientais prioritários, segundo a avaliação que será realizada.

Alguns estudos já realizados no IFPB - Campus João Pessoa trouxeram como enfoque a capacidade de conhecer e controlar os aspectos e impactos ambientais na instituição. Então, através dos trabalhos de pesquisa “Avaliação ambiental inicial: unidade acadêmica III “Controle e processos industriais” IFPB – Campus João Pessoa”

(2017) e o projeto “Análise de Falhas e Riscos Ambientais: O Uso da Ferramenta FMEA na Identificação e Avaliação dos Aspectos e Impactos Ambientais do Campus João Pessoa do IFPB” (2018), bem como os trabalhos de conclusão de curso de Amorim (2017) e Felix (2018), que fizeram adaptações dos índices dos atributos apresentados nos trabalhos de Vandenbrande (1998) e Campani et al. (2006), utilizou-se as tabelas de atributos para identificação e pontuação dos aspectos e impactos ambientais assim identificadas:

A Gravidade do impacto (G) descrita na Tabela 1, avalia “a gravidade de um impacto ambiental de um modo potencial de falha ao meio ambiente, que é estimado de 1 a 10.” (CAMPANI et al., 2006, p.2).

<b>Gravidade (G)</b>	<b>Índice</b>
Dificilmente será visível.	1
Muito baixa para ocasionar um impacto no meio ambiente.	2
Baixa, poderá ocasionar impacto ao meio ambiente a longo prazo.	3
Não conformidade com a política da organização.	4
Não conformidade com os requisitos legais e outros requisitos. Potencial de prejuízo baixo ao meio ambiente.	5
Não conformidade com os requisitos legais e outros requisitos. Potencial de prejuízo moderado ao meio ambiente.	6
Prejuízo moderado ao meio ambiente com repercussão somente à saúde das pessoas diretamente envolvidas em tarefas realizadas na organização.	7
Prejuízo baixo ao meio ambiente com repercussão à saúde das pessoas direta e indiretamente envolvidas em tarefas realizadas na organização.	8
Prejuízo alto ao meio ambiente com séria repercussão à saúde das pessoas direta e indiretamente envolvidas em tarefas realizadas na organização.	9
Há sérios riscos ao meio ambiente com séria repercussão à saúde das pessoas na organização e em seu entorno.	10

Quadro 1. Índice de Gravidade do Impacto.

Fonte: Adaptado por Amorim (2017) com base em Campani et al. (2006).

- A ocorrência da causa (O), descrita na Quadro 2, é definida pela “probabilidade de ocorrência de uma específica causa/mecanismo [...] na escala de 1-10”. (CAMPANI, et al., 2006, p.3).

<b>Ocorrência (O)</b>	<b>Índice</b>
É altamente improvável que ocorra.	1
Improvável: não foi observada ocorrência em período maior que o de referência.	2
Remota: ocorreu uma vez no período, mas é improvável uma nova ocorrência.	3
Muito baixo: ocorreu uma vez no período, e pode ocorrer novamente.	4
Baixo: ocorreu duas vezes no período de observação.	5
Moderado: ocorreu mais de duas vezes no período, e pode ocorrer novamente.	6
Alto: ocorre mais de três vezes no período, e pode ocorrer novamente.	7
Alto: ocorre mais de quatro vezes no período, e pode ocorrer novamente.	8
Muito Alta: a condição ocorre com regularidade e/ou durante um período razoável de tempo.	9

Muito alta: a condição inevitavelmente irá ocorrer durante longos períodos típicos para o desenvolvimento das tarefas.	10
--	----

Quadro 2. Índice de Ocorrência do Impacto.

Fonte: Adaptado por Amorim (2017) com base em Campani et al. (2006).

- A Detecção (D), mostrada na Quadro 3, “Estabelece em uma escala de 1-10 a relação entre a detecção e a solução de uma ocorrência.” (CAMPANI et al., 2006, p.3).

Detecção (D)	Índice
Detecção rápida e solução rápida.	1
Detecção rápida e solução a médio prazo.	2
Detecção a médio prazo e solução rápida.	3
Detecção rápida e solução a longo prazo.	4
Detecção a médio prazo e solução a médio prazo.	5
Detecção a longo prazo e solução rápida.	6
Detecção a médio prazo e solução a longo prazo.	7
Detecção a longo prazo e solução a médio prazo.	8
Detecção a longo prazo e solução a longo prazo.	9
Sem detecção e/ou sem solução.	10

Quadro 3. Índice de Detecção do Impacto.

Fonte: Adaptado por Amorim (2017) com base em Campani et al. (2006).

- A Facilidade de Ação Recomendada (F) mostrada na Quadro 4, relaciona os custos numa escala de 0,1 a 1,0; o número de pessoas envolvidas e o tempo gasto para a aplicação do plano de ação.

Facilidade de Ação Recomendada (F)			Índice
CUSTO	Nº DE PESSOAS	TEMPO	
Não existe tecnologia ou o custo da mesma é inviável.			0,1
Alto.	Todas.	Alto.	0,2
Alto.	Apenas envolvidas com a tarefa.	Alto.	0,3
Alto.	Todas.	Baixo.	0,4
Alto.	Apenas envolvidas com a tarefa.	Baixo.	0,5
Baixo.	Todas.	Alto.	0,6
Baixo.	Apenas envolvidas com a tarefa.	Alto.	0,7
Baixo.	Todas.	Baixo.	0,8
Baixo.	Apenas envolvidas com a tarefa.	Baixo.	0,9
Mínimo custo ou custo benefício de retorno imediato.			1,0

Quadro 4. Índice de Facilidade de Ação Recomendada do Impacto.

Fonte: Adaptado por Amorim (2017) com base em Campani et al. (2006).

De acordo com a pontuação atribuída em cada item, será atribuído um resultado IRA – Índice de Risco Ambiental, que é resultado do produto  $(G \cdot O \cdot D) \cdot F$ . O resultado do produto da Gravidade (G), Ocorrência (O) e Detecção (D), aponta os aspectos que apresentam maior urgência em serem mitigados ou remediados. Em adição a este resultado, deve-se levar em consideração, também, quais desses aspectos podem ser mais facilmente resolvidos, levando em conta questões de custo, número de pessoas envolvidas na atividade e o tempo necessário para essa resolução, daí o índice Facilidade de Ação Recomendada (F) também é considerada no produto.

Para a aplicação prática da ferramenta dentro do IFPB – Campus João Pessoa, é necessário o conhecimento de toda a estrutura física do prédio para que seja subdividida em áreas que contenham processos de mesma natureza ou semelhantes. A partir dessa subdivisão, as áreas deverão ser analisadas de acordo com o escopo do projeto, identificando os aspectos e impactos ambientais relacionados a cada processo além dos índices já descritos, causa potencial, forma atual de controle, ação recomendada, os responsáveis e sua devida execução.

## 4 | RESULTADOS

A pesquisa, que faz parte do projeto “Análise de Falhas e Riscos Ambientais: O Uso da Ferramenta FMEA na Identificação e Avaliação dos Aspectos e Impactos Ambientais do Campus João Pessoa do IFPB” (2018), encontra-se na fase embasamento teórico e formulação da ferramenta FMEA adequada para o escopo adotado no IFPB – Campus João Pessoa. O entendimento da forma organizacional junto com o arcabouço normativo do campus traz subsídio para produção de um referencial sistemático das ações ambientais implementadas pelo IFPB - Campus João Pessoa e confrontá-lo com os aspectos e impactos ambientais que serão identificados em uma segunda fase do estudo, a partir da utilização da ferramenta FMEA adaptada.

Assim, espera-se também como resultado, contribuir para efetivamente construir uma alternativa viável de se implementar a política ambiental do IFPB e, por conseguinte, estabelecer parâmetros na construção do Plano de Logística Sustentável da instituição e integrar o Plano de Gestão dos Resíduos Sólidos.

## 5 | CONCLUSÕES

Diante da proposta apresentada para o trabalho, conclui-se que o mesmo tem grande potencial na facilitação da implantação de um SGA na instituição, por apresentar uma técnica de fácil aplicação e baixo custo. Além de visar apresentar ações recomendadas para o melhoramento dos aspectos ambientais, com o intuito de mitigar ou remediar os impactos ambientais encontrados.

A aplicação deste trabalho tem potencial não só no IFPB – Campus João Pessoa,

mas também em toda sua rede e em outras instituições. O desenvolvimento desse projeto apresenta não só a ferramenta a ser usada, mas também seu desenvolvimento metodológico, podendo ser adaptado à escopos diferentes.

A pesquisa realizada através do projeto “Análise de Falhas e Riscos Ambientais: O Uso da Ferramenta FMEA na Identificação e Avaliação dos Aspectos e Impactos Ambientais do Campus João Pessoa do IFPB” (2018) está sendo desenvolvida graças ao financiamento da Coordenação de Pesquisa e Extensão – COPEX, através do Programa Institucional de Bolsas do IFPB – Campus João Pessoa, sendo, assim, de importância crucial na concretização do mesmo.

## REFERÊNCIAS

- AMORIM, J. G. **Sistema de Gestão Ambiental: Uma Proposta para a Unidade Acadêmica III “Controle e Processos Industriais” do IFPB – Campus João Pessoa.** Trabalho de Conclusão de Curso de Tecnólogo em Gestão Ambiental – IFPB. João Pessoa - PB, 2017.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, ABNT NBR ISO 14001:2015 - Sistemas de Gestão Ambiental - Especificação e Diretrizes para Uso.** 2015.
- BARBERI, José Carlos. **Gestão Ambiental Empresarial - Conceitos, Modelos e Instrumento.** 3º Ed. São Paulo: Saraiva. 2011.
- CAMPANI, D. B. *et al.* **Implementação do Sistema de Gestão Ambiental no Prédio da Engenharia Mecânica – UFRGS.** In: XXX Congreso de AIDIS-Sección Uruguaya, 2006.
- FELIX, A. M. C. **Uso da Ferramenta FMEA como Suporte na Análise dos Aspectos e Impactos Ambientais nos Laboratórios e Unidade de Estoque do Curso Superior de Tecnologia em Gestão Ambiental do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia da Paraíba – Campus João Pessoa.** Trabalho de Conclusão de Curso de Tecnólogo em Gestão Ambiental – IFPB. João Pessoa - PB, 2018.
- JABBOUR, Ana Beatris Lopes de Souza e JABBOUR, Charbel José Chiappetta. **Gestão Ambiental nas Organizações – Fundamentos e Tendências.** São Paulo: Editora Atlas. 2013.
- SEIFFERT, Mari Elizabete Bernardini. **Sistemas de Gestão Ambiental (SGA-ISO 14001).** São Paulo: Editora Atlas. 2011.
- SEIFFERT, Mari Elizabete Bernardini. **ISO 14001 Sistemas de Gestão Ambiental: Implantação Objetiva e Econômica.** 4º Ed. São Paulo. Editora Atlas. 2011.
- VANDENBRANDE, W. W. **How to Use FMEA to Reduce the Size of Your Quality Toolbox; Quality Progress.** v.31, n.11, 1998, p. 97-100.

## ANÁLISE DE EFICIÊNCIA DE UM COLETOR SOLAR PVT POR SIMULAÇÃO NUMÉRICA COM BASE NO MAPA SOLARIMETRICO DE MINAS GERAIS

**Geisiane Aparecida de Lima**

Universidade Federal de Minas Gerais

Belo Horizonte – Minas Gerais

**Fábio Moreira Teixeira**

Universidade Federal de Minas Gerais

Belo Horizonte – Minas Gerais

**Marcos Vinícius da Silva**

Centro Universitário UNA

Belo Horizonte – Minas Gerais

**Rudolf Huebner**

Universidade Federal de Minas Gerais

Belo Horizonte – Minas Gerais

**Lucas Paglioni Pataro Faria**

Centro Universitário UNA

Belo Horizonte – Minas Gerais

com geração simultânea de energia térmica e elétrica, conhecido como sistema PVT que será aprofundada no presente trabalho. Um dos meios disponíveis para análise de desempenho das placas solares, e também de outros sistemas de transferência de calor e mecânica dos fluidos, é feito por simulação numérica através de softwares que simulam o comportamento da temperatura e dos fluidos por meio de equações e condições de contorno que alimentam o sistema. Nesse contexto, o presente artigo apresenta o desempenho de um sistema PVT por meio de simulação numérica realizada no software ANSYS-CFX® 15.0 usando as informações de radiação fornecidas pela Companhia Energética de Minas Gerais (CEMIG) através do Atlas Solarimétrico de Minas Gerais.

**PALAVRAS-CHAVE:** Energia Solar, Radiação, Simulação numérica.

**ABSTRACT:** Solar energy is an inexhaustible source, clean and renewable. Therefore, it is considered a promising alternative energy for the diversification of the world energy matrix and reduction of the environmental impacts caused by the sources most used nowadays. Solar energy has thermal application, linked directly to fluid heating systems, mainly water, and photovoltaic application that is based on the conversion of solar radiation into electricity.

**RESUMO:** A energia solar é uma fonte inesgotável, limpa e renovável. Assim, é considerada uma alternativa energética promissora para diversificação da matriz energética mundial e redução dos impactos ambientais causados pelas fontes mais utilizadas na atualidade. A energia solar possui aplicação térmica, ligada diretamente aos sistemas de aquecimento de fluidos, principalmente água, e fotovoltaica que se baseia na conversão da radiação solar em eletricidade. Outra aplicação em desenvolvimento são os dispositivos com acoplamento de ambos sistemas citados,

Another application in development are the devices with both systems coupled, with simultaneous generation of thermal and electrical energy, known as PVT system that will be quoted in this paper. One of the means available for analyzing the performance of solar panels, as well as other heat transfer and fluid mechanics systems, is performed by numerical simulation using software that simulates the behavior of temperature and fluids using equations and conditions of contour that feed the system. In this context, this article presents the performance of a PVT system by numerical simulation performed in the ANSYS-CFX® software 15.0 using the radiation information provided by the Energy Company of Minas Gerais (CEMIG) through the Solarimetric Atlas of Minas Gerais.

**KEYWORDS:** Solar energy, Radiation, Numerical simulation.

## 1 | INTRODUÇÃO

Atualmente, a busca por energias alternativas tem se tornado uma crescente demanda devido à crise energética e minimização dos impactos ambientais, principalmente no que se diz respeito às mudanças climáticas. Uma dessas alternativas viáveis é o fomento de pesquisas para o desenvolvimento e aplicação da energia solar.

Os meios mais comuns para aproveitamento da energia solar que se apresentam acessíveis no mercado são os sistemas térmicos, por meio de placas planas, empregados no aquecimento de um fluido pelo mecanismo de trocadores de calor e as placas fotovoltaicas para geração de eletricidade. Segundo Lopez (2012), os sistemas fotovoltaicos conectados à rede representaram, nos anos recentes, a tecnologia de geração com maior crescimento no mundo. No sistema fotovoltaico, apenas uma pequena parte da radiação incidente sobre a placa é convertida em eletricidade, cerca de 10 a 20% dependendo do material das células fotovoltaicas. O restante da radiação pode ser refletida ou transformada em calor ocasionando um inevitável aquecimento desse sistema resultando na queda de sua eficiência.

Um meio para minimizar essa queda na eficiência é acoplar ao sistema fotovoltaico, um sistema térmico para troca de calor entre a placa e um fluido, aqui sendo utilizado a água, mecanismo conhecido como PVT -*Photovoltaic-Thermal solar system*. Segundo Chow, Tiwari e Menezo (2012), os primeiros estudos teóricos e experimentais do PVT foram documentados em meados de 1970, mas só nos últimos anos que esse mecanismo tem ganhado atenção no setor da energia solar, sendo considerada uma tecnologia promissora. De acordo com Magliavacca (2013), a combinação dos sistemas térmicos e fotovoltaicos promove uma geração combinada de energia, resultando na obtenção de eletricidade e aquecimento de água, o que resulta em maior eficiência de conversão energética na mesma área de captação, minimizando assim a área de instalação.

Visto isso, o objetivo do trabalho é trazer ao conhecimento essa vertente da energia solar, o sistema PVT, e analisar seu desempenho por meio de modelagem computacional, utilizando como condição de contorno, valores estimados da radiação

incidente na cidade de Belo Horizonte das estações do ano e assim apontar em qual época o dispositivo em estudo apresenta maior eficiência.

## 2 | METODOLOGIA

Os dados gerais inerentes ao sistema PVT, bem como seu desenvolvimento foram obtidos por meio de metanálise. Logo, os dados referentes a solarimetria do município de Belo Horizonte foram extraídos do Mapa Solarimetrico do Estado de Minas Gerais, elaborado pela Companhia Energética de Minas Gerais (CEMIG) no ano de 2012, sendo utilizado os valores médios de radiação solar agrupados cada três meses, uma vez que o mapa dispõe de valores mensais conforme tabela1.

Mês	Radiação (W/m <sup>2</sup> )	Radiação para Simulação (W/m <sup>2</sup> )
Janeiro	1084,746	902,8
Fevereiro	890,411	
Março	733,3333	
Abril	740,2597	609,5
Maio	559,5238	
Junho	528,7356	
Julho	528,0899	710,5
Agosto	647,7273	
Setembro	955,8824	
Outubro	1015,625	1113,2
Novembro	1140,351	
Dezembro	1183,673	

Tabela 1: Dados estimados de radiação solar em Belo Horizonte

Fonte: CEMIG, 2012.

Para a realização das simulações numéricas, utilizou-se o sistema SOLIDWORKS® para obtenção da geometria baseada no modelo de coletor solar plano tipo tubo aleta adaptado para inclusão de um painel fotovoltaico em sua parte superior, conforme é ilustrado na Figura 1.

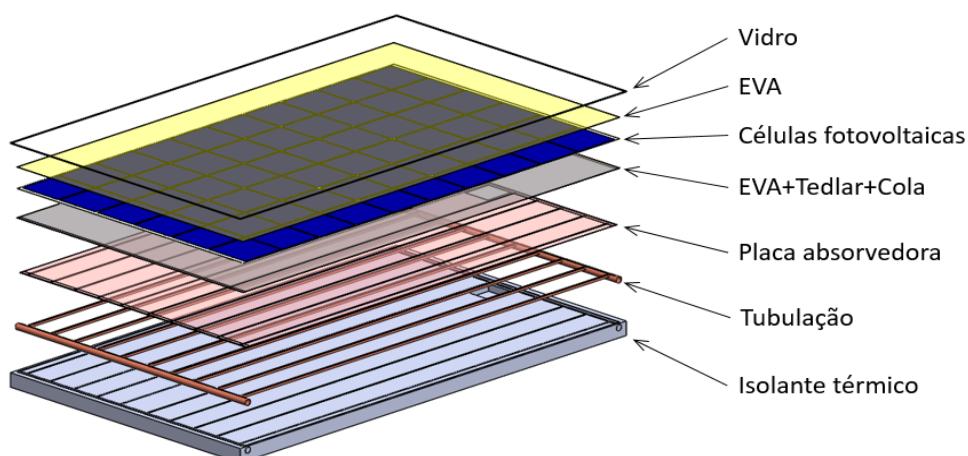


Figura 1: Modelo tridimensional do sistema PVT.

Fonte: Autores do Trabalho.

Posteriormente, essa geometria foi importada para o software ANSYS-CFX® 15.0 para geração da malha, como mostrado na figura 2, configuração dos materiais e domínios, inserção das condições de contorno e assim submeter o protótipo à simulação e subsequente análise de desempenho energético do sistema em regime permanente.

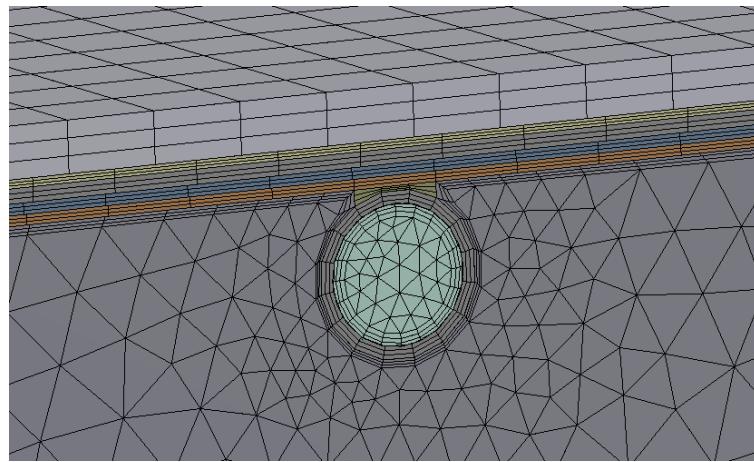


Figura 2: Detalhe da malha. Fonte: Autores do Trabalho.

Para inicialização da simulação, o software necessita ser alimentado com algumas condições de contorno que influenciam diretamente no desempenho da simulação e consequentemente na eficiência da placa solar em estudo, além dos dados da radiação solar. Tais condições são descritas na tabela 2.

Inclinação do coletor	30°
Vazão da água	0,02 kg/s
Velocidade do vento	2 m/s
Temperatura ambiente	25°C
Área coletora	1,65 m²

Tabela 2: Condições de contorno adotados para simulação numérica. Fonte: Autores do Trabalho.

Para determinação das eficiências térmica e elétrica do coletor tipo PVT, foi aplicado as equações 1 e 2 conforme Zondag et. al. (2003) e Evans et. al. (1975), respectivamente.

$$\eta_{th} \equiv \dot{m} \frac{c(T_{out} - T_{in})}{G} \quad \text{equação (1)}$$

$$\eta_{el} = \eta_{ref} [1 - (T_{cel} - T_{ref})] \quad \text{equação (2)}$$

Onde:

$\beta_{ref}$ = coeficiente de decréscimo da eficiência por aumento unitário de temperatura;

$c$  = capacidade térmica da água à temperatura média;

$G$  = radiação;

$\dot{m}$ = vazão mássica;

$\eta_{th}$ = eficiência térmica;

$\eta_{el}$ = eficiência elétrica;

$\eta_{ref}$ = eficiência elétrica nas condições padrões de teste do fabricante;

$T_{cel}$ = temperatura média das células;

$T_{in}$ = temperatura de entrada da água;

$T_{out}$  = temperatura de saída da água;

$T_{ref}$  = temperatura das células nas condições padrões de teste do fabricante.

Para melhor compreensão dos resultados, os valores de eficiência são apresentados por meio de gráficos em função da temperatura reduzida, segundo Zondag(2003), definida pela equação 3.

$$T_{red} \equiv \frac{T_{in}-T_{out}}{G}$$

equação (3)

### 3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

Após a realização da simulação numérica, foi obtido o perfil de temperatura das células fotovoltaicas e do coletor de uma forma geral. As figuras 3 e 4 mostram esse perfil de temperaturas para a condição simulada com  $G= 902,8 \text{ W/m}^2$  e  $=25^\circ\text{C}$ .

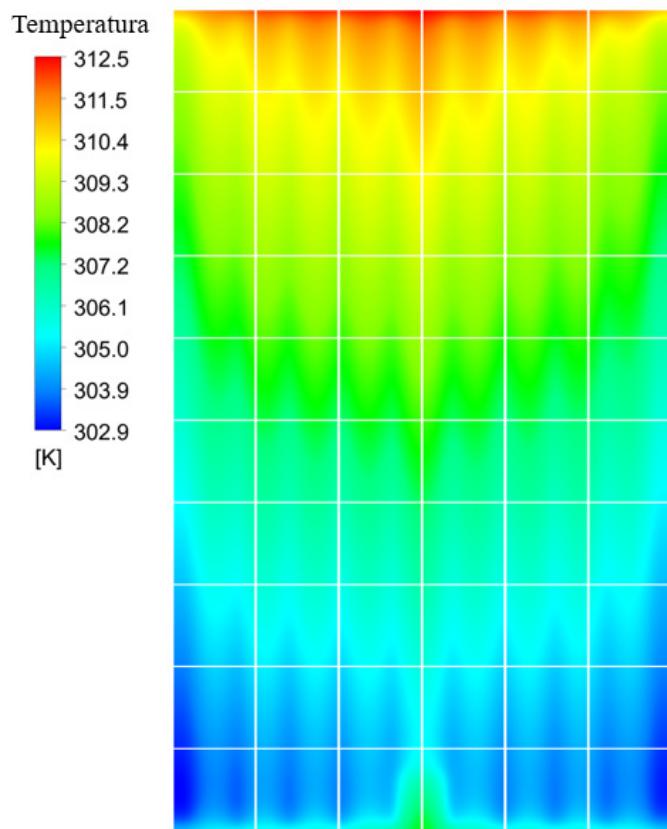


Figura 3: Perfil de temperatura das células fotovoltaicas.

Fonte: Autores do Trabalho.

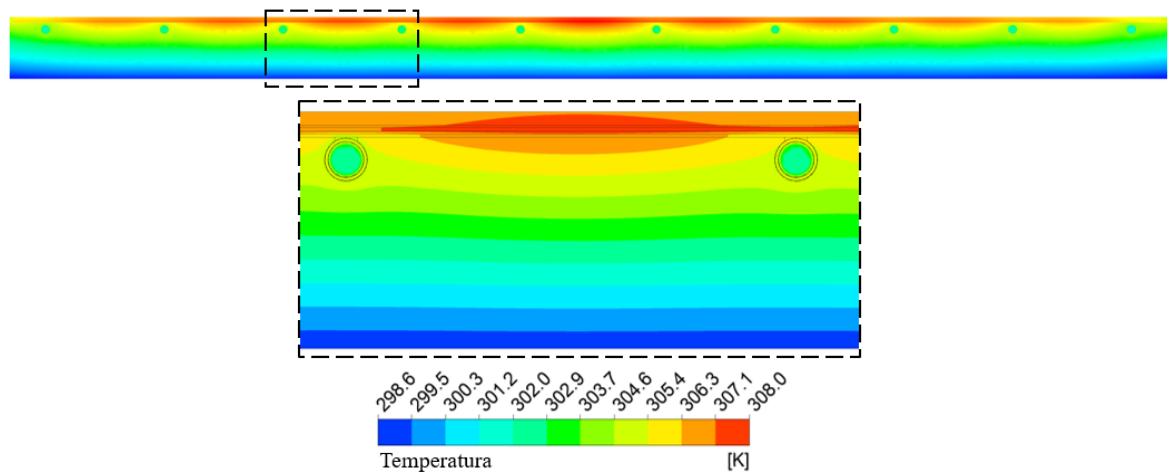


Figura 4: Perfil de temperatura da seção central do PVT.

Fonte: Autores do Trabalho.

A partir das temperaturas obtidas, construiu-se a tabela 3 e os gráficos 1 e 2 que mostram as eficiências térmicas e elétricas, respectivamente, para cada condição simulada.

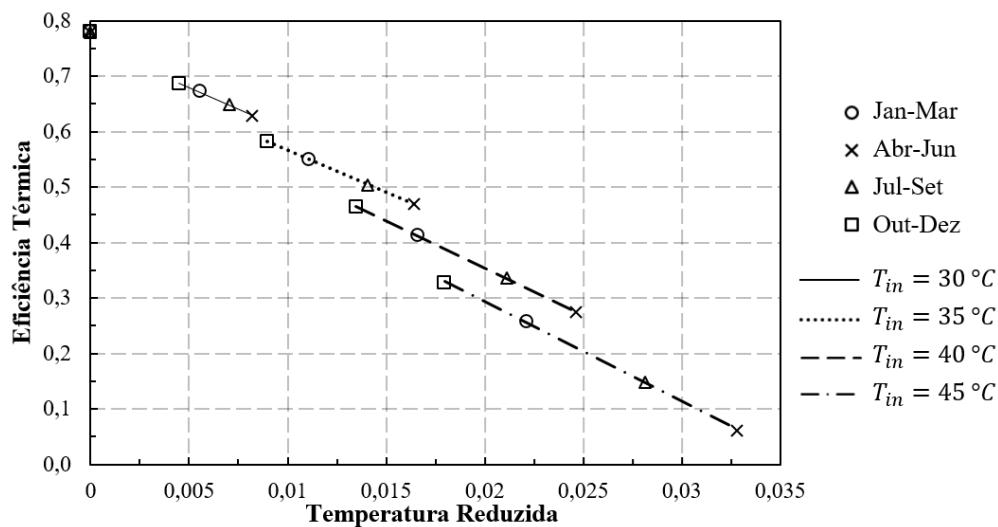


Gráfico 1: Eficiência térmica para diferentes níveis de radiação solar em função da temperatura reduzida.

Fonte: Autores do Trabalho.

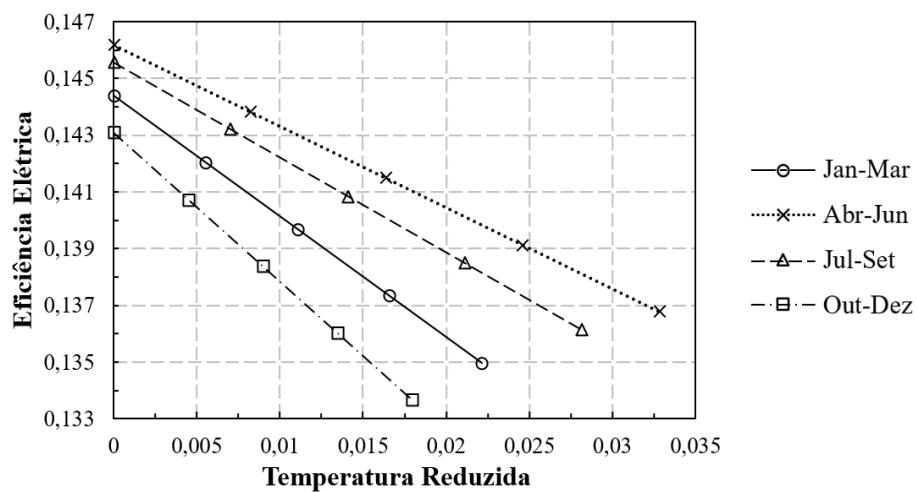


Gráfico 2: Eficiência elétrica para diferentes níveis de radiação solar em função da temperatura reduzida.

Fonte: Autores do Trabalho.

Trimestre	Eficiência Térmica	Eficiência Elétrica
Jan-Mar	0,780	0,144
Abr-Jun	0,779	0,146
Jul-Set	0,779	0,146
Out-Dec	0,781	0,143

Tabela 3: Eficiência térmica e elétrica para temperatura reduzida zero. Fonte: Autores do Trabalho.

## 4 | DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Através do gráfico 1, é possível observar que a eficiência térmica aumenta quanto maior é o nível de radiação solar, levando-se em consideração a mesma temperatura

de entrada da água. Para a eficiência elétrica, tomando-se uma mesma temperatura de entrada de água e aumentando o nível de radiação solar, a temperatura média das células aumenta e, como consequência, a eficiência das células fotovoltaicas é reduzida, como mostra o gráfico 2. A partir disso, conforme é apresentado por Procópio et.al. (2016) em seu modelo matemático, percebe-se que um aumento conjunto das eficiências térmica e elétrica gera um conflito no sistema, uma vez que o aumento de uma eficiência resulta, inevitavelmente, na redução da outra.

Para a temperatura reduzida igual a zero, pela tabela 3 observa-se que a eficiência térmica é praticamente a mesma para todos os trimestres avaliados e a eficiência elétrica é ligeiramente maior de abril a setembro devido ao menor nível radiação solar nesse período e, por consequência, menor temperatura das células. Porém, à medida que a temperatura da água de entrada aumenta, há uma maior queda na eficiência térmica para os trimestres de menor radiação solar do que para os outros. Para maiores valores de temperatura reduzida, há uma queda na eficiência elétrica, porém não tão brusca quanto para a eficiência térmica. Sendo assim, o trimestre que apresentou a maior eficiência global, que é a soma das eficiências térmicas e elétricas, foi de outubro a dezembro.

É interessante notar que o valor de temperatura de água na entrada do sistema afeta bastante a eficiência do PVT. Se o objetivo é obter a máxima eficiência elétrica, deve-se utilizar água a baixas temperaturas na entrada do sistema. Por outro lado, se o objetivo é aquecer a água junto à geração de energia elétrica e armazenar essa água aquecida, deve-se levar em consideração a redução da eficiência elétrica à medida que a temperatura da água de entrada aumenta.

## 5 | CONCLUSÃO

O período em que o coletor solar em estudo apresentou o melhor desempenho foi no último trimestre do ano, entre os meses de outubro e dezembro, que são os meses que apresentam as maiores taxas de radiação solar. Entretanto, com o acoplamento de um sistema solar térmico a um sistema fotovoltaico, independentemente da época do ano, observa-se um aumento na eficiência elétrica uma vez que as células fotovoltaicas passam a trabalhar com valores menores de temperatura, favorecendo seu melhor desempenho.

A simulação numérica, através do método de volumes finitos, permite discretizar um modelo tridimensional de um módulo PVT e prever a distribuição de propriedades, como a temperatura, ao longo de todo o módulo e, como exemplo, observar quais células trabalharão em maior temperatura ou o comportamento do isolamento, o que modelos matemáticos integrais não permitem descrever. Informações como essas dão subsídio para otimização do projeto de um módulo PVT e comparar diferentes conceitos de projeto sem a construção de um modelo físico.

Finalmente, a aplicação de um sistema PVT subsidia a geração combinada de energia, promovendo a obtenção de energia elétrica e térmica em um mesmo mecanismo, sendo uma alternativa viável em locais com restrição de espaço ou com limitações estruturais. Além disso, é uma possibilidade de geração de receita ao conectar esse sistema a rede de uma concessionária de energia elétrica e economia de eletricidade usada para aquecimento de água em aparelhos como chuveiro elétrico ou aquecedor de piscina.

## 6 | AGRADECIMENTOS

Agradecemos a Companhia Energética de Minas Gerais (CEMIG) pelo apoio financeiro através do projeto “D-498 – Desenvolvimento de Soluções PVT para aumento da eficiência de usinas solares” e a UFMG pela disponibilização dos softwares utilizados nesse trabalho.

## REFERÊNCIAS

- Chow, T. T.; TIWARI, G. N.; MENEZO, C. **Hybrid Solar: A Review on Photovoltaic and Thermal Power Integration**. New Delhi: International Journal of Photoenergy, 2012.
- Companhia Energética de Minas Gerais (CEMIG). **Atlas Solarimétrico de Minas Gerais**. Belo Horizonte: CEMIG, 2012.
- Evans, D. L.; Florschuetz, L. W. **Cost Studies on Terrestrial Photovoltaic Power Systems with Sunlight Concentration**. United States of America: Solar Energy, 1977.
- Lopez, Ricardo Aldabó. **Energia Solar para produção de eletricidade**. São Paulo: Artliber Editora, 2012.
- Magliavacca, Alencar, ET AL. **Placas fotovoltaicas refrigeradas a água e a possibilidade de cogeração elétrica e térmica**. Santa Catarina: Instituto Federal de Santa Catarina, 2013.
- Procópio, et.al. **Análise do desempenho térmico e Elétrico de um módulo fotovoltaico acoplado a um coletor solar plano**. Belo Horizonte: VI Congresso Brasileiro de Energia Solar, 2016.
- Zondag, H. A.; Vries, D. W. de; van Helden, W. G. J.; van Zolingen, R. J. C.; van Steengoven, A. A. **The yield of different combined PV-thermal collector designs**. The Netherlands: Solar Energy, 2003.

## ANÁLISE DE FOURIER PARA IDENTIFICAÇÃO DOS PERÍODOS DOMINANTES INTRADIÁRIOS DO FLUXO DE DIÓXIDO DE CARBONO NA FLORESTA DE TRANSIÇÃO EM SINOP-MT

**Stéfano Teixeira Silva**

Instituto Federal de Mato Grosso – Campus  
Pontes e Lacerda  
Pontes e Lacerda – MT

**Sergio Roberto de Paulo**

Universidade Federal de Mato Grosso  
Cuiabá - MT

**Adriel Martins Lima**

Instituto Federal de Mato Grosso – Campus  
Pontes e Lacerda  
Pontes e Lacerda – MT

**Leomir Batista Neres**

Instituto Federal de Mato Grosso – Campus  
Pontes e Lacerda  
Pontes e Lacerda – MT

**Ricardo Vanjura Ferreira**

Instituto Federal de Mato Grosso – Campus  
Pontes e Lacerda  
Pontes e Lacerda – MT

períodos dominantes intradiários do fluxo de carbono ( $F_c$ ) utilizando análise de Fourier. Os períodos dominantes encontrados foram de 24 h, 12 h, 8 h, 6 h, 4,8 h, 4 h e 3,4 h. Esses valores sugerem a dependência da variável com o ciclo da radiação solar e com a dinâmica de abertura e fechamento dos estômatos.

**PALAVRAS-CHAVE:** Séries de Fourier, Dióxido de carbono, Séries temporais.

FOURIER ANALYSIS FOR IDENTIFICATION  
OF INTRADAILY DOMINANT PERIODS  
OF CARBON DIOXIDE FLUX IN THE  
TRANSITION FOREST IN SINOP-MT

**ABSTRACT:** This study was conducted using data collected between 1999-2007 in a region of rain Amazon -savanna transition forest, located approximately 50 km from the city of Sinop in northern Mato Grosso, Brazil ( $11^{\circ}24,75'S$ ,  $55^{\circ}19,50'W$ ) with micrometeorological data obtained with the system of eddy covariance for equipment installed in a tower 42 meters. The objective was to identify the intraday dominant periods of carbon flux ( $F_c$ ) using Fourier analysis. The dominant periods found were 24 h, 12 h, 8 h, 6 h, 4,8 h, 4 h e 3,4 h. These values suggest the dependence of the variable with the cycle of solar radiation and the dynamics of the opening and closing of stomata.

**KEYWORDS:** Fourier series. Carbon dioxide.

**RESUMO:** Este estudo foi realizado utilizando dados coletados no período de 1999-2007 numa região de floresta tropical de transição Amazônica-Cerrado, localizada aproximadamente a 50 km da cidade de Sinop, norte de Mato Grosso, Brasil ( $11^{\circ}24,75'S$ ;  $55^{\circ}19,50'W$ ) com dados micrometeorológicos obtidos com o sistema de covariância de vórtices turbulentos (eddy covariance) por equipamentos instalados numa torre de 42 metros. O objetivo foi identificar os

## 1 | INTRODUÇÃO

A Floresta Amazônica é constituída por uma área contínua de floresta tropical tendo elevados índices de precipitação e um ecossistema caracterizado por sustentar extensa biodiversidade, a temperatura média anual é de 24 °C com pequena variação nas estações, e uma precipitação média anual de 2000 mm (Vourlits *et al.* 2002). A maior parte (64%) da cobertura vegetal da Amazônia Legal é florestal, sendo que os cerrados e campos representam conjuntamente 25% e cerca de 12% da Amazônia está alterada pela ação antrópica (a maioria, área desmatada).

A Amazônia tem um destaque especial no âmbito das mudanças climatológicas globais por ser uma floresta que contém uma grande biodiversidade de fauna e flora, e pelos efeitos que as queimadas e mudanças de uso e ocupação do solo podem provocar no clima, hidrologia, ciclos biogeoquímicos, em escala regional e global.

O desmatamento modifica interações físicas e químicas entre o solo, a vegetação e atmosfera, ou seja, quando a derrubada atinge grandes extensões, pode provocar sensíveis mudanças no sistema de circulação que compõe o clima (Nobre e Gash 1997).

A região Amazônica influí no clima principalmente por meio da emissão ou retenção de gases e da evapotranspiração. Assim, por um lado, nessas regiões, a floresta constitui grande fornecedor de vapor de água (calor latente) para a atmosfera e, por outro, atua como importante sumidouro de CO<sub>2</sub> atmosférico. (Fearnside e Barbosa 2003).

Realizações de pesquisas com fluxos de CO<sub>2</sub> ainda são necessárias, tendo em vista a grande biodiversidade existente dentre os biomas brasileiros e a variabilidade de resultados obtidos pela utilização de métodos distintos, utilizados na quantificação e balanço de CO<sub>2</sub>.

As mudanças na dinâmica dos ecossistemas são preocupantes, pois os fenômenos naturais envolvidos são fenômenos complexos, ou seja, eles obedecem às condições da Teoria da Complexidade. Isso significa que pequenas alterações nas condições ambientais presentes podem resultar em fortes mudanças climáticas no futuro. (Nicolis e Prigogine 1989).

Pesquisas a respeito da dinâmica própria de florestas têm sido desenvolvidas, mesmo assim, devido ao fato delas serem sistemas abertos e fora do equilíbrio, envolvendo processos determinísticos e estocásticos, muitos estudos ainda devem ser desenvolvidos, pois a compreensão da dinâmica que regula os ciclos naturais de florestas ajudaria nas pesquisas que atuam no tema de mudanças climáticas.

O Brasil é um país que tem uma grande diversidade de ecossistemas e conforme é bastante conhecido, a região do Estado de Mato Grosso tem uma importância especial

no que diz respeito à questão das mudanças climatológicas globais, pois apesar de não contar com um parque industrial que contribua significativamente para a adição de gás carbônico na atmosfera, as queimadas no estado se constituem numa respeitável taxa de conversão de carbono sólido vegetal em CO<sub>2</sub>, além do que (e talvez este seja o fator principal) a ocupação humana no estado tem convertido em grande escala regiões de floresta em áreas de plantio e criação de gado.

A resolução e estudo de sistemas dinâmicos não lineares (como as florestas) de forma analítica é muito difícil; uma alternativa para o estudo de sistemas dinâmicos que não possuem um modelo matemático estabelecido é a análise de séries temporais que podem ser obtidas diretamente de um experimento (Kantz e Schereiber, 2000; Liu, 2010).

Uma característica importante de um sistema não linear é sua periodicidade, a tendência a um período (ciclo) em relação ao tempo, ao espaço, ou a ambos. De acordo com este ponto de vista, podemos considerar florestas como um sistema não linear, acoplado por um conjunto de diferentes funções. O elemento básico das séries temporais é o ciclo: uma completa descrição do sistema deve conter as freqüências de todos os seus ciclos dominantes. Ou seja, uma maneira de caracterizar um sistema pode ser a constatação de possíveis freqüências de um processo organizado de acordo com a sua relativa importância (Platt e Denman 1975).

Uma etapa importante do processo de compreensão da dinâmica que governa as variáveis microclimatológicas de um ecossistema é a identificação das principais freqüências (ou freqüências dominantes) que caracterizam a periodicidade da variação temporal dessas variáveis (Bal docchi *et al.*, 2001).

O objetivo deste trabalho foi identificar os períodos dominantes intradiários dos fluxos de carbono (F<sub>c</sub>) coletados na floresta de transição no noroeste de Sinop-MT, utilizando análise de Fourier clássica, de dados coletados entre 1999-2007, além de mostrar a utilidade da análise de Fourier para tratamento de sinal experimental em sistemas ambientais.

## 2 | MATERIAL E MÉTODOS

Os dados de fluxo de CO<sub>2</sub> utilizados neste estudo foram coletados em uma área plana localizada a 50 km NE de Sinop, Norte de Mato Grosso (distante aproximadamente 500 Km da capital, Cuiabá), Brasil (11°24,75'S: 55°19,50'W), pertencente à fazenda Maracaí (área aproximada de 20 Km<sup>2</sup>), numa Floresta de Transição Amazônica-Cerrado. Foi instalado um sistema de covariância de vórtices turbulentos (eddy covariance), com instrumentos dispostos em alturas diferentes, numa torre de 42 metros que efetuava as médias e flutuações das variáveis em estudo. Este método permite a obtenção de dados do meio em que está instalado para estimar os fluxos de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), vapor d'água (H<sub>2</sub>O) e fluxos de calor sensível, o método é o

mais apropriado para estudar esses fenômenos físicos por se tratar de uma floresta em que as transferências ocorrem de maneira turbulenta (Aguiar, 2005). A torre pertence ao projeto Experimento de Grande Escala da Biosfera-Atmosfera (LBA) coordenada pelo Grupo de Pesquisadores do Programa de Pós-Graduação em Física Ambiental – UFMT (Figura 1).

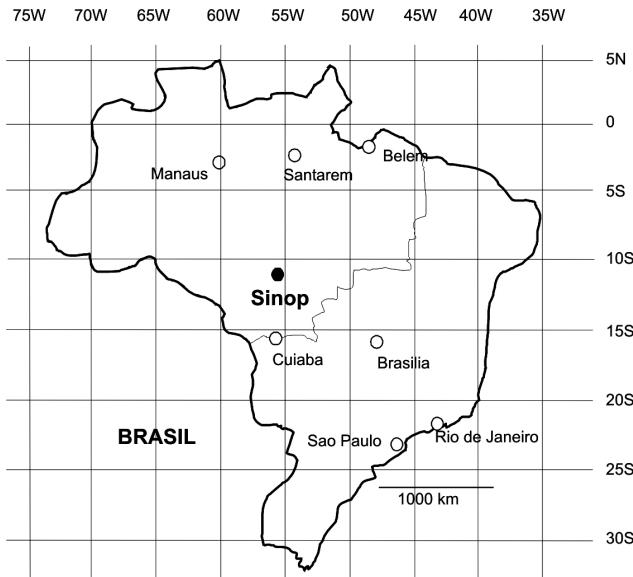


Figura 1. Localização da área de estudo

Fonte: Adaptado de Vourlitis (2001).

Segundo Vourlitis *et. al.* (2005) a área de estudo é constituída por uma Floresta Tropical de Transição, com um dossel contínuo, composto de árvores de 28 a 30 m de altura, a 423 metros do nível do mar.

O clima da região segundo classificação climática de Köppen é o Aw tropical, quente e úmido (Vianello e Alves 1991). A vegetação local contém espécies características da floresta tropical de transição com espécies arbóreas, semideciduais, como *Tovomita schomburkii*, *Qualea paraensis*, e *Brosimum lactescens* (MIRANDA *et al.* 2005).

Para a medida da variável em estudo utilizou-se de um anemômetro-termômetro sônico tridimensional, o qual possui resposta rápida de 10 Hz para medir as componentes (x,y,z) da velocidade do vento; um analisador infravermelho de gases, baseado no sistema adotado pela Divisão de Difusão de Turbulência Atmosférica (NOAA – ATDD), opera a uma freqüência de 10 Hz e uma sensibilidade de 6,8  $\mu\text{mol m}^{-3}$  e 0,5  $\mu\text{mol m}^{-3}$  para dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) e o vapor d'água ( $\text{H}_2\text{O}$ ), respectivamente.

O sistema de aquisição de dados era composto por um datalogger (CR 10X, Campbell Scientific, Inc., Ogden, Utah), e por um conversor analógico/digital (datapacker) registrando médias a cada 30 minutos de valores coletados a cada 10 segundos. Os equipamentos foram montados a uma altura de 12-14 m acima do topo da floresta.

A partir de 2005 o sistema foi modificado, o anemômetro sônico tridimensional foi substituído por outro (CSAT3: 3-D anemometer sonic, Campbell, USA) e passou a

ser constituído por um datalogger (CR-5000: Campbell, USA).

Para cada variável analisada foram realizadas médias horárias mensais com dados registrados de 30 em 30 minutos (00h00min as 23h30min) e depois calculados os coeficientes  $a_n$  e  $b_n$  para cada mês constituindo assim uma análise mensal, o dia médio neste trabalho corresponde a média dos dados registrados em cada horário.

Também foi realizada uma análise anual e interanual utilizando o dia médio, para tal, fez-se uso das médias horárias mensais e calculou-se um dia médio por ano para cada variável. De posse do dia médio anual, uma média horária interanual foi realizada, que corresponde ao comportamento médio das variáveis durante o período de estudo e dessa forma procedeu-se o cálculo dos coeficientes da série de Fourier para identificar os períodos anuais e interanuais.

Alguns meses foram descartados por ausências e falhas dos dados, de forma que no ano de 2003 e 2004 não foi possível análise de dado algum.

Aplicou-se então a análise de Fourier para identificação dos períodos dominantes da variável em estudo. Para o cálculo dos coeficientes da série de Fourier utilizou-se de um programa escrito em linguagem C++ desenvolvido pelo próprio Grupo de Pesquisa em Física Ambiental da Universidade Federal de Mato Grosso. Foram calculados 48 coeficientes (correspondendo ao total de dados da série), mas os períodos foram identificados somente nos primeiros 24 coeficientes, pois a partir deste a série se repete com a fase invertida, então os picos denotam mesmos períodos anteriores.

As análises de séries temporais que se propõem a identificar as freqüências de ciclos regulares – ou seja, não fractais, como a periodicidade diária da radiação solar ( $1,16 \times 10^{-5}$  Hz) – geralmente são baseadas na análise de Fourier.

Comumente, na área das Ciências Ambientais, são empregados métodos que utilizam a chamada “transformada rápida de Fourier”, ou “fast Fourier transform” (FFT), tal como o “espectro de potências” (“power spectra”) (Platt e Denman 1975; Baldocchi 1988). Contudo, o Grupo de Física Ambiental da UFMT tem obtido melhores resultados, utilizando a análise de Fourier como uma série de senos e cossenos. Essa análise tem apresentado picos mais nítidos, para os dados de Sinop, que aqueles obtidos com o espectro de potências (Mariano 2008).

A série de Fourier como uma série de senos e cossenos pode ser dada pela Equação 1:

$$f(t) = a_0 + \sum_{n=1}^L a_n \cos\left(\frac{np}{L}t\right) + \sum_{n=1}^L b_n \sin\left(\frac{np}{L}t\right)$$

Equação (1)

Onde  $t$  é um instante de tempo,  $f(t)$  corresponde à série temporal que representa os valores medidos (ao longo do tempo) de uma variável microclimática,  $L$  corresponde à metade do número de dados da série. Os coeficientes  $a_0$ ,  $a_n$  e  $b_n$  são característicos da série de dados coletados. Cada  $a_n$  e  $b_n$  correspondem a uma freqüência específica, os coeficientes  $a_n$  e  $b_n$  podem ser calculados pelas Equações

2 e 3 respectivamente:

$$a_n = \frac{1}{L} \sum_{i=1}^{2L} f(t_i) \cos \left[ \frac{\pi n t_i}{L} \right] \quad \text{Equação (2)}$$

$$b_n = \frac{1}{L} \sum_{i=1}^{2L} f(t_i) \sin \left[ \frac{\pi n t_i}{L} \right] \quad \text{Equação (3)}$$

Onde  $f(t)$  corresponde ao valor da medida de uma variável.

As componentes  $a_n \cos \left[ \frac{\pi n t_i}{L} \right]$  e  $b_n \sin \left[ \frac{\pi n t_i}{L} \right]$  são conhecidos como componentes harmônicos do sinal, e  $a_n$  e  $b_n$  correspondem as amplitudes das componentes harmônicas.

A Equação 4 foi utilizada para calcular os períodos dominantes das variáveis em estudo:

$$T = \frac{\Delta t}{n} \quad \text{Equação (4)}$$

em que:

$T$  = é o período que desejamos encontrar.

$\Delta t$  = é a quantidade de dias correspondente a cada série temporal analisada (na nossa análise  $\Delta t = 1$ ).

$n$  é a ordem do coeficiente correspondente ao pico.

### 3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

A média mensal do fluxo de carbono máximo diário, como mostra a tabela 1, ficou entre  $8,60 \mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$  e  $30,75 \mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$ , com valor médio de  $18,14 \mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1} \pm 7,10 \mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$ . A média mensal do fluxo de carbono mínimo ficou situada entre  $-31,69 \mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$  e  $-12,65 \mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$ , com valor médio de  $-23,84 \mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1} \pm 6,34 \mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$ .

Em área de savana Chen *et al.* (2008) encontraram valor médio parecidos com os valores apresentados, em que o fluxo médio diário foi  $-2,04 \pm 3,49 \mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$ .

Em floresta semidecídua, Vourlitis *et al.* (2004) verificaram que a floresta comportou-se como sumidouro com fluxo médio diário de  $-2,78 \mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$  de  $\text{CO}_2$  na estação seca e  $-5,1 \mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$  na estação úmida. Já em floresta primária úmida Amazônica Malhi *et al.* (1998) também observaram que o ecossistema comportou-se como sumidouro de  $\text{CO}_2$ , no entanto, os valores demonstram ser bem superiores aos apresentados anteriormente, com taxas máximas de  $-20 \mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$  na estação chuvosa e de  $-15 \mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$  na estação seca. Esses valores denotam sazonalidade, apresentando uma relação significativa com a quantidade de água disponível.

MESES	FLUXO DE CARBONO MÁXIMO MENSAL	FLUXO DE CARBONO MÍNIMO MENSAL	FLUXO DE CARBONO MÉDIO MENSAL
JANEIRO	14,93	-29,81	-7,44
FEVEREIRO	21,71	-31,69	-4,99
MARÇO	30,75	-27,46	1,65
ABRIL	19,11	-29,40	-5,15
MAIO	19,44	-23,67	-2,12
JUNHO	8,60	-12,65	-2,02
JULHO	10,31	-15,30	-2,50
AGOSTO	12,22	-18,29	-3,04
SETEMBRO	13,92	-19,09	-2,58
OUTUBRO	20,53	-21,71	-0,59
NOVEMBRO	15,64	-29,61	-6,99
DEZEMBRO	30,50	-27,39	1,55
MÁXIMO	30,75	-12,65	1,65
MÍNIMO	8,60	-31,69	-7,44
MÉDIA	18,14	-23,84	-2,85

Tabela 1. Médias mensais do fluxo de carbono ( $\mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$ ) no período de 1999 - 2007.

A Figura 2 apresenta os valores dos dias médios mensais do fluxo de carbono, a média mensal do fluxo de carbono diário ficou situada entre  $-7,44 \mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$  e  $1,65 \mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$ , com valor médio de  $-2,85 \mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1} \pm 2,2 \mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$ .

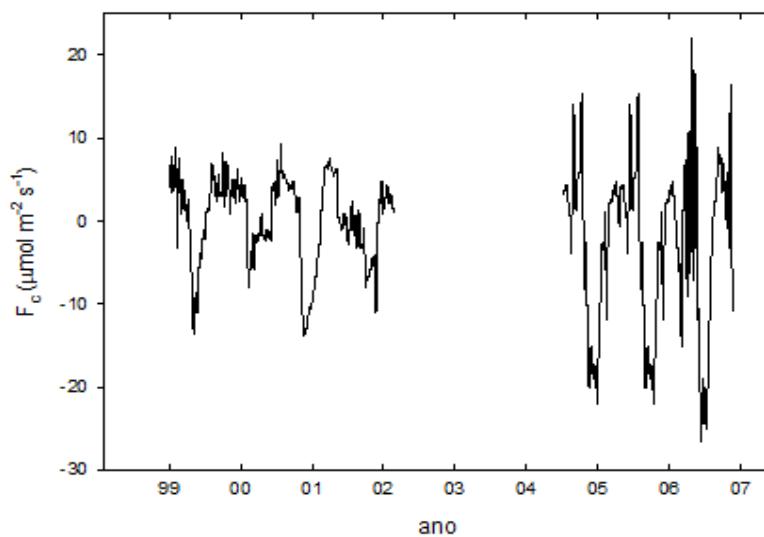


Figura 2. Valores dos dias médios anuais do fluxo de carbono durante o período de estudo (1999-2007).

A análise da Série de Fourier foi realizada para cada mês da variável entre agosto de 1999 a maio de 2007. Depois de calculadas as médias, foram realizados os cálculo dos coeficientes  $a_n$  e  $b_n$  das séries de Fourier, para só então serem feitos gráficos com os respectivos coeficientes obtidos; por meio dos gráficos foi possível a identificação dos períodos mais importantes e, então utilizou-se a equação 4 para o cálculo dos

mesmos.

O eixo vertical dos gráficos representa os coeficientes  $a_n$  e  $b_n$ , que indicam com que intensidade a série temporal correspondente aos dados varia em cada freqüência específica. Por meio dos gráficos, pode-se perceber características tanto comuns como distintas, em relação à posição dos picos e das lacunas de cada variável (Pinheiro e Paulo 2011).

A Figura 3 apresenta o gráfico onde podemos detectar os picos e assim encontrar os períodos para os coeficientes calculados em fevereiro de 2000, sendo esse mês pertencente ao período chuvoso. Os picos no gráfico se localizam em  $n=1, 2, 4$  e  $5$  para o coeficiente  $a_n$  (Figura 3.a) o que denota períodos de 24 h, 12 h, 6 h e 4,8 h. Já na Figura 3.b, os picos se localizam em  $n= 3, 4$  e  $5$ , indicando período de 8 h, 6 h e 4,8h.

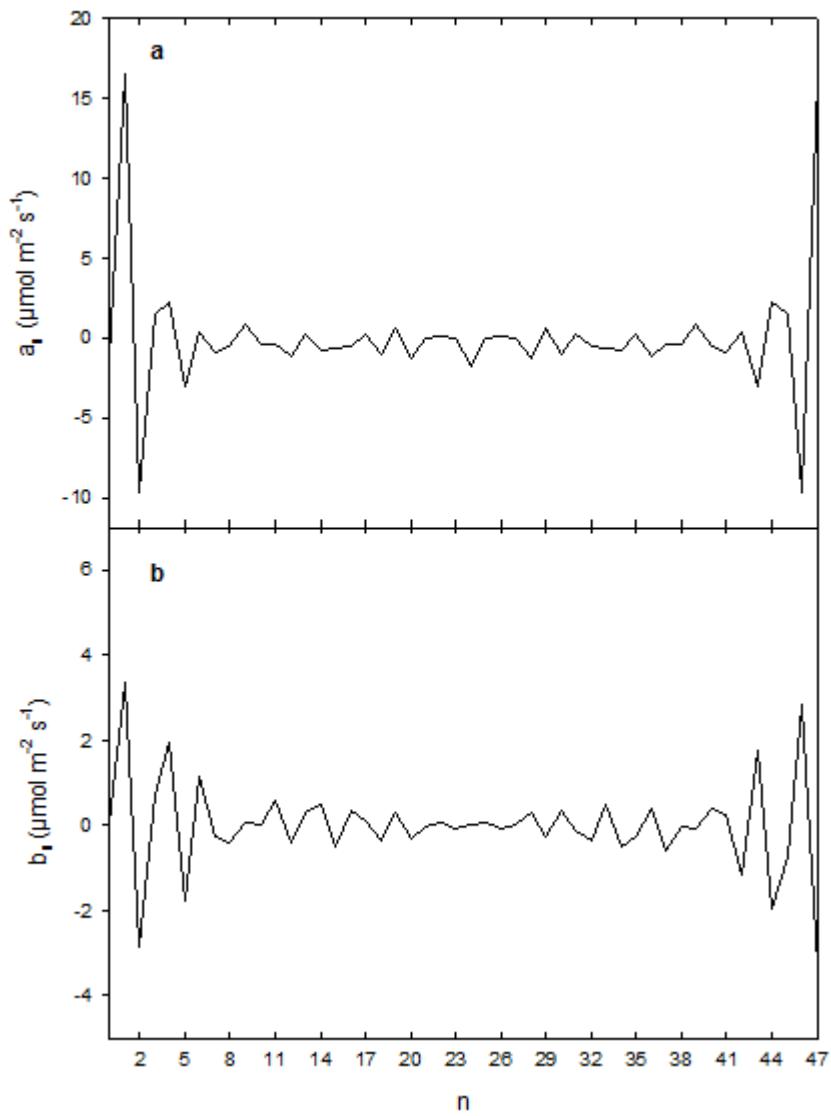


Figura 3. Valores de  $a_n$  em (a) e  $b_n$  em (b) para o fluxo de carbono em fevereiro de 2000.

A Figura 4 apresenta o gráfico onde podemos detectar os períodos para o mês de junho de 2007, sendo esse mês pertencente ao período seco. Os picos no gráfico

se localizam em  $n= 1, 2, 3$  e  $4$ , indicando período de 24h, 12h, 8h, 6h para o coeficiente  $a_n$  (Figura 4.a), enquanto que na Figura 4.b, os picos se localizam em  $n= 1, 2, 4$  e  $5$  indicando períodos de 24h, 12 h, 6h, 4,8h.

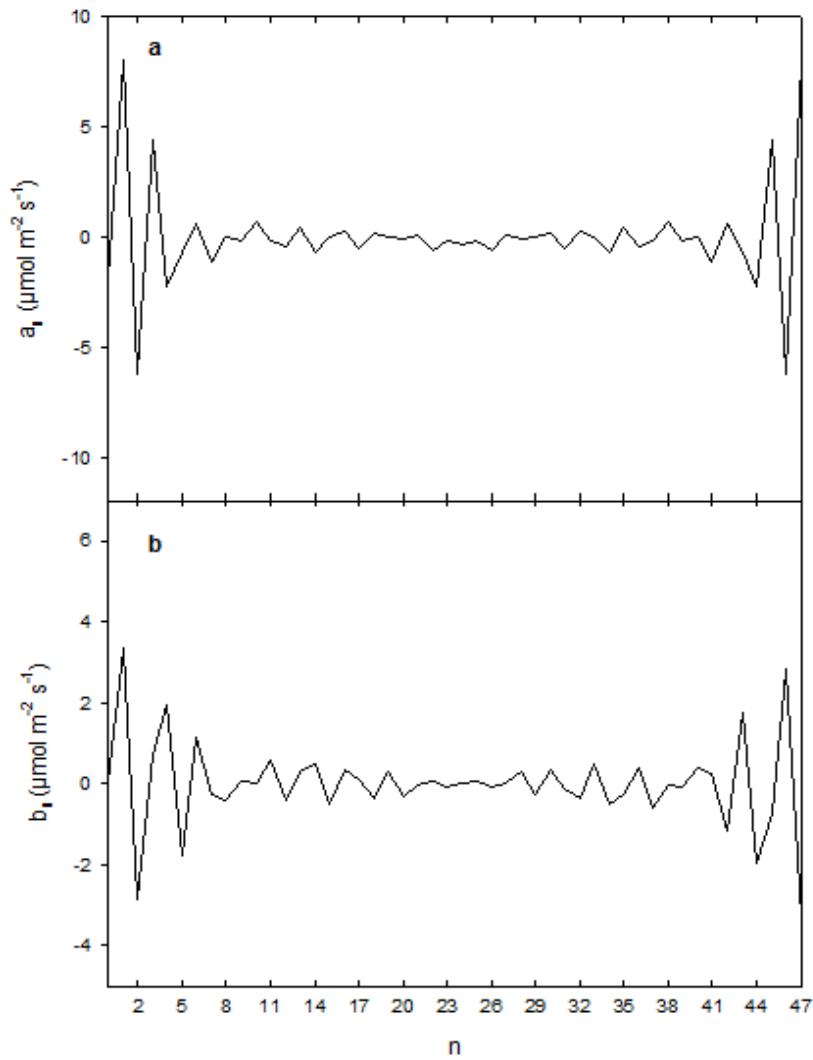


Figura 4. Valores de  $a_n$  em (a) e  $b_n$  em (b) para o fluxo de carbono em junho de 2007.

Os valores mensais, anuais e interanuais encontrados para os períodos dominantes durante os anos de estudo para o coeficiente  $a_n$  e  $b_n$  encontram-se na tabela 2 e 3. Os períodos dominantes para a variável  $F_c$  obtidos pelas análises são de 24 h, 12 h, 8 h, 6 h, 4,8 h, 4 h e 3,4 h para os dois coeficientes.

Para os períodos mensais ainda foram encontrados períodos menores (1,8 h, 1,7 h e 2,2 h ) que não foram associados a nenhum fenômeno natural, possivelmente podem estar ligados a ruídos no sinal de origem.

Para alguns meses não foi encontrado nenhum período dominante, pois os coeficientes indicavam freqüências em todo o espectro. A análise de Fourier através da determinação dos períodos principais (freqüências dominantes) é uma boa ferramenta para análise de séries temporais, desde que a série não seja contaminada por ruídos, pois o ruído faz com que a série apresente freqüências em todo o espectro.

MÊS/ ANO	PERÍODOS (h)	
	$A_n$	$B_n$
AGO/99	24; 12; 8; 4,8	4; 4,8
SET/99	24; 12	4
OUT/99	24; 12; 6; 1,8	2; 1,7
NOV/99	24; 12; 8	12; 8; 6; 4,8; 4
FEV/00	24; 12; 6; 4,8	8; 6; 4,8
JUL/00	24; 12; 8; 6; 3; 3,4	24; 12; 8; 6; 4,8; 3
DEZ/00	24; 12	24; 8; 6; 4
JAN/01	24; 12	24; 12
FEV/01	24; 12; 6	12; 8
MAR/01	24; 12	#
ABR/01	24; 12; 6; 4,8; 4	12; 8; 6; 4; 3; 4
MAI/01	24; 12; 4	12; 8; 6; 4,3; 4
JUN/01	24; 12; 4	24; 8; 6; 4
MAI/02	24; 12; 4,8; 3,4	24; 12; 8; 6; 4,8; 1,8
JUN/02	24; 12; 6; 4; 3	24; 12; 8; 6; 4,8; 3,4
JUL/02	24; 12; 4	12; 3
AGO/02	24; 12; 4	24; 12; 8
SET/02	12; 8; 3,4	24; 12; 8; 6; 4; 3
ABR/05	24; 12; 4,8; 3	24; 12; 6; 4,8
MAI/05	24; 12; 8; 4,8; 4	24; 12; 6; 4,8
JUL/05	24; 12; 8; 6	24; 12; 6; 4,8
AGO/05	24; 12; 8; 6	24; 3
SET/05	24; 12; 2,6	12; 6; 3
OUT/05	24; 12; 8; 4; 3	24; 12; 4,8; 2,2
NOV/05	#	#
DEZ/05	#	#
JAN/06	24; 12; 2,2	24; 8; 6; 4; 3,4; 3
FEV/06	#	#
MAR/06	24; 12; 6; 4	4,8; 3,4
ABR/06	24; 12; 8	24; 8
MAI/06	24; 12; 4,8	24; 12; 8; 6
AGO/06	24; 12; 4,8	24; 12; 3
JAN/07	#	#
FEV/07	24; 12; 3,4	#
MAR/07	24	#
ABR/07	#	#
MAI/07	24; 12; 3,4	24; 12; 4,8; 3,4
JUN/07	24; 12; 8; 6	24; 12; 6; 4,8

Tabela 2. Valores dos períodos mensais para o coeficiente  $a_n$  e  $b_n$  da variável  $F_c$  durante o período de 1999-2007.

# ausência de períodos dominantes

ANO	PERÍODO (h)	
	$A_N$	$B_N$
1999	24; 12; 8	6; 4,8
2000	12; 6; 4,8; 3,4	24; 8; 6; 4
2001	24; 12	#
2002	24; 12	12
2005	24; 12; 8; 3,4	24
2006	24; 12; 4,8; 4	24
2007	#	#
1999-2007	24; 12; 3,4	24; 12

Tabela 3. Valores dos períodos anuais e interanual para o coeficiente  $a_n$  e  $b_n$  da variável  $F_c$  durante o período de 1999-2007.

# ausência de períodos dominantes

Notadamente os ciclos encontrados para a variável em estudo sugerem que os mesmos correspondam ao ciclo diário e semi-diário da radiação solar (período de 24 h e 12 h), quanto ao período de 8 h e 6 h, Mariano (2008) afirma que o mesmo pode estar relacionado ao tempo em que efetivamente as folhas ficam submetidas à radiação solar direta, já que, enquanto o Sol está relativamente próximo do horizonte, o dossel como um todo pode projetar sombra sobre a maioria das folhas, ficando estas submetidas apenas à radiação solar difusa. Quanto aos períodos menores 4,8 h, 4 h, 3,4 h e 3,4 h encontrados, a hipótese proposta por Pinheiro e Paulo (2011) relacionada ao tempo de abertura e fechamento dos estômatos que na natureza correspondem a esses períodos menores encontrados parece ser a mais plausível.

Segundo Baldocchi *et al.* (2001) séries temporais de variáveis micrometeorológicas, como as que estão sendo estudadas neste trabalho, estão sujeitas a influências mútuas que se caracterizam por periodicidades próprias, assim sendo é de se esperar que apresentem um ciclo bem definido de 24 horas que corresponde a influência do ciclo de rotação da Terra.

Baldocchi *et al.* (2001) identificaram, tomando-se dados da floresta temperada da reserva americana de Oak Ridge, mesmos períodos dominantes intradiários para o fluxo de carbono. Para estudar um possível efeito de sazonalidade sobre os valores dos coeficientes observou-se que dependência teria os valores de  $a_n$  e  $b_n$  da variável com o mês do ano. Na figura 5 o eixo horizontal identifica os meses e no vertical os valores dos coeficientes, que foram distribuídos sem considerar o ano de cada dado. Foram verificados os valores dos coeficientes dos períodos principais (24 h, 12 h e 3,4 h para  $a_n$  e 24 e 12h para  $b_n$ ) encontrados da relação interanual do fluxo de carbono.

Na figura 5.a os valores dos coeficientes  $a_n$  para o período de 24 horas indicam existir alterações sazonais em seus valores, pois os mesmos são menores durante período seco o que não acontece para os períodos de 12h e 3,4h, assim esses coeficientes para o período de 24 h estariam supostamente sofrendo alterações sazonais em seus valores semelhantes a própria variação sazonal da variável . Os

valores dos coeficientes  $b_n$  (Figura 5.b) não mostram existir uma dependência sazonal significativa.

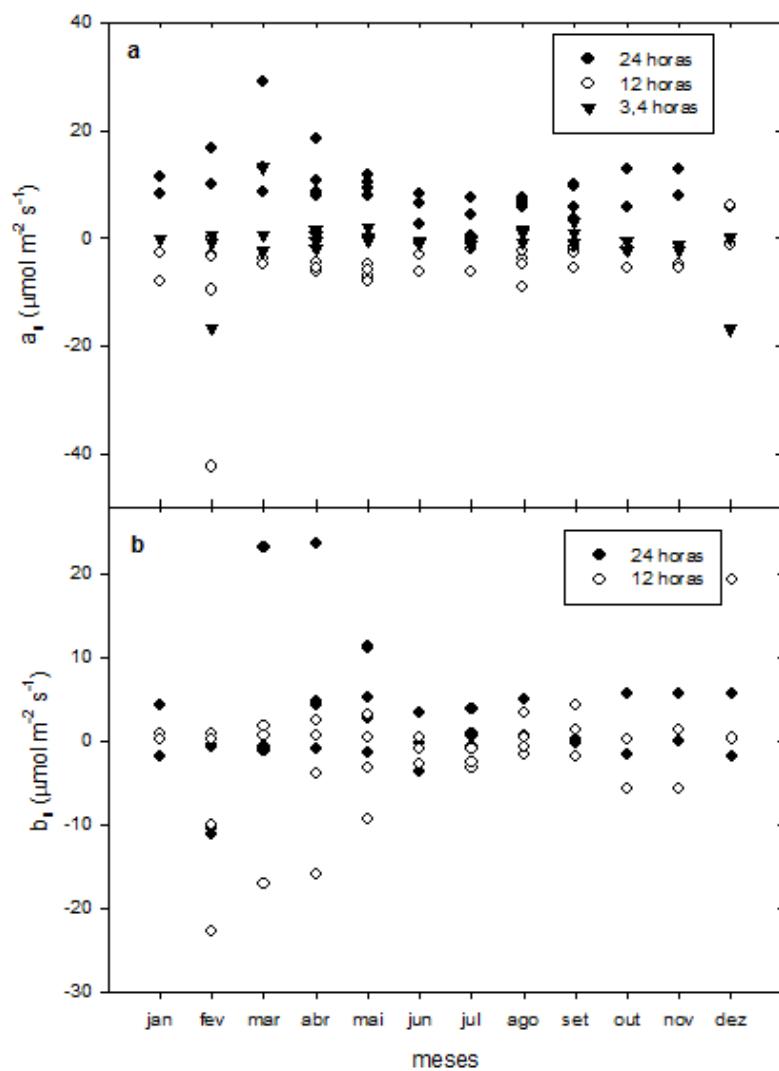


Figura 5. Variação sazonal de  $a_n$  em (a) e  $b_n$  em (b) para o fluxo de carbono no período de 1999-2007.

#### 4 | CONSIDERAÇÕES FINAIS

Com o estudo realizado utilizando a análise de Fourier foi possível verificar quais são os períodos dominantes para o fluxo de carbono dentro da dinâmica que regula esta variável na floresta de transição em Sinop-MT, estes correspondem aos períodos de 24 h, 12 h, 8 h, 6 h, 4,8 h, 4 h, 3,4 h e 3 h. A ferramenta se mostrou adequada para o estudo de séries temporais de fluxo de carbono.

Os resultados são condizentes com Mariano (2008) e Pinheiro e Paulo (2011), que estudando dados de Fluxo de Calor Latente, Fluxo de Calor Sensível e Temperatura na mesma floresta encontrou mesmos períodos dominantes, portanto pode-se dizer que possivelmente esses períodos dominantes não advêm de perturbações no sinal, mas da dinâmica do sistema. Para a modelagem da dinâmica de abertura e fechamento de estômatos das variáveis micrometeorológicas da floresta de Sinop sugere-se a

utilização desta variável.

## REFERÊNCIAS

- AGUIAR, R.G. 2005. *Fluxos de massa e energia em uma floresta tropical no sudoeste da Amazônia*, 2005. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Física Ambiental/Universidade Federal de Mato Grosso, Cuiabá, Mato Grosso. 59pp.
- BALDOCCHI, D. D; HICKS, B.B; MEYERS, T.P. 1988. **Measuring Biosphere-Atmosphere Exchanges of Biologically Related Gases with Micrometeorological Methods**. *Ecology*. 69(5): 1331-1340.
- BALDOCHI, D.D.; FALGE, E.; WILSON,K. 2001. **A spectral analysis of biosphere- atmosphere trace gas glux densities and meteorological variables across hour to multi-year time scale**. *Agricultural and Forest Meteorology*. 107(1): 1-27.
- CHEN, Q.; BALDOCCHI, D.; GONG, P.; DAWSON, T. 2008. **Modeling radiation and photosynithesis of a heterogeneus savanna woodland landscape with a hierarchy of model complexitis**. *Agricultural and Forest Meteorology*. 148: 1005-1020.
- FEARNSIDE, P. M.; BARBOSA, R. I. 2003. **Avoided deforestation in amazonian as a global warming mitigation measure: the case of Mato Grosso**. *World Resource Review*. 15: 352-361.
- KANTZ, H.; SCHREIBER, T. 2000. **Non Linear Time Series Analysis**. Cambridge. *University Press*. 365pp.
- LIU, Z. 2010. **Chaotic Time Series Analysis**. *Mathematical Problems in Engineering*. 1: 1-31.
- MALHI, Y., NOBRE, A.D., GRACE, J., KRUIJT, B., PEREIRA, M.G.P., CULF, A., SCOTT, S. 1998. **Carbon dioxide transfer over a Central Amazonian rain Forest**. *Journal of Geophysical Research – Atmospheres*. 103: 31593-31612.
- MARIANO, R.T.G. 2008. *Análise Espectral de séries temporais de variáveis microclimatológicas em uma área de ecótono entre os biomas Amazônia e Cerrado no norte de Mato Grosso*, Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Física Ambiental/Universidade Federal de Mato Grosso, Cuiabá, Mato Grosso. 83pp.
- MIRANDA, E.J.; VOURLITIS, J.L; FILHO, N.P.; PRIANTE, P.C.; CAMPELO JUNIOR, J.H.; SULI, G.S.; FRITZEN, C.L.; LOBO, F. de A.; SHIRAIWA, S. 2005. **Seasonal variation in the leaf gas exchange of tropical forest trees in the rain forest-savanna transition of the southern Amazon basin**. *Journal of Tropical Ecology*. 21(4): 451-460.
- NICOLIS, G. AND PRIGOGINE, I. 1989. **Exploring complexity**. New York. *W.H.Freeman and Company*. 313pp.
- NOBRE, C.A.; GASH, J. 1997. **Desmatamento muda o clima da Amazônia**. *Ciência Hoje*. 22(128): 33-41.
- PINHEIRO, M.R.; PAULO, S.R. 2011. **Utilização da análise de FOURIER no estudo de variáveis micrometeorológicas de uma floresta de transição do norte de Mato Grosso**. *Acta Amazônica*. 41(1): 39-46.
- PLATT, T.; DENMAM, K.L. 1975. **Spectral Analysis in Ecology**. *Annual Review of Ecology and Systematics*. 6: 189-210.
- VIANELLO, R.L.; ALVES, A.R. 1991. **Meteorologia básica e aplicações**. Viçosa. *UFV*. 448pp.

VOURLITIS, G.L.; PRIANTE FILHO, N.; HAYASHI, M.M.; NOGUEIRA, J.S.De; HOEGER, W.; RAITER, F.; CAMPELO Jr., J.H. 2002. **The role of seasonal variations in meteorology on the net CO<sub>2</sub> exchange of a brazilian transitional tropical forest.** *Water Resources Research*, 38(6) 30-1-30-11.

VOURLITIS, G. L.; PRIANTE FILHO, N.; HAYASHI, M. M. S.; NOGUEIRA, J. de S.; RAITER, F.; HOEGER, W.; CAMPELO JR, J. H. 2004. **Effects of meteorological variations of the CO<sub>2</sub> exchange of a Brazilian transitional tropical Forest.** *Ecological Applications*. 14: 89-100.

VOURLITIS, G.L.; NOGUEIRA, J.de S., PRIANTE FILHO, N.; HOEGER, W.; RAITER, F.; BIUDES, M.S.; ARRUDA, J.C.; CAPISTRANO, V.B.; de FARIA, J.L. B.; LOBO, F.de A. 2005. **The sensitivity of diel CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O vapor exchange of a tropical transitional forest to seasonal variation in meteorology and water availability.** *Earth Interactions*. 9 (27): 1-23.

# CAPÍTULO 15

## LEVANTAMENTO DAS ETNOVARIEDADES DE MANDIOCA (*Manihot esculenta Crantz*) NOS ECOSSISTEMAS DE TERRA FIRME NAS COMUNIDADES DO LAGO DO ANTÔNIO, PROJETO DE ASSENTAMENTO AGROEXTRATIVISTA SÃO JOAQUIM –HUMAITÁ/AM

**Erika Micheilla Brasil Paula**

Universidade Federal do Amazonas, Humaitá, AM

micheillabrasil@gmail.com

**Aurelio Diaz Herraiz**

Instituto Federal do Amazonas, campus Humaitá,

AM

aurelio.herraiz@ifam.edu.br

**Sonia Maria Bezerra Teixeira**

Instituto Federal do Amazonas, campus Humaitá,

AM

soninhabit@gmail.com

brava têm como principal finalidade a obtenção de farinha e apenas a variedade amarelinha também é utilizada na obtenção de tucupi.

**PALAVRAS-CHAVE:** Agrobiodiversidade, variedades, farinha.

### SURVEY OF LANDRACES OF CASSAVA

(*Manihot esculenta Crantz*) IN UPLAND ECOSYSTEMS IN THE ANTHONY LAKE COMMUNITIES, SETTLEMENT PROJECT AGROEXTRATIVISTA SAN JOAQUIN -HUMAITÁ / AM

**ABSTRACT:** Cassava (*Manihot esculenta Crantz*) presents great genetic diversity. The cultivars are differentiated in sweet (gentle) and bitter (angry) according to the hydrocyanic acid (HCN) contained in the roots. This study aimed to make a data collection of morphologically different landraces most used in the production of flour and derivatives by family farmers in upland ecosystem Settlement Project Agro-PAE São Joaquim, Humaitá/Am. For the identification of morphological characteristics, we used a questionnaire to producers of seven Anthony Lake communities. Through the analysis of the results was identified seven varieties of manioc among which highlights a called Raimundinha; and three varieties of soft cassava. All varieties of manioc have the sole purpose of obtaining flour and only hopscotch variety has a second

**RESUMO:** A mandioca (*Manihot esculenta Crantz*) apresenta grande diversidade genética. As cultivares são diferenciadas em doces (mansas) e amargas (bravas) em função do teor de ácido cianídrico (HCN) contido nas raízes. O presente trabalho objetivou levantar morfologicamente as diferentes etnovariedades utilizadas no âmbito da agricultura familiar no ecossistema de terra firme do Projeto de Assentamento Agroextrativista-PAE São Joaquim, Humaitá/Am. Para a identificação das características morfológicas, utilizou-se um questionário aplicado aos produtores de sete comunidades do Lago do Antônio. Através das análises dos resultados foram identificadas sete variedades de mandioca brava e três de mandioca mansa destacando-se a variedade Raimundinha. Todas as variedades de mandioca

purpose which is to obtain the tucupi  
**KEYWORDS:** Agrobiodiversity, varieties, flour

## 1 | INTRODUÇÃO

A mandioca (*Manihot esculenta* Crantz) apresenta grande diversidade genética, principalmente na América Latina e no Caribe (GUSMÃO & NETO, 2008), pertence à família Euphorbiacea, família característica por possuir substâncias importantes como o látex, uma secreção leitosa e desempenha papel fundamental na dieta de diversas comunidades brasileiras (ADAMS et al., 2008). Na Região Norte, além de ser a base da dieta fonte de soberania e segurança alimentar das populações tradicionais, é uma das espécies da base econômica da região, em particular o estado do Amazonas, onde a maioria de sua produção é realizada pela agricultura familiar rural e pequenos produtores (GUIMARÃES, 2013).

Planta oriunda da América do Sul, domesticada entre o 5.000-7.000 AC, estudos revelam que a região amazônica do Brasil foi centro de origem e de diversidade da cultura, motivo pelo qual existe grande variabilidade genética no Brasil resultado da facilidade de polinização cruzada da espécie (FARALDO et al., 2000; MONTEIRO, 2008; LIMA et al., 2012) e da seleção continua e constante da espécie aos diversos ambientes que o homem foi ocupando (ALLEM, 2002; EMBRAPA CERRADO, 2008; FUKUDA et al., 1996). Existe a necessidade de caracterizar e avaliar o germoplasma para melhoramento obtendo cultivares que potencializem tanto as características quantitativas como a produtividade e como as qualitativas como as características nutricionais e industriais (GUSMÃO e NETO. 2008).

As cultivares de mandioca são diferenciadas em amargas (bravas) e doces (mansas) de acordo com o teor de ácido cianídrico (HCN) contido nas raízes, estas ultimas, também conhecidas como aipim e/ou macaxeira são consumidas *in natura* para alimentação humana ou animal (LIMA, et, al. 1999), já as primeiras são destinadas para a indústria de fécula e derivados (FUKUDA et al., 1996).

A mandioca apresenta bom desenvolvimento e adaptação em diferentes regiões edafoclimáticas, resistência a pragas e doenças. A importância genética da mandioca para a agricultura está relacionada à presença de grande número de etnovariedades por roça, principalmente para características específicas não encontradas nas cultivares melhoradas (MONTEIRO, 2008; LIMA et al., 2012), características favoráveis para a conservação *in situ* e para estudos de diversidade e evolução da espécie (FARALDO et al., 2000; LIMA et al., 2012).

O presente trabalho objetivou levantar morfologicamente a variabilidade da espécie assim como a etnovariedade mais produzida pelos agricultores familiares no ecossistema de terra firme do Projeto de Assentamento Agroextrativista-PAE São Joaquim, Humaitá/Am.

## 2 | MATERIAL E MÉTODOS

O estudo realizou-se nas comunidades do Lago do Antônio (figura 1), município de Humaitá-AM.

Para a identificação, registro e catalogação das características morfológicas das variedades, utilizou-se um questionário fechado aplicado a produtores nas comunidades.

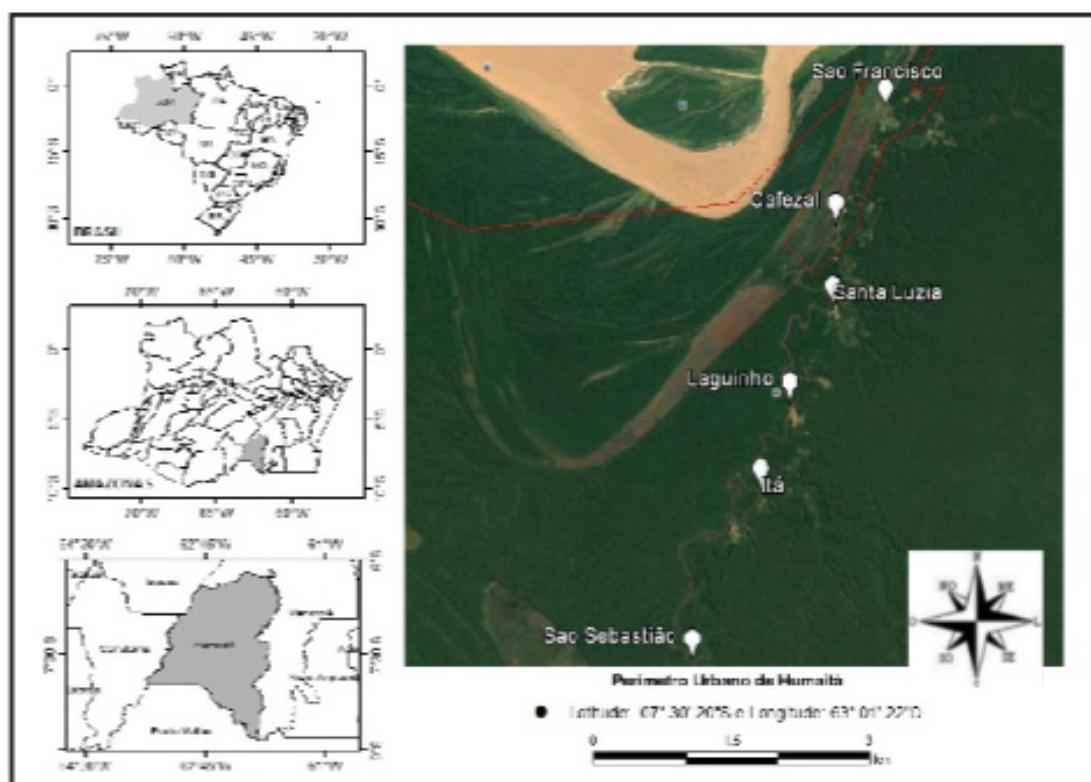


Figura 1: Localização geográfica das comunidades estudadas.

## 3 | RESULTADOS E DISCUSSÕES

Foram identificadas sete (7) variedades de mandioca brava e três (03) variedades de mandioca mansa (tabela 1 e 2). As variedades de mandioca brava têm como única finalidade a obtenção de farinha e apenas a variedade amarelinha é utilizada também na obtenção do tucupi.

Na figura 2 observa-se que a maioria dos produtores (37%) apontaram como predileta a variedade de mandioca brava Raimundinha (Rai), seguida da Uruapiara (Uru), da Zé Bravo (Zé) e da Pirarucu (Pir) as quais tem menor aceitação no mercado.

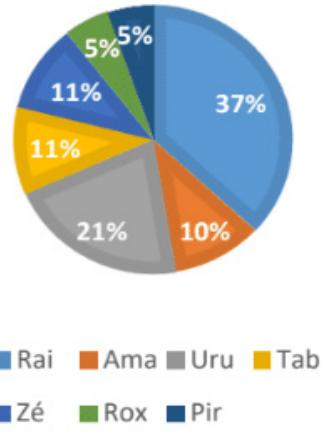


Figura 2. Porcentagem dos produtores que cultivam as etnovariedades.

A pesar de existir um número razoável de variedades (tabela 1), a *Raimundinha* possui maior aceitação entre os produtores e as comunidades (figura 2, tabelas 1 e 3), devido as características organolépticas e rendimento na produção da farinha. A *Uruapiara*, é utilizada por 4 produtores (tabela 1), aparecendo em três (03) comunidades destacando também por um rendimento aceitável na produção de farinha quando comparada com o resto das variedades (figura 3).





Figura 3. Variedades de mandiocas bravas: a) Uruapiara, b) Tabaco, c) Raimundinha, d) Zé Brabo, e) Amarelinha, f) Roxinha, g) Pirarucu.

Variedades	N produtores	Comunidades	Observações
Raimundinha	7	4	Maior volume de tubérculo, rusticidade e resistência frente ao ataque de pragas e doenças. A origem do nome está relacionada a uma agricultora.
Amarelinha	2	2	Apresenta coloração amarela intensa na massa, característica de preferência no mercado.
Uruapiara	4	3	A origem está relacionada com a região do Lago do Uruapiara.
Tabaco	2	2	Coloração marrom característica do tabaco seco. Origem local.
Zé Brabo	2	2	Origem local, foi nomeada por um agricultor chamado José.
Roxinha	1	1	Pouco cultivada, apresenta características roxeadas no córtex da raiz.
Pirarucu	1	1	Fornecida por agricultores de outras comunidades

Tabela 1. Caracterização das variedades de mandioca brava no Lago do Antônio, Humaitá-AM.

No referente as variedades de mandioca mansa (macaxeira) (tabela 2 e 3), a *Bolacha* é a mais aceita pelos produtores (03) por ter maior quantidade de fécula, o que facilita seu consumo e utilização para produção de subprodutos como goma.



Figura 4. Variedades mandioca mansa: a) Bolacha, b) Amarelinha, c) Lua.

Variedades	N de produtores	Comunidades				Observações						
Bolacha	3			2		A mais cultivada, coloração roxeada no córtex da raiz, polpa de coloração branca e textura suave.						
Lua	1			1		Origem local.						
Amarelinha	1			1		Coloração amarela na polpa da raiz.						

Tabela 2. Caracterização das variedades de macaxeira no Lago do Antônio, Humaitá-AM.

Var.	CER	CCR	CPR	FR	PPR	CR (cm)	CEC	CCC	CI (cm)	CP	FLC	NL	CF	CFA	FB
<b>Amarelinha</b>	Marrom escuro	Amarelo	Amarelo	Tortuosa	Séssil	38	Marrom claro	Verde claro	< 8	Verde claro	Elíptica lanceolada	6-7	Verde escuro	Verde claro	Farinha tucupi
<b>Roxinha</b>	Marrom escuro	Amarelo	Amarelo	Globulosa	Mista	18	Prateado	Verde claro	8-15	Verde claro	Oblongo lanceolada	5	Verde escuro	Verde escuro	Farinha
<b>Zé Brabo</b>	Marrom escuro	Branco ou creme	Creme	Fusiforme	Séssil	47	Prateado	Verde claro	8-15	Roxo	Elíptica lanceolada	7	Verde escuro	Verde roxeado	Farinha
<b>Raimundinha</b>	Marrom escuro	Branco ou creme	Branca	Globulosa	Séssil	22,5	Prateado	Verde claro	< 8	Verde	Oblongo lanceolada	5	Verde escuro	Verde roxeado	Farinha
<b>Tabaco</b>	Marrom escuro	Branco ou creme	Amarelo	Globulosa	Séssil	19	Prateado	Verde claro	< 8	Roxo	Oblongo lanceolada	5	Verde escuro	Roxado	Farinha
<b>Uruapiara</b>	Marrom escuro	Amarelo	Amarelo	Cônica	Mista	40	Verde escuro	Verde claro	< 8	Verde claro	Oblongo lanceolada	5	Verde escuro	Verde escuro	Farinha Tucupi
<b>Pirarucu</b>	Marrom escuro	Branco ou creme	Amarelo	Mista	Séssil	32	Marrom claro	Verde claro	< 8	Roxo	Oblongo lanceolada	7	Verde escuro	Verde roxeado	Farinha

Var.	CER	CCR	CPR	FR	PPR	CR (cm)	CEC	CCC	CI (cm)	CP	FLC	NL	CF	CFA	FB
<b>Bolacha</b>	Marrom escuro	Rosado	Branca	Globulosa	Mista	22,5	Prateado	Verde escuro	< 8	Roxo	Elíptica lanceolada	5	Verde escuro	Verde escuro	Bolo
<b>Lua</b>	Marrom escuro	Rosado	Branca	Cônica	Mista	23	Prateado	Verde claro	8-15	Verde claro	Oblongo lanceolada	7	Verde escuro	Verde roxeado	Bolo
<b>Amarelinha</b>	Marrom escuro	Branco ou creme	Creme	Cônica	Mista	27	Marrom claro	Verde claro	< 8	Verde claro	Oblongo lanceolada	7	Verde escuro	Verde escuro	Bolo

**Tabela 3:** Cor da externa da raiz (CER), Cor do córtex da raiz (CCR), Cor polpa da raiz (CPR), Formato das raízes (FR), Presença de pedúnculo nas raízes (PPR), Comprimento da raiz (CR), Cor externa do caule (CEC), Cor do córtex do caule (CCC), Comprimento inserção (CI), Cor do pecíolo (CP), Forma do lóbulo central (FLC), Número de lóbulos (NL), Cor da folha (CFA), Cor da folha apical (CFA), Finalidade do beneficiamento (F).

## 4 | CONCLUSÕES

Existe grande agrodiversidade da mandioca (*Manihot esculenta* Crantz) na região do sul do Amazonas surgindo espontaneamente variedades novas as quais são selecionadas pelos produtores em função das necessidades e da demanda do mercado.

São necessárias mais análises que avaliem a produtividade e rendimento das diferentes variedades assim como o monitoramento delas frente ao ataque de pragas e doenças.

A variabilidade em mandioca brava continua sendo maior que a mansa, delas, a variedade *Raimudinha*, de origem local, é a mais utilizada tanto pelo número de produtores como de comunidades.

## REFERÊNCIAS

- ADAMS, C.; MURRIETA, R.; SIQUEIRA, A.; NEVES, W.; SANCHES, R. O pão da terra: da invisibilidade da mandioca na Amazônia. In: ADAMS, C.; MURRIETA, R.; NEVES, W. (Eds.). Sociedades caboclas amazônicas: modernidade e invisibilidade. São Paulo: Annablume, 2008. p. 295-321.
- ALLEN, A. C. Cassava: biology, production and utilization. In: HILLOCKS, R.J.; THRESH, J.M.; BELLOTII, A.C. (Ed.). The origins and taxonomy of cassava. University of Greenwich, UK: Natural Resources Institute, 2002. p.1-16.
- EMBRAPA CERRADO, 2007. Descritores morfológicos na caracterização do banco regional de germoplasma de mandioca (*Manihot esculenta* CRANTZ) do cerrado. IX Simpósio Nacional Do Cerrado, 2008.
- GUIMARÃES, D. G. Avaliação de genótipos de mandioca em Cândido Sales – BA. Vitória da Conquista - BA: UESB, 2013. 101 f. (Dissertação – Mestrado em Agronomia, Área de Concentração em Fitotecnia), 2013.
- FARALDO M. I. F.; DA SILVA R. M.; ANDO A.; MARTINS P. S. Variabilidade genética de etnovariedades de mandioca em regiões geográficas do Brasil. *Scientia Agricola*, v.57, n.3, p.499-505, jul./set. 2000.
- FUKUDA, W. M. G. Banco de germoplasma de mandioca: manejo, conservação e caracterização. Cruz das Almas: EMBRAPA – CNPMF, 1996. 103p.
- GUSMÃO, L. L.; NETO, M. A. Caracterização morfológica e agronômica de acessos de mandioca nas condições edafoclimáticas de São Luís-MA. *Revista da FZVA. Uruguaiana*, V.15, N.2, P.28-34. 2008.
- LIMA, E. P. A. Caracterização físico-química mansa-macaxeira (*Manihot esculenta* Crantz) para processamento tipo conserva. Agropecuária Técnica, Areia, vol. 20, n2, 1999.
- LIMA, P. G. C.; OLIVEIRA, R.; COELHO-FERREIRA, M. R.; PEREIRA, J. L. G. 2012 Agrobiodiversidade e etnoconhecimento na Gleba Nova Olinda I, Pará: interações sociais e compartilhamento de germoplasma da mandioca (*Manihot esculenta* Crantz, Euphorbiaceae). *Boletim do Museu Paraense Emílio Goeldi. Ciências Humanas*, v. 8, n. 2, p. 419-433, maio-ago. 2012.
- MONTEIRO S., M. V. B. M., 2008. Diversidade genética de etnovariedade de mandioca (*Manihot esculenta* Crantz) em áreas de Cerrado no Estado do Mato Grosso do Sul e de variedades comerciais por meio de marcadores microssatélites. Dissertação – Mestrado em Ecologia Aplicada, USP, Piracicaba, 88 p, 2008.

## MONITORAMENTO DA CONCENTRAÇÃO DE DIÓXIDO DE NITROGÊNIO NA ATMOSFERA POR AMOSTRAGEM PASSIVA COMO PARTE DA GESTÃO AMBIENTAL EM INSTITUIÇÃO DE ENSINO SUPERIOR

**Karina Stella da Silva Ferreira dos Santos**

Centro Universitário Hermínio Ometto – FHO

Araras – São Paulo

**Aurora Mariana Garcia de Franca Souza**

Centro Universitário Hermínio Ometto – FHO

Araras – São Paulo

estes, períodos letivos e não-letivos. A média das concentrações de NO<sub>2</sub> obtidas foram de 14,2  $\mu\text{gm}^{-3}$  (período não letivo) e 19,42  $\mu\text{gm}^{-3}$  (período letivo), tais valores permitiram afirmar que o ar atmosférico do local amostrado atende ao previsto pela legislação ambiental vigente.

**PALAVRAS-CHAVE:** Poluentes atmosféricos, Lei de Fick, emissões veiculares.

**ABSTRACT:** Monitoring the concentration of air pollutants is increasingly necessary because they are harmful to human health, the environment and animals. For this purpose, passive samplers have great advantages for easy construction, transportation and handling, as well as being small and not requiring electrical equipment or batteries, pumps, calibrators or skilled labor, have been gaining prominence. The objective of the present work was to make a passive sampler and to determine the concentrations of NO<sup>2</sup> in a point of the FHO campus where there is a great flow of vehicles. The university is located in the city of Araras / SP. The samplers were made with recyclable or reusable plastic material and for the calculation of the NO<sup>2</sup> concentration the Fick equation was used. Sampling took place at the entrance of the campus, in February and March of 2018, in periods of 3 and 5 days, these being periods of study and non-teaching. The mean NO<sup>2</sup> concentrations obtained were 14.2  $\mu\text{gm}^{-3}$  (non-school period) and 19.42  $\mu\text{gm}^{-3}$

**RESUMO:** O monitoramento da concentração de poluentes atmosféricos torna-se cada vez mais necessária por serem esses prejudiciais à saúde humana, ao meio ambiente e aos animais. Para esse fim, os amostradores passivos, possuem grandes vantagens pela fácil construção, transporte e manuseio, além de serem pequenos e não exigirem equipamentos elétricos ou baterias, bombas, calibradores ou mão de obra especializada, assim, vêm ganhando destaque. O objetivo do presente trabalho foi confeccionar um amostrador passivo e determinar as concentrações de NO<sub>2</sub> em um ponto do campus da FHO onde tem-se grande fluxo de veículos. A universidade está localizada na cidade de Araras/SP. Os amostradores foram confeccionados com material plástico passível de reciclagem ou reuso e para o cálculo da concentração de NO<sub>2</sub> utilizou-se a equação de Fick. As amostragens ocorreram na entrada do campus, nos meses de fevereiro e março de 2018, em períodos de 3 e 5 dias, sendo

(school term), which allowed us to state that the atmospheric air of the sampled area meets the requirements of the current environmental legislation .

**KEYWORDS:** Atmospheric pollutants, Fick's Law, vehicular emissions.

## 1 | INTRODUÇÃO

A poluição atmosférica é um problema ambiental que se iniciou na descoberta do fogo. Nessa época, as cavernas eram iluminadas por fogueiras e tal atividade contribuía para a produção de fumaça que é uma mistura de material particulado e gases.

Ao longo dos anos, a emissão de poluentes atmosféricos foi se intensificando, principalmente, devido ao tráfego de veículos e ao crescente processo de industrialização. Nas grandes cidades, os automóveis se destacam como a principal fonte de emissão desses poluentes, enquanto que, as indústrias afetam regiões mais específicas (CETESB, 2016).

A Resolução CONAMA nº 03 (BRASIL, 1990), define que poluentes atmosféricos são matérias ou energia que estão presentes no ar em altos níveis de concentração, num certo período de tempo, e que podem torná-lo prejudiciais aos seres vivos à biota ou afetar as atividades normais do homem. A resolução elenca alguns poluentes considerados críticos e entre esses encontra-se o dióxido de nitrogênio ( $\text{NO}_2$ ).

Na atmosfera são encontradas várias combinações de óxidos de nitrogênio, são eles:  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NO}_3$ ,  $\text{N}_2\text{O}_3$ ,  $\text{N}_2\text{O}_4$  e  $\text{N}_2\text{O}_5$  (ROCHA, 2004), sendo que as duas principais espécies são  $\text{NO}_2$  e  $\text{NO}$ , representados genericamente pelo termo  $\text{NO}_x$ . A conversão de  $\text{NO}$  em  $\text{NO}_2$  se dá nas zonas em que existe excesso de ar na câmara de combustão. Esse fato leva a uma maior estabilidade do  $\text{NO}_2$  a baixas temperaturas, quando comparado com o  $\text{NO}$ . Assim sendo, o  $\text{NO}$ , após ser lançado na atmosfera, rapidamente se transforma em  $\text{NO}_2$ . Por esse fato, as taxas de emissão mássica de  $\text{NO}_x$  são sempre calculadas, considerando os dois componentes ( $\text{NO}$  e  $\text{NO}_2$ ), como exclusivamente  $\text{NO}_2$  (CARVALHO JÚNIOR, LAVACA, 2003).

A presença de  $\text{NO}_2$  em altas concentrações na atmosfera é devido particularmente às atividades antropogênicas como ao tráfego de veículos automotores, processos de queima de combustíveis em fornos e caldeiras industriais e indústrias de fertilizantes (SILVA, 2013). Outras fontes não antropogênicas do gás são a ação de microrganismos sobre os fertilizantes de nitrogênio, a queima de biomassa, descargas elétricas atmosféricas e em menor parcela a oxidação de  $\text{NH}_3$  atmosférico (MANAHAN, STANLEY E. 2013).

A exposição em longo período de tempo a este gás é prejudicial à saúde humana, aos animais e plantas. O  $\text{NO}_2$  também contribui com a formação da chuva ácida ao reagir com radicais livres presentes na atmosfera e é um dos precursores do *smog* fotoquímico (CARVALHO JÚNIOR, 2003). Quimicamente, o  $\text{NO}_2$  é uma espécie muito reativa que ao absorver raios ultravioletas, sofre fotodissociação (MANAHAN, STANLEY

E., 2013), atuando como um fotocatalisador do ozônio ( $O_3$ ) troposférico. Esse último é o responsável pelo *smog* fotoquímico, o que pode levar a episódios críticos de poluição atmosférica (GARCIA et al., 2013). As condições que favorecem o *smog* fotoquímico estão relacionadas às altas temperaturas e à presença de luminosidade solar, além da existência de baixa dispersão dos poluentes através do vento (BAIRD, 2002).

Os poluentes atmosféricos podem ser monitorados através de amostradores passivos e ativos. De acordo com Bucco (2010), os amostradores ativos funcionam a partir de baterias, energia elétrica, bombas, calibradores, o que exige conhecimentos mais específicos para a sua aplicação. Os amostradores passivos, por sua vez, têm a vantagem de serem pequenos, de fácil transporte e manuseio, além de não exigirem equipamentos elétricos ou baterias, bombas e calibradores para sua utilização. Na amostragem passiva, a coleta do gás de interesse é governada por processos físicos como a difusão e permeação molecular. Segundo Melchert & Cardoso (2006), a difusão de um gás A, dentro de um cilindro contendo um gás estagnado B, é governada pela primeira Lei de Fick. Essa lei permite encontrar a concentração média de  $NO_2$  amostrado num determinado tempo.

Segundo Silva e Pimentel (2017), é complexo o problema da degradação da qualidade do ar e, certamente, necessita de uma abordagem multidisciplinar, estando ainda distante de sua resolução. No entanto, para enfrentar o problema, destaca-se a necessidade de um conjunto de abordagens complementares como o monitoramento e modelagem computacional da atmosfera e da qualidade do ar. O monitoramento da qualidade do ar irá contribuir para uma melhor definição da localização dos pontos para esse monitoramento, além de também contribuir para o diagnóstico/prognóstico dos fenômenos relacionados à poluição do ar e estender a fronteira do conhecimento que auxiliem na modelagem da qualidade do ar.

## 2 | OBJETIVO

O objetivo deste trabalho foi avaliar a concentração do gás  $NO_2$  presente na atmosfera, no ponto de maior circulação de veículos do campus da FHO, nos períodos letivo e não letivo, para fornecer propostas a programas de gestão ambiental para a instituição de ensino.

## 3 | METODOLOGIA

Os amostradores passivos usados na pesquisa foram confeccionados seguindo procedimento proposto por Souza et al. (2017). Esses amostradores foram fixados no interior de um suporte de vasos ornamentais e posicionados no único ponto de entrada e de saída de veículos do campus da FHO. O suporte com os amostradores

foi fixado a cerca de 1,5m do solo. Os procedimentos para coleta e determinação do NO<sub>2</sub> atmosférico seguiram o proposto pelos mesmos autores, sendo as amostragens feitas em triplicata. A retirada dos amostradores para análise da concentração do gás deu-se após 3 dias e 5 dias de exposição, no período letivo e não letivo.

Adotou-se que a difusão de um gás A, dentro de um cilindro contendo um gás estagnado B, é governada pela primeira Lei de Fick, que permite encontrar a concentração média de NO<sub>2</sub> amostrado no tempo t, (MELCHERT & CARDOSO, 2006). A Equação 1 possibilita o cálculo da concentração do gás na atmosfera.

$$n_x = -D_x (C_{0,x} - C_x) \pi r^2 t / z \quad \text{equação (1)}$$

Para essa equação, o n<sub>x</sub> é a quantidade de NO<sub>2</sub> (mol) recolhida durante o tempo t de amostragem (segundos), πr<sup>2</sup> é a área transversal do tubo do amostrador (cm<sup>2</sup>), D<sub>x</sub> é o coeficiente de difusão molecular do NO<sub>2</sub> (cm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>), z é o comprimento do caminho de difusão do gás (cm), espaço compreendido entre a membrana porosa colocada no amostrador e a superfície absorvente, C<sub>0,x</sub> é a concentração de gás NO<sub>2</sub> na interface da superfície absorvente (mol cm<sup>-3</sup>) e C<sub>x</sub> é a concentração de gás no ambiente (mol cm<sup>-3</sup>).

## 4 | RESULTADOS

Os amostradores passivos previamente confeccionados foram posicionados no campus da FHO que está localizado na cidade de Araras-SP e fica a 174 km da capital do estado, latitude 22°21'25" sul e a longitude 47°23'03" oeste. A Figura 1 insere as fotos desses amostradores, bem como, da sua fixação ao suporte e posicionamento. Para os cálculos das concentrações de NO<sub>2</sub> atmosférico foi confeccionada uma curva analítica que correlacionou concentrações conhecidas de soluções de nitrito com medidas de absorbância em 540nm. Os pontos da curva foram obtidos a partir de leituras em triplicata. A curva analítica e sua equação são apresentadas na Figura 2.

Para cada amostragem foram obtidas três medidas de absorbância e mais um valor de absorbância referente ao branco de campo. Do valor médio das três absorbâncias, referentes às amostragens NO<sub>2</sub>, foi descontada a absorbância do branco de campo e com o valor final obtido foi calculada a concentração de NO<sub>2</sub> para aquele período de amostragem. Para o cálculo da concentração de NO<sub>2</sub> foi utilizada a Equação 1, que fornece a concentração média do gás referente ao tempo de amostragem e à quantidade de gás coletada no período (n<sub>x</sub>). Considerou C<sub>0,x</sub> igual a zero, pois segundo Souza et al. (2017), em uma superfície absorvente ideal todo o NO<sub>2</sub> é coletado e a sua concentração na interface da superfície absorvente é nula. O valor do coeficiente de difusão molecular foi obtido por Massman (1998) como igual a 0,1361 cm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>.

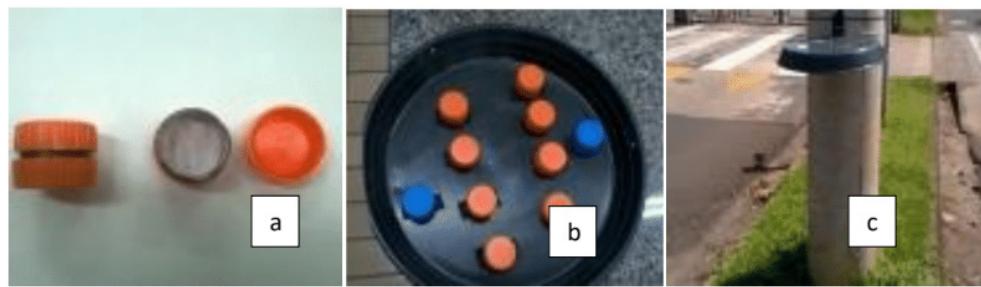


Figura 1: Amostrador passivo confeccionado para a pesquisa (a), distribuição dos amostradores no suporte de fixação (b) e posicionamento do conjunto no local de amostragem (c).

Fonte: Autora do Trabalho.

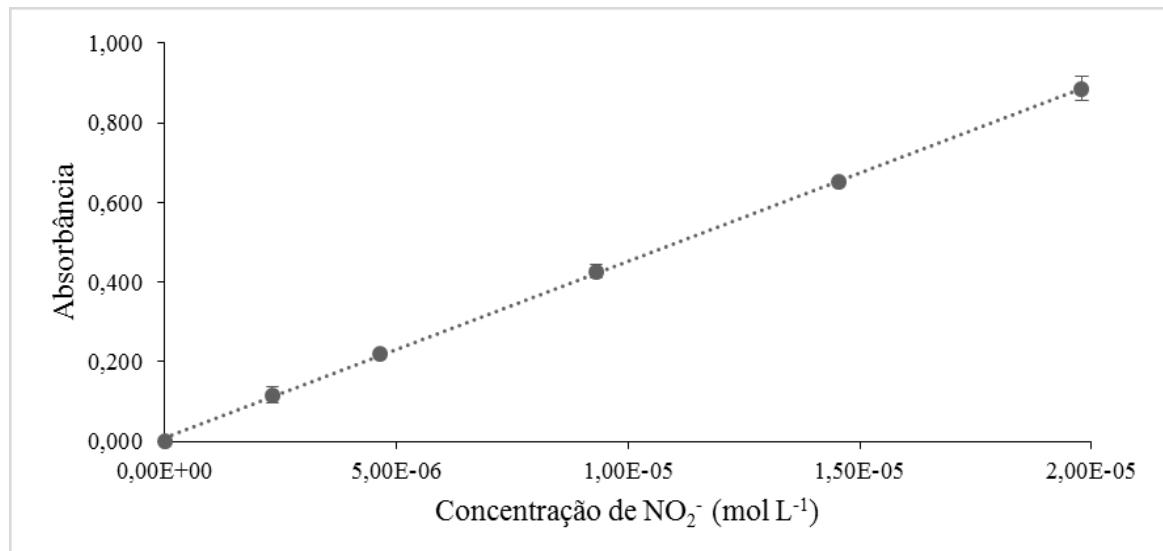


Figura 2: Curva analítica para determinação de  $\text{NO}_2$  e a equação que a expressa, onde  $[\text{NO}_2^-]$  é a concentração do nitrito em  $\text{mol L}^{-1}$  e  $\text{Abs}$  o valor de absorbância da solução.

Fonte: Autora do Trabalho.

Também usou-se a relação de 0,72 mol de nitrito para 1 mol de  $\text{NO}_2$  para se obter a concentração deste gás no ambiente ( $C$ ). Os resultados finais foram transformados para a unidade de  $\mu\text{g}$  de  $\text{NO}_2 \text{ m}^{-3}$ . Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 1.

CONCENTRAÇÃO DE $\text{NO}_2$ ( $\mu\text{g m}^{-3}$ )			
PERÍODO NÃO LETIVO		PERÍODO LETIVO	
Período de 05/02 a 08/02 de 2018	Período de 05/02 a 10/02 de 2018	Período de 26/02 a 01/03 de 2018	Período de 26/02 a 03/03 de 2018
14,3	14,09	20,01	18,82

Tabela 1. Concentração de  $\text{NO}_2$  atmosférico, no terceiro e quinto dias de exposição, em dois períodos de amostragem. Fonte: Autora do trabalho.

As amostragens de fevereiro de 2018 foram realizadas antes do início das aulas (período não letivo) e, portanto, com baixo fluxo de veículos, enquanto, as amostragens referentes ao final de fevereiro e começo de março foram realizadas após o início das aulas (período letivo), com intenso fluxo de veículos entrando e saindo do campus.

Considerando que a Resolução CONAMA 03 (Brasil, 1990) impõe o valor de 100  $\mu\text{g}$  de  $\text{NO}_2 \text{ m}^{-3}$  de ar como média aritmética anual máxima, é possível se afirmar que a concentração do gás, nas condições adotadas para o experimento, atende a exigência legal. No entanto, os resultados apresentados permitem afirmar também que houve um aumento de 37% na concentração do gás, entre os períodos não letivo (média de  $14,2\mu\text{gm}^{-3}$ ) e letivo (média de  $21,5\mu\text{gm}^{-3}$ ). A associação de concentrações mais significativas de  $\text{NO}_2$  na atmosfera com o fluxo de veículos já foi reportada por outros autores. Vieira (2012), ao monitorar  $\text{NO}_2$  na atmosfera do campus da Universidade de Passo Fundo, encontrou que a segunda maior concentração do gás, ficando abaixo somente daquela avaliada próximo ao gerador de energia, foi obtida no local de maior circulação de veículos. Macedo et al. (2015), ao analisarem a concentração de  $\text{NO}_2$  em áreas urbanas e semi urbanas de trechos da Bacia Hidrográfica do Rio dos Sinos, também atribuíram ao fluxo de veículos o fato da concentração desse gás ser menor na última área, que tem menor tráfego de automóveis. A CETESB (2017), em seu relatório da qualidade do ar para o estado de São Paulo, afirma que os automóveis são as principais fontes de poluição atmosférica e que esse problema vem se intensificando, principalmente, em grandes cidades. Por sua vez, Silva (2013) aponta os veículos como destaque no que se refere às fontes poluição atmosférica, pois estes são difíceis de controlar quando comparados às fontes de poluição industrial, devido ao seu grande número. A autora continua salientando que, além disso, os veículos emitem poluentes a uma altura que facilita a sua inalação direta pelos seres humanos.

Para o caso em estudo, cabe ressaltar que o local escolhido para amostragem do  $\text{NO}_2$  atmosférico é próximo à guarita onde ficam os guardas, além de ser o principal ponto de entrada e saída de alunos, funcionários e visitantes que acessam o campus. Dessa forma, esses sujeitos ficam expostos, por considerável período de tempo, às concentrações de  $\text{NO}_2$  oriundas das emissões veiculares.

## 5 | CONCLUSÃO

A pesquisa atendeu seu objetivo, visto que, o uso de um amostrador passivo construído pela própria autora, permitiu o monitoramento de  $\text{NO}_2$  no local de maior movimentação de veículos do campus da FHO. Os resultados encontrados mostram que as concentrações de  $\text{NO}_2$ , no local e condições de monitoramento, embora estejam abaixo da concentração do gás na atmosfera que é permitida pela legislação ambiental vigente, é 37% maior no período letivo, no qual a movimentação de veículos é mais intensa, quando comparada com o período não letivo.

Os resultados encontrados se prestam para subsidiar ações de gestão ambiental no campus, iniciando com a proposta de construção de pelo menos mais um local de entrada e saída de veículos. Isso permitirá que a concentração pontual de  $\text{NO}_2$  não tenha um aumento tão significativo no período de maior fluxo de veículos que coincide

também com a de alunos ao local.

Novas propostas poderão ser formuladas após a realização de outras avaliações da qualidade do ar no campus.

## REFERÊNCIAS

Brasil. Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). **Resolução nº 03, 28 de junho de 1990.** Dispõe sobre os padrões de qualidade do ar, previstos no PRONAR. *Diário Oficial da União*, Brasília, DF, 22 de agosto de 1990, p.15937-15939.

Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB). **Relatório de Qualidade do ar no Estado de São Paulo 2016**, São Paulo: CETESB, 2017. Disponível em: <http://cetesb.sp.gov.br/ar/publicacoes-relatorios/>. Acesso: 13 de junho de 2018.

Macedo, T. H., Osorio, D. M. M., Alves, D. D., Pedro, M. L., Backes, E. **Níveis de concentração de dióxido de nitrogênio ao longo do trecho médio da Bacia Hidrográfica do Rio dos Sinos**. Anais VI Congresso Brasileiro de Gestão Ambiental. Porto Alegre/RS: IBEAS, 2015. Disponível em: <http://www.ibeas.org.br/congresso/Trabalhos2015/IV-009.pdf>. Acesso: 13 de junho de 2018.

Massman, W. J. **A review of the molecular diffusivity or  $H_2O$ ,  $CO_2$ ,  $CH_4$ ,  $CO$ ,  $O_3$ ,  $SO_2$ ,  $NH_3$ ,  $N_2O$ ,  $NO$  and  $NO_2$  in air,  $O_2$  and  $N_2$  near STP**. *Atmospheric Environment*, v.32, n.6, p. 1111-1127. 1998.

Melchert, W. R., Cardoso, A. A. **Construção de amostrador passivo de baixo custo para determinação de dióxido de nitrogênio**. Quim. Nova, v. 29, n.2, p. 365-367. 2006.

Silva, A. P. F. **Medidas de dióxido de nitrogênio ( $NO_2$ ) na atmosfera de regiões das cidades de Curitiba e de araucária utilizando amostragem ativa**. 55p. 2013. Trabalho de conclusão de curso - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba/PR. Disponível em: [http://repositorio.roca.utfpr.edu.br/jspui/bitstream/1/1001/1/CT\\_COQUI\\_2012\\_2\\_04.pdf](http://repositorio.roca.utfpr.edu.br/jspui/bitstream/1/1001/1/CT_COQUI_2012_2_04.pdf). Acesso: 13 de junho de 2018.

Souza, P. A. F., Francisco, K. C. A., Cardoso, A. A. **Desenvolvimento de Amostrador Passivo Sensível para Monitoramento de Poluição Atmosférica por Dióxido de Nitrogênio**. Quím. Nova, v. 40, n. 10, p. 1233-1237. 2017.

Vieira, L. A. **Uso de amostradores passivos para o monitoramento do ar**. 61p. 2012. Trabalho de conclusão de curso - Universidade de Passo Fundo, Passo Fundo/RS. Disponível em: <http://usuarios.ufp.br/~engeamb/TCCs/2012-2/LET%CDCIA%20CANAL%20VIEIRA.pdf>. Acesso: 13 de junho de 2018.

Baird, C. **Química Ambiental**. 2 ed. Porto Alegre: Bookman, 2002.

Garcia, G., Cardoso, A. A., Santos, O. A. M. **Da Escassez ao Estresse do Planeta: um Século de Mudanças no Ciclo do Nitrogênio**. Quím. Nova, v. 36, n. 9, p. 1468-1476. 2013.

Carvalho Júnior, J. A. de, Lacava, P. T. **Emissões em processos de combustão**. São Paulo: UNESP, 2003. Disponível em <http://livros01.livrosgratis.com.br/up000012.pdf>. Acesso: 13 de junho de 2018.

Silva, M. S., Pimentel, L. C. G. **Desafios e estratégias de controle da qualidade do ar em regiões metropolitanas**. Diversidade e Gestão. Vol. Especial, nº 1(1), p. 107-126. 2017.

## NANOGERADORES TRIBOELÉTRICOS: NOVOS DISPOSITIVOS PARA ENERGY HARVESTING

### **Nilsa Toyoko Azana**

Centro de Tecnologia da Informação Renato  
Archer  
Campinas – SP

### **Pei Jen Shieh**

Centro de Tecnologia da Informação Renato  
Archer  
Campinas – SP

### **Talita Mazon**

Centro de Tecnologia da Informação Renato  
Archer  
Campinas – SP

### **Natanael Lopes Dias**

Centro de Tecnologia da Informação Renato  
Archer  
Campinas – SP

### **Antônio Carlos Camargo do Amaral**

Centro de Tecnologia da Informação Renato  
Archer  
Campinas – SP

escolha dos materiais dielétricos para a construção dos nanogeradores triboelétricos é de fundamental importância para potencializar o seu desempenho. Para atingir o objetivo proposto, um sistema de testes foi elaborado e construído visando analisar a resposta de dispositivos nanogeradores triboelétricos, fabricados com combinações de diferentes materiais dielétricos. As melhores respostas para densidade de potência gerada foram obtidas, quando as amostras foram estimuladas em frequências no intervalo entre 30 Hz a 60 Hz, sendo que a maioria das amostras apresentou melhor resposta na frequência de 40 Hz. Os resultados são muito promissores uma vez que existem diversos ambientes que apresentam vibrações mecânicas nessa faixa de frequência, o que possibilitaria alimentar sistemas de baixa potência, como sensores, com a extração da energia mecânica disponível no ambiente. Combinações interessantes de filmes finos comerciais para a construção de nanogeradores triboelétricos foram identificadas, sendo o dispositivo de melhor desempenho construído a partir de um filme fino de poliamida com fita de alumínio. Esse dispositivo, gerou uma densidade de potência em torno de  $3,5 \mu\text{W}/\text{cm}^2$  para uma carga de  $10 \text{ M}\Omega$ .

**PALAVRAS-CHAVE:** Energy harvesting, nanogeradores, série triboelétrica, materiais dielétricos.

**RESUMO:** Dispositivos nanogeradores triboelétricos quando submetidos a esforço mecânico, geram cargas de polaridades opostas nas suas superfícies criando um potencial elétrico entre eles, transduzindo energia mecânica em energia elétrica. Este trabalho tem como objetivo discutir a influência dos diferentes materiais na obtenção de dispositivos triboelétricos de melhor desempenho. A

**ABSTRACT:** Triboelectric nanogenerator devices when submitted to mechanical effort generate charges of opposite polarity on their surfaces creating an electric potential between them, transducing mechanical energy into electrical energy. The objective of this work is to discuss the influence of the different materials in obtaining better performance triboelectric devices. The choice of dielectric materials for the construction of triboelectric nanogenerators is of fundamental importance in order to enhance their performance. To achieve the proposed objective, a test system was developed and constructed to analyze the response of triboelectric nanogenerator devices, manufactured with combinations of different dielectric materials. The best responses for generated power density were obtained when the samples were stimulated at frequencies on the range of 30 Hz to 60 Hz, and the majority of samples presented better response at the 40 Hz frequency. The results are very promising since there are several environments that present mechanical vibrations in this frequency range, which would allow feeding low power systems, such as sensors, with the extraction of mechanical energy available in the environment. Interesting combinations of commercial thin films for the construction of triboelectric nanogenerators have been identified; the best performance device constructed was with a thin film of polyamide with aluminum tape. This device generated a power density around  $3.5 \mu\text{W} / \text{cm}^2$  for a load of  $10 \text{ M}\Omega$ .

**KEYWORDS:** Energy harvesting, nanogenerators, triboelectric series, dielectric materials.

## 1 | INTRODUÇÃO

Os avanços tecnológicos permitem ampliar a busca por fontes de energia renováveis, possibilitando a construção de dispositivos que geram energia com menor custo e baixo impacto ambiental.

Dispositivos nanogeradores triboelétricos podem ser construídos empilhando-se diferentes materiais que apresentam características triboelétricas distintas. Estes dispositivos, quando submetidos a uma força mecânica, geram cargas elétricas de polaridades opostas nas suas superfícies criando um potencial elétrico entre eles (FAN et al., 2012).

O desempenho destes dispositivos depende de vários fatores, tais como: o espaçamento entre as superfícies; a frequência das vibrações mecânicas a que são submetidos e principalmente a diferença entre as características triboelétricas dos materiais utilizados como dielétricos (COSTA et al., 2018). O modo como esses dispositivos são construídos e a forma como as cargas são geradas, se por contato e separação, por fricção ou por distorção, também influenciam fortemente no seu desempenho.

O objetivo do presente trabalho é apresentar um método de investigação para a construção de nanogeradores triboelétricos a partir da seleção de materiais disponíveis comercialmente, que viabilizem a transdução eficiente de energia mecânica do

ambiente em energia elétrica.

## 2 | METODOLOGIA

Inicialmente, as características triboelétricas dos materiais dielétricos disponíveis comercialmente foram pesquisadas, e os materiais mais promissores foram selecionados, segundo as suas características de capacidade de carga, baseado na classificação dentro da série triboelétrica (DIAZ; FELIX-NAVARRO, 2004).

Para avaliar o desempenho dos dispositivos, construídos de diferentes formas e com combinações diversas dos materiais triboelétricos pré-selecionados, um sistema de testes foi projetado e elaborado para permitir que os dispositivos fossem submetidos a vibrações mecânicas com frequências e intensidades variáveis.

## 3 | EXPERIMENTO

O sistema de testes, representado na Figura 1, é composto de amplificador e gerador de sinais (Power Amplifier TEN-A100 – DTC Dynatronic Corporation), shaker (TEN-V20 – DTC Dynatronic Corporation), osciloscópio (Tektronix TDS 2014B 100 MHz) e artefato mecânico para suportar o shaker e os dispositivos a serem testados.



Figura 1 Sistema de Testes

O artefato mecânico, Figura 2, foi concebido e construído especificamente com o objetivo de testar os dispositivos triboelétricos. O artefato possui base removível (destacado no retângulo vermelho) onde as amostras dos dispositivos a serem testados são acomodadas. Essa base tem encaixe mecânico do tipo “rabo de andorinha” e, após ser encaixada, deve-se rosquear o parafuso de fixação (destacado no círculo em azul) para cravar a base. A base está fixada no shaker que oscila verticalmente, a frequência e a intensidade dessa oscilação podem ser ajustadas no amplificador e

gerador de sinais, destacado no retângulo vermelho da Figura 1.

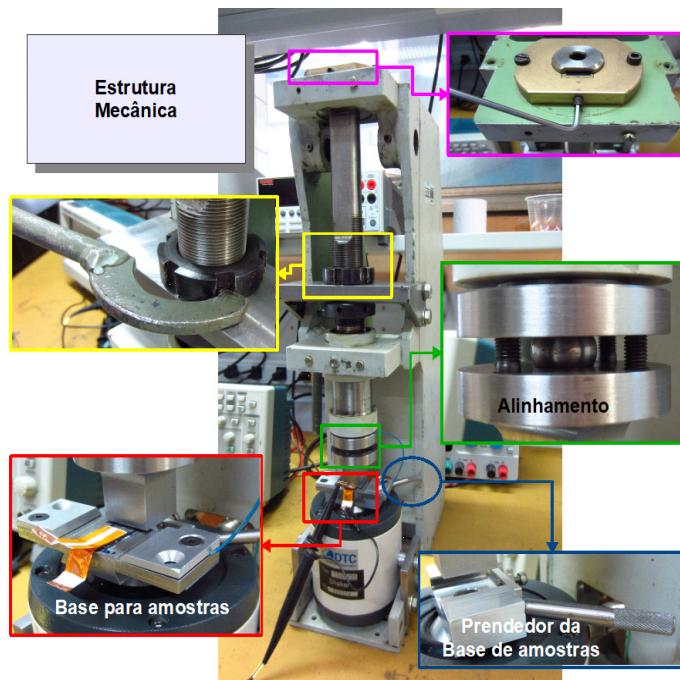


Figura 2 Artefato Mecânico

O artefato mecânico possui uma superfície alinhada paralelamente à base removível. Esse alinhamento é assegurado pelo mecanismo de alinhamento destacado no retângulo verde, e permite que a pressão sobre as amostras ocorra de modo uniforme em toda a superfície do dispositivo.

A oscilação do shaker provoca uma pressão na amostra ao encostar-se à superfície superior alinhada paralelamente à base. Essa superfície deve ter sua altura ajustada para exercer pressão no dispositivo a ser testado. O ajuste dessa altura é possibilitado liberando-se o pistão, destaque dos retângulos em amarelo e rosa.

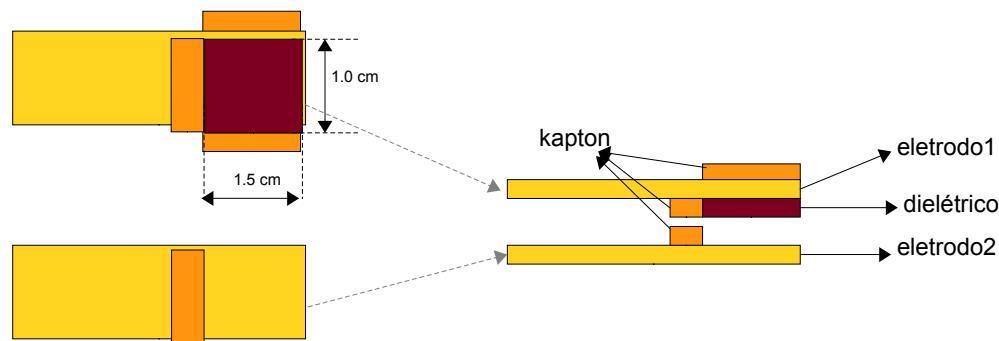


Figura 3 Padrão de Construção dos Dispositivos

A Figura 3 mostra o esquema de construção dos dispositivos triboelétricos. As amostras foram construídas com as seguintes características:

- Área de contato/separação de tamanho 1 cm X 1,5 cm;
- Eletrodos consistem de duas tiras de fita de cobre de 1 cm X 4 cm;

- Três tiras de kapton, duas de 1 cm x 0,5 cm para isolar os eletrodos e a terceira de 1,5 cm X 1,5 cm para unir os dois eletrodos; e,
- Dielétrico de tamanho 1,0 cm X 1,5 cm.

Material	Espessura (mm)	Resistência Elétrica ( $\Omega/\square$ )
Fita de Cobre	0.066	0.005
Fita de Alumínio	0.081	0.010

Tabela 1 Eletrodos

Na construção das amostras foram utilizados dois tipos de metal, o cobre e o alumínio, que atuaram tanto como eletrodo quanto como triboelétrico. As características físicas dos materiais estão apresentadas na Tabela 1.

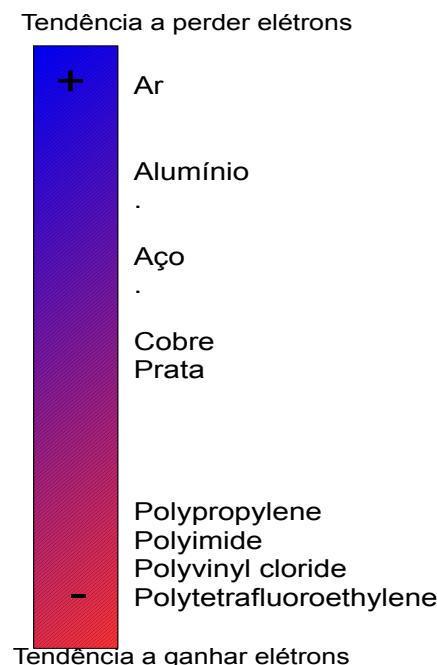


Figura 4 Série Triboelétrica

Os materiais dielétricos foram escolhidos de acordo com a sua posição na série triboelétrica. A Figura 4 mostra um resumo da série triboelétrica apresentada por DIAZ e FELIZ-NAVARRO (2004), classificando os materiais de acordo com a polaridade relativa de carga adquirida por contato/attrito, ou seja, os vários materiais são ordenados de acordo com a tendência de perder elétrons (carga positiva) ou ganhar elétrons (carga negativa).

A lista dos materiais dielétricos, utilizados para construir as amostras dos dispositivos triboelétricos, e escolhidos de acordo com a disponibilidade comercial como películas finas e sua acentuada característica de ganhar elétrons, em oposição aos metais Cu e Al que tendem a perder elétrons, encontra-se na Tabela 2.

Materiais		Espessura (mm)
PI 1	Polyimide	0.070
PI 2	Polyimide	0.046
PI 3	Polyimide	0.061
PP	Polypropylene	0.048
PTFE 1	Skived Polytetrafluoroethylene	0.090
PTFE 2	Extruded Polytetrafluoroethylene	0.090
PVC 1	Poly Vinyl Chloride	0.180
PVC 2	Poly Vinyl Chloride	0.178
PVF	Poly Vinyl Fluoride	0.086

Tabela 2 Materiais Dielétricos

Nos testes, o equipamento de medida (osciloscópio) atua como uma carga de  $10 \text{ M}\Omega$ , modelo descrito por SHIEH et al. (2014). As amostras foram submetidas a vibrações mecânicas entre 20 Hz e 120 Hz.

## 4 | RESULTADOS

A Figura 5 exibe a densidade de potência gerada pelas amostras construídas com os materiais dielétricos listados na Tabela 2 e o cobre como eletrodo.

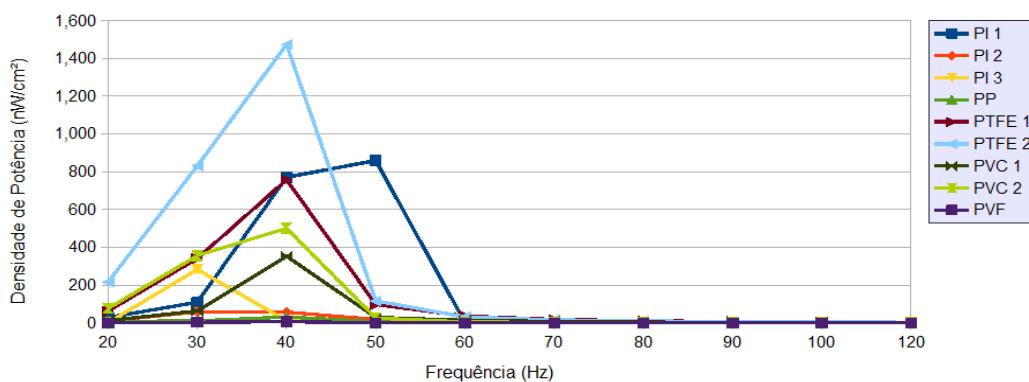


Figura 5 Eletrodo de Cobre

É possível observar a influência dos diferentes materiais na densidade de potência obtida. A melhor densidade de potência foi obtida para a amostra PTFE 2,  $1.600 \text{ nW}/\text{cm}^2$  para uma carga de  $10 \text{ M}\Omega$ . É importante ressaltar que com cargas maiores é

possível obter densidades de potência maiores.

A Figura 6 compila num gráfico a densidade de potência gerada por amostras construídas utilizando os materiais dielétricos listados na Tabela 2 e o alumínio como eletrodo 2, ou seja, o eletrodo que entra em contato com o dielétrico (ver Figura 3); o outro eletrodo, eletrodo 1, é de cobre. O uso de alumínio como eletrodo 2 triplica a magnitude da densidade de potência para a mesma carga.

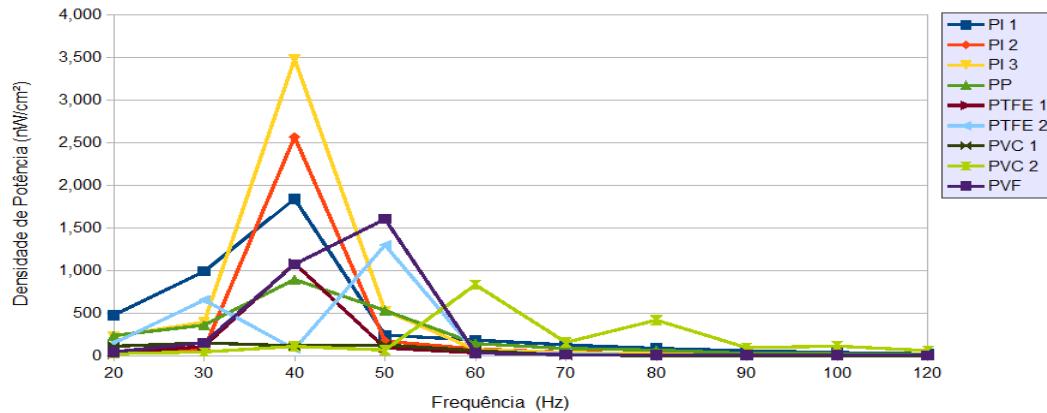


Figura 6 Eletrodo de Alumínio

Os gráficos também evidenciam que as amostras são sensíveis à frequência com que são estimuladas, respondendo com potências distintas às diferentes frequências.

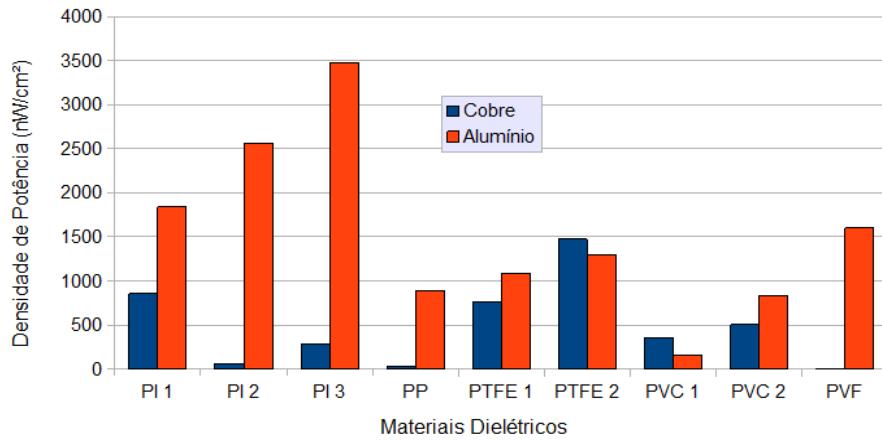


Figura 7 Densidade de Potência

No gráfico da Figura 7 estão apresentadas as melhores respostas em densidade de potência geradas pelas amostras dos dispositivos triboelétricos, consideradas neste estudo. É importante ressaltar novamente que a carga usada neste trabalho é de apenas  $10 \text{ M}\Omega$ . As amostras com eletrodo de alumínio apresentaram melhores resultados do que as amostras com o eletrodo de cobre. Os melhores desempenhos foram obtidos com a amostra construída com polyimide como dielétrico e eletrodo de alumínio, com densidade de potência da ordem de  $3,5 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ .

Cabe ressaltar que as películas de polyimide utilizadas para a construção das

amostras apresentam espessura menor que as películas de Polyvinyl Chloride e as películas de Polytetrafluoroethylene. A influência da espessura dos filmes orgânicos é um fator a ser investigado, uma vez que mesmo este material apresentando tendência a ganhar menos elétrons do que os outros dois materiais, segundo a série triboelétrica, os dispositivos com a película de polyimide apresentaram melhor desempenho (Figura 4).

## 5 | CONCLUSÃO

As melhores respostas foram obtidas quando os dispositivos foram estimulados em frequências de 30 Hz a 60 Hz, sendo que a maioria dos dispositivos testados responde melhor na frequência de 40 Hz. O melhor valor de densidade de potência encontrado está em torno de  $3,5 \mu\text{W}/\text{cm}^2$  para uma carga de  $10 \text{ M}\Omega$ . Os resultados são promissores, pois existem diversos ambientes que apresentam vibrações mecânicas nessa faixa de frequência e os dispositivos poderiam ser montados em série, aumentando a densidade de potência para alimentação de sistemas, por exemplo, sensores.

O eletrodo de alumínio apresentou melhor desempenho que o eletrodo de cobre conforme esperado, pois o Alumínio se encontra mais distante dos materiais dielétricos do que o cobre na série triboelétrica.

Uma combinação interessante de filmes finos comerciais para a construção de nanogeradores triboelétricos foi relatado neste trabalho: filme fino de polyimide com fita de alumínio.

A influência da carga, da espessura do dielétrico e da rugosidade da superfície de contato características dos dispositivos triboelétricos que precisam ser investigadas em trabalhos futuros. A rugosidade da superfície de contato determina a área efetiva de contato, e o aumento dessa superfície pode levar a um aumento de cargas, influenciando enormemente na quantidade de energia gerada. Ou seja, criando-se mecanismos para aumentar a superfície de contato efetiva, melhorará o desempenho dos dispositivos triboelétricos para Energy Harvesting.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq e ao Centro de Pesquisa para o Desenvolvimento de Materiais Funcionais - CMF/CEPID/ FAPESP (Processo: 2013/07296-2) pelo suporte financeiro.

## REFERÊNCIAS

COSTA, S. V.; AZANA, N. T.; SHIEH, P. J.; MAZON, T. M. **Synthesis of ZnO rod arrays on aluminum recyclable paper and effect of the rod size on power density of eco-friendly nanogenerators**, Ceramics International 44 (2018) 12174-12179, doi.: 10.1016/j.ceramint.2018.03.272

DIAZ, A. F.; FELIX-NAVARRO, R. M. **A semi-quantitative tribo-electric series for polymeric materials: the influence of chemical structure and properties**, Journal of Electrostatics 62 (2004) 277-290, doi:10.1016/j.elstat.2004.05.005

FAN, F. R. et al. **Flexible triboelectric generator**, Nano Energy (2012), doi:10.1016/j.nanoen.2012.01.004

SHIEH, P. J.; AZANA, N. T.; SANTOS, T. E. A.; MARTINS, A. V.; DIAS, N. L., XAVIER Jr., A.L. **Methodology for choosing Piezoelectric devices - Using piezoelectric energy harvesting to feed massive use of RFID tags**. IEEE Brasil RFID 2014 - DOI: 10.1109/BrasilRFID.2014.7128963

## NANOTUBOS DE TITANATO DE SÓDIO E NANOPARTÍCULAS DE DIÓXIDO DE TITÂNIO: SÍNTSE, CARACTERIZAÇÃO É APLICAÇÃO NA REMEDIAÇÃO DE EFLUENTES CONTENDO O CORANTE RODAMINA B

### Francisco Xavier Nobre

Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Amazonas – IFAM, Campus Coari – CCO, Coari - AM

Departamento de Química, Universidade Federal do Amazonas, Manaus – AM

### Rosane dos Santos Bindá

Departamento de Química, Universidade Federal do Amazonas, Manaus – AM

### Elton Ribeiro da Silva

Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Amazonas, Manaus - AM

### Rodrigo Muniz de Souza

Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Amazonas, Manaus - AM

### José Milton Elias de Matos

Departamento de Química, Universidade Federal do Piauí, Teresina – PI

### Lizandro Manzato

Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Amazonas – IFAM, Campus Manaus Distrito Industrial – CMDI, Manaus - AM

### Yurimiler Leyet Ruiz

Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Amazonas, Manaus - AM

### Walter Ricardo Brito

Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Amazonas, Manaus - AM

### Paulo Rogério da Costa Couceiro

Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Amazonas, Manaus - AM

**RESUMO:** Apresentamos neste estudo a obtenção de nanopartículas de  $TiO_2$  usando o método sol-gel a 65°C por 5 h, como também, nanoestruturas de titanato de sódio - NTTiNa ( $Na_2Ti_3O_7$ ) usando a mistura de fases de  $TiO_2$  em meio alcalino empregando a síntese hidrotérmica a 150 °C por 72 h. Os materiais foram caracterizados por difração de raio X (DRX) e refinamento Rietveld, confirmado a presença das fases anatase ( $\approx 30\%$ ) e bruquita ( $\approx 70\%$ ) para o  $TiO_2$ , como também, a estrutura tubular para os NTTiNa. Os modos vibracionais das fases anatase, bruquita e dos NTTiNa foram identificados nas espectroscopias de infravermelho e Raman, corroborando aos resultados apresentados por DRX. A caracterização óptica revelou o valor de  $E_{gap}$  igual a 2,95 eV e 3,09 eV referentes a mistura de fases das nanopartículas de  $TiO_2$  e NTTiNa, respectivamente. As imagens capturadas por microscopia eletrônica de varredura sob emissão de campo – MEV-FEG ( $TiO_2$ ) e microscopia eletrônica de transmissão – TEM (NTTiNa), tornou possível visualizar aglomerados de nanopartículas com dimensões menores que 100 nm para o  $TiO_2$  e nanotubos para os NTTiNa com comprimento e largura média de 100 nm e 5 nm, respectivamente. O estudo fotocatalítico realizado com os materiais obtidos revelou elevada estabilidade para as moléculas do corante Rodamina B - RhB, aos processos

fotoquímicos. Contudo, houve um expressivo acréscimo da taxa de degradação das moléculas do corante RhB, quando na presença dos catalisadores  $\text{TiO}_2$  e NTTiNa. Foi observado a total degradação das moléculas do corante RhB pelas nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ , resultando no tempo de meia vida ( $t_{1/2}$ ), constante de velocidade aparente ( $k_{app}$ ) e percentual de degradação de 22,5 min,  $30,8 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$  e 98,7%, respectivamente.

**PALAVRAS-CHAVE:** Polimorfos, morfologia e oxidação.

**ABSTRACT:** In this paper, we report the obtention of  $\text{TiO}_2$  nanoparticles using the sol-gel method at 65 °C for 5 h, as well as sodium titanate nanostructures - NTTiNa ( $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ ) using the mixture of  $\text{TiO}_2$  phases in alkaline medium using hydrothermal synthesis at 150 °C for 72 h. These materials were characterized by X-ray diffraction (XRD) and Rietveld refinement, confirming the presence of the anatase ( $\approx 30\%$ ) and bruquita ( $\approx 70\%$ ) phases for  $\text{TiO}_2$ . As well as the tubular structure for the NTTiNa. The vibrational modes of the anatase, bruquita and NTTiNa phases were identified in infrared and Raman spectroscopies, corroborating the results presented by XRD. The optical characterization revealed the  $E_{gap}$  value of 2.95 eV and 3.09 eV for  $\text{TiO}_2$  nanoparticles and NTTiNa, respectively. The images captured by field emission scanning electron microscopy (FE-SEM) and Transmission electronic microscopy TEM (NTTiNa), made it possible to visualize agglomerates of nanoparticles smaller than 100 nm for  $\text{TiO}_2$  and nanotubes for NTTiNa with an average length and width of 100 nm and 5 nm, respectively. The photocatalytic study performed out with the materials revealed high stability for the Rhodamine B - RhB dye molecules, to the photochemical processes. However, there was an expressive increase in the rate of degradation of the RhB dye molecules when in the presence of  $\text{TiO}_2$  and NTTiNa catalysts. The degradation rate of the RhB dye molecules by the  $\text{TiO}_2$  nanoparticles resulted in the half-life ( $t_{1/2}$ ), rate apparent constant ( $k_{app}$ ) and degradation percentage of 22.5 min,  $30.8 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$  and 98.7%, respectively.

**KEYWORDS:** Polymorphs, morphology, oxidative process.

## 1 | INTRODUÇÃO

A intensa atividade industrial e a frequente produção de resíduos de inúmeras fontes têm contribuído significativamente com o desequilíbrio ecológico, e assim, comprometido os recursos naturais, principalmente os mananciais e cursos hídricos de natureza superficial (SIEVERS *et al.*, 2018)these important ecological features are being altered, degraded and destroyed around the world. Despite a wealth of research on how animals respond to anthropogenic changes to natural wetlands and how they use created wetlands, we lack a broad synthesis of these data. While some altered wetlands may provide vital habitat, others could pose a considerable risk to wildlife. This risk will be heightened if such wetlands are ecological traps – preferred habitats that confer lower fitness than another available habitat. Wetlands functioning as ecological traps could decrease both local and regional population persistence, and

ultimately lead to extinctions. Most studies have examined how animals respond to changes in environmental conditions by measuring responses at the community and population levels, but studying ecological traps requires information on fitness and habitat preferences. Our current lack of knowledge of individual-level responses may therefore limit our capacity to manage wetland ecosystems effectively since ecological traps require different management practices to mitigate potential consequences. We conducted a global meta-analysis to characterise how animals respond to four key drivers of wetland alteration: agriculture, mining, restoration and urbanisation. Our overarching goal was to evaluate the ecological impacts of human alterations to wetland ecosystems, as well as identify current knowledge gaps that limit both the current understanding of these responses and effective wetland management. We extracted 1799 taxon-specific response ratios from 271 studies across 29 countries. Community-(e.g. richness.

A carga de poluentes orgânicos, destacando-se os agrotóxicos, corantes têxteis, fármacos, hormônios e óleos, tem comprometido a qualidade não somente dos reservatórios hídricos, como também, solo, flora e a biodiversidade (LI; ZHANG; WANG, 2018) published by EDP Sciences, 2018. Produced water (PW). Dentre estes, os corantes têxteis, compostos utilizados no tingimento de fibras, têm sido frequentemente correlacionados aos efeitos tóxicos, carcinogênicos e bioacumulativos em organismos aquáticos (VIKRANT *et al.*, 2018). Além disso, diminuem a transmitância da luz solar em meio aquoso o que dificulta a produção de fotossíntese, ocasionando a diminuição da taxa de oxigenação do meio (BHATT; RANI, 2013).

Neste contexto, diversas metodologias com princípios físicos, químicos ou combinados, surgiram desde o século passado, com o intuito de remediar os efluentes industriais. Destacam-se o uso da adsorção com carvão ativado (MD. MAHMUDUR RAHMAN & QUAZI HAMIDUL BARI, 2015), eletrocatalise (SALAZAR *et al.*, 2018) e biocatalise (GAO; YANG; WANG, 2018). Contudo, a produção de compostos secundários ou necessidade de diversas etapas ao longo do processo têm posto à prova a eficiência e custos relacionados a estas metodologias.

Paralelo ao desenvolvimento das técnicas abordadas, surgiu os processos oxidativos avançados (G. COVINICH *et al.*, 2014). Estes baseiam-se na geração de radicais hidroxilos ( $\text{HO}^{\cdot}$ ) provenientes da oxidação das moléculas de água ou decomposição do peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) em meio aquoso (HANAOR; SORRELL, 2011). Uma vez formado, os radicais hidroxilos possuem elevada instabilidade o que resulta no ataque às cadeias carbônicas dos compostos orgânicos, resultando em compostos incolores, de baixo peso molecular e em geral, não-tóxicos, processo também denominado mineralização (BOPPELLA; BASAK; MANORAMA, 2012; COSTA *et al.*, 2016; FERREIRA *et al.*, 2013).

O emprego de semicondutores inorgânicos nos processos oxidativos têm sido amplamente investigados pela comunidade científica. Principalmente na fotocatalise heterogênea, que emprega a radiação natural (sol) ou artificial (lâmpadas, LED's ou

lasers) na excitação/recombinação de elétrons nos semicondutores, possibilitando assim, a formação do par elétron/buraco (ELSAYED TALAT HELMY; AHMED EL NEMR; MAHMOUD MOUSA; ESAM ARAFA; SHADY ELDAFRAWY, 2018). Este fenômeno torna possível a geração de radicais hidroxilos em meio aquoso, devido a oxidação de moléculas de água adsorvidas na superfície dos catalisadores, ou seja, semicondutores (NOBRE *et al.*, 2018). Dentre os semicondutores existentes na atualidade, ganham destaque os polimorfos do dióxido de titânio – TiO<sub>2</sub> (BOPPELLA; BASAK; MANORAMA, 2012), óxido de zinco – ZnO (ARAÚJO JÚNIOR *et al.*, 2017), molibdato de prata (Ag<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>) (SOUSA *et al.*, 2018) e polimorfos do titanato de sódio (COSTA *et al.*, 2016), principalmente quando em escala nanométricas.

Em face ao exposto, o presente estudo buscou investigar as características estruturas, vibracionais, ópticas e morfologias de nanopartículas de TiO<sub>2</sub> e nanotubos de titanato de sódio (NTTiNa) obtido a partir da síntese hidrotérmica usando nanopartículas de TiO<sub>2</sub> em meio alcalino. Além disso, investigar as propriedades catalíticas destes, na fotodegradação das moléculas do corante Rodamina B em meio aquoso.

## 2 | MATERIAIS E MÉTODO

### 2.1 Síntese dos nanomateriais

#### 2.1.1 Síntese das nanopartículas de dióxido de titânio - TiO<sub>2</sub>

A síntese do TiO<sub>2</sub> foi realizanda seguindo os passos descrito por (NOBRE *et al.*, 2018). Inicialmente preparou-se uma solução na proporção 1/1 (V/V) de isopropóxido de titânio – C<sub>12</sub>H<sub>28</sub>O<sub>4</sub>Ti (Sigma-Aldrich, 99,9%), juntamente com álcool isopropílico – (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHOH (Sigma-Aldrich, > 99.7%) em um balão volumétrico com capacidade de 50 mL. A solução obtida foi gotejada lentamente em 100 mL de água destilada com pH = 3, calibrada com uma solução de ácido clorídrico – HCl (Synth, 37%) de concentração 1 mol L<sup>-1</sup>. O sistema foi mantido a temperatura de 65 °C por 5 h, obtendo uma suspensão de cor branca, ao qual foi filtrada, lavada diversas vezes com água destilada e seco em estufa por 24 h a 100 °C. Obtendo portanto, a mistura de fases de TiO<sub>2</sub>, com característica predominantemente amorfa.

#### 2.1.2 Síntese dos nanotubos de titanato de sódio - NTTiNa

O TiO<sub>2</sub> obtido no procedimento descrito anteriormente foi utilizando na obtenção os NTTiNa, modificando-se a metodologia descrita por (COSTA *et al.*, 2016). Nesta, 1,5 g de TiO<sub>2</sub> foram inseridos em um copo teflon (80 mL capacidade) juntamente com 50 mL de solução 10 molL<sup>-1</sup> de hidróxido de sódio – NaOH (Synth, P.A. 100%) permanecendo sob agitação por 30 min. O sistema foi inserido em um sistema autoclave e submetido a síntese hidrotermal a temperatura de 150 °C por 74 h. O material obtido foi lavado

diversas vezes com uma solução de HCl de concentração 1M até obter um pH  $\approx$  7. O precipitado de cor branca foi seco em estufa por 12 h a 100 °C.

## 2.2 Caracterização

O padrão de difração do TiO<sub>2</sub> e NTTiNa foram coletados usando um equipamento da marca Bruker, modelo D2Phaser, operando com um anodo de cobre como fonte de raio X (CuKa = 1.5604 Å) no intervalo 2θ entre 5 a 80°, usando velocidade de 2°min<sup>-1</sup>. Os espectros Raman foram obtidos operando um microscópio confocal Raman da marca Bruker, modelo SENTERRA, com linha de laser com comprimento de onda em 532 nm (verde), potência de 0,25 mW e resolução de 4 cm<sup>-1</sup>. O estudo óptico foi conduzido coletando espectros usando a espectroscopia UV-vis sob módulo de reflectância difusa, através de um equipamento da marca Shimadzu, modelo UV 1800, coletando as informações no intervalo de 200 a 900 nm, tendo o sulfato de bário – BaSO<sub>4</sub> como padrão de reflectância. A morfologia das nanopartículas de TiO<sub>2</sub> foi investigada usando um microscópio eletrônico da marca FEI COMPANY, modelo Quanta FEG 250, dispersando inicialmente as amostras em água destilada e depositando a suspensão sobre um substrato de cobre e submetendo-a a secagem por 6 h a 70 °C. Enquanto que a morfologia do NTTiNa foi investigada usando a microscopia eletrônica de transmissão, operando um equipamento da marca JEOL, modelo 1010, e realizando os mesmos procedimento de obtenção das matrizes usado para o TiO<sub>2</sub>.

## 2.3 Ensaios catalíticos

Os ensaios fotocatalíticos realizados com o TiO<sub>2</sub> e NTTiNa foram carreados na descoloração/degradação das moléculas do corante Rodamina B (RhB), sob radiação UV ( $\lambda = 253,7$  nm) ao longo de 120 min de exposição. Nesta, foi adicionado 10 mg do catalisador (TiO<sub>2</sub> ou NTTiNa) em 50 mL de solução do corante RhB a diferentes concentrações (10, 20 e 30 mgL<sup>-1</sup>) e submetido ao equilíbrio de adsorção por 10 min na ausência de radiação. Posteriormente, a suspensão foi adicionada a um sistema fotocatalítico ao qual é composto por 6 lâmpadas UV com potência individual de 15 W ( $6 \times 15 = 90$  W), monitorando o perfil gráfico do espectro do corante RhB, especificamente a absorbância no comprimento de onda 554 nm, característico deste. Alíquotas contendo 5 mL foram coletadas do meio reacional, centrifugadas por 10 min usando  $10 \times 10^3$  rpm e analisadas no intervalo de 200 a 900 por um espectrofotômetro da marca Thermo Scientific, modelo Genesys 10S.

## 3 | RESULTADOS E DISCUSSÕES

A caracterização estrutural por difração de raios X (DRX) e Refinamento estrutural para as nanopartículas de TiO<sub>2</sub> e NTTiNa está apresentado na Figura 1.

O perfil e a intensidade dos picos de difração para o  $\text{TiO}_2$  implicam afirmar que as nanopartículas obtidas são compostas pela mistura dos polimorfos anatase (tetragonal) e bruquita (ortorrômbico), ao qual exibem grupo espacial  $I41/amd$  e  $Pbca$ , respectivamente (WANG *et al.*, 2015). O padrão de difração coletado encontra-se em ótima concordância com as informações cristalográficas disponíveis nos cartões *Inorganic Crystal Structure Database* – ICSD de números 9554 (Fig. 1b) e 36411 (Fig. 1c), referentes aos polimorfos anatase e bruquita, respectivamente (NOBRE *et al.*, 2018).

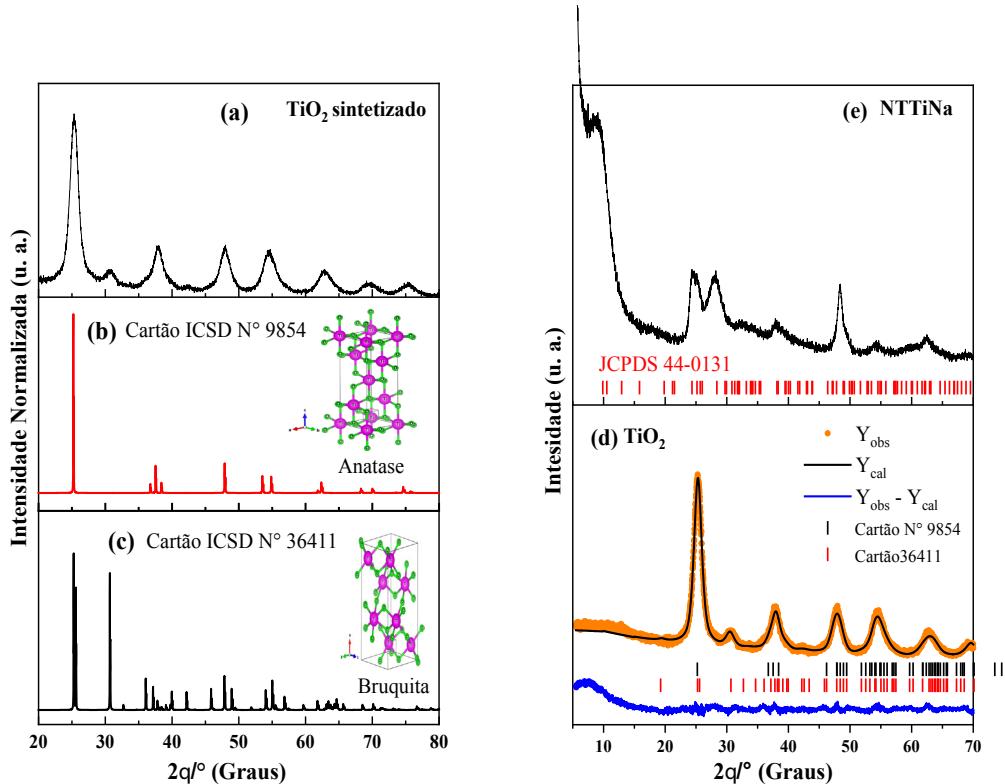


Figura 1: (a) Padrão de difração experimental para as nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  obtidas por sol-gel, (b) padrão de difração teórico da anatase e (c) padrão de difração teórico para a bruquita, (d) refinamento estrutural para as nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  e (e) padrão de difração para os NTTiNa.

A análise estrutural foi realizada utilizando o método de Rietveld (BAERLOCHER *et al.*, 1995). Neste, foram investigados a fração de cada fase presente na composição das nanopartículas, como também, a concordância do ajuste teórico referente aos parâmetros de rede ( $a$ ,  $b$  e  $c$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$ ), posições atômicas e volume de célula unitária –  $V$  (FAGUNDES *et al.*, 2018). A computação dos dados foi realizada através do software de disponibilidade gratuita Fullprof, versão junho de 2018 (RODRÍGUEZ-CARVAJAL *et al.*, 2014). Adotou-se neste estudo, a função matemática Pseudo-Voigt (NOBRE *et al.*, 2016) no ajuste do perfil e intensidade dos picos de difração experimental, computando as informações cristalográficas dos cartões ICSD de números 9854 (anatase) e 36411 (bruquita) como informações cristalográficas padrão (teórico) (NOBRE *et al.*, 2018; ZHANG *et al.*, 2014). A qualidade do refinamento estrutural foi monitorada pelos valores dos indicadores  $R_{wp}$ ,  $R_p$ ,  $R_{exp}$  e  $\chi^2$ , como também, a concordância das intensidades

experimentais -  $Y_{\text{obs}}$ , com a intensidade dos planos de difração teórico -  $Y_{\text{calc}}$  e linha residual -  $Y_{\text{obs}} - Y_{\text{cal}}$  (TOBY, 2006).

Na Figura 1(d) está apresentado graficamente o resultado para o refinamento estrutural realizado com as nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  sintetizadas pelo método sol-gel a 65 °C. A partir destes, tornou-se possível confirmar a presença da mistura de fases para os polimorfos do  $\text{TiO}_2$ , como também, garantir a ótima concordância da informações experimentais e teóricas computadas pelo software utilizado. Além das informações gráficas apresentadas na Figura 1(d), a Tabela 1 sumariza os resultados obtidos para a composição das fases presentes, coordenadas atômicas, parâmetros de rede, dentre outros parâmetros refinados, sendo estes, complementares ao estudo estrutural.

Os valores obtidos para as posições atômicas corroboram aos obtidos pelas literaturas consultadas (BOPPELLA; BASAK; MANORAMA, 2012; WANG *et al.*, 2015; ZHANG *et al.*, 2014), havendo pequenos desvios para as posições dos átomos de oxigênio. Contudo, justificados pela presença de vacâncias de átomos de oxigênios, distorções das ligações Ti-O nos clusters  $[\text{TiO}_6]$  e defeitos estruturais inerentes a combinação das fases e processo de síntese empregado (BOPPELLA; BASAK; MANORAMA, 2012; MUTUMA *et al.*, 2015; ZHAO *et al.*, 2009)"id":"ITEM-1","issued":{"date-parts":[[{"year":2012}]]}, "page":"1-5", "title":"Supporting Information : A viable method for the synthesis of biphasic  $\text{TiO}_2$  nanocrystals with tunable phase composition and enabled visible light photocatalytic performance", "type":"article-journal"}, "uris": [{"uri": "http://www.mendeley.com/documents/?uuid=c1031ac8-18ed-4bf5-a7d0-46194827d277"}], {"id": "ITEM-2", "itemData": {"DOI": "10.1039/b909883f", "ISBN": "1359-7345", "ISSN": "1359-7345", "PMID": "20448964", "abstract": "Pure brookite  $\text{TiO}_2$ . A confiabilidade dos resultados apresentados foi confirmada pelos valores de  $R_{\text{wp}}$  (11,9),  $R_p$  (11,0)  $R_{\text{exp}}$  (3,45) e  $\chi^2$ (1,69), todos dentro dos limites e desvios toleráveis para um refinamento estrutural de qualidade. Enquanto que a análise da composição das fases presentes resultou na fração majoritária para a bruquita (69,9%) e a anatase compõe a fração percentual de 30,1%.

átomo	Coordenadas atômicas			Parâmetros de rede*			V
	x	y	z	a	b	c	
<u>Anatase</u>							
Ti	0	0	0	3.81704	3.81704	9.47657	138.072
O	0	0	0.21787				
<u>Bruquita</u>							
Ti	0.12374	0.12398	0.83867				
O1	0.08896	0.14009	0.09622	9.12800	5.46128	5.34283	266.343
O2	0.22895	0.12228	0.52020				

Tabela 1: Resultados obtidos para os parâmetros refinados usando o método de Rietveld.

Legenda: V = volume de célula unitária ( $\text{\AA}^3$ ); \* = unidade em  $\text{\AA}$ .

A obtenção dos NTTiNa foi confirmada posterior a análise do gráfico disposto na Figura 1(e). Nesta, encontra-se o padrão de difração para os NTTiNa sintetizados usando o método hidrotérmico a 150 °C por 72 h.

O perfil alargado dos picos obtidos para os NTTiNa é característico para estruturas do tipo tubulares, todos estes, identificados nos valores de  $2\theta = 8,79^\circ$ ,  $24,4^\circ$ ,  $28,2^\circ$ ,  $38,2^\circ$ ,  $48,3^\circ$ ,  $54,1^\circ$  e  $62,6^\circ$  (COSTA *et al.*, 2016). Todos estes para o NTTiNa são concordantes com os dispostos no cartão JCPDS 44-0131 (HAFEZ *et al.*, 2009), como também, as literaturas consultadas (MUNIYAPPAN *et al.*, 2017; REN *et al.*, 2012), como sendo referente a fase  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ .

KASUGA *et al.* (1999) reportam em seu estudo a metodologia pioneira na obtenção de nanotubos de titanato de sódio usando uma rota química em meio fortemente básico empregando o processamento hidrotermal. Neste, os autores enfatizam a obtenção de morfologias distintas para os materiais obtidos quando processados sob o efeito de ambientes químicos diferentes.

As propriedades vibracionais exibidas pelas nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  e nanotubos de titanato de sódio – NTTiNa foram investigadas utilizando a espectroscopia Raman e no infravermelho, como dispostos os espectros de ambos os materiais na Figura 2(a-d). A teoria de grupos revela que os diferentes polimorfos naturalmente possível para o  $\text{TiO}_2$ , exibem claramente diferentes quantidades e tipos de elementos de simetria para os modos vibracionais ativos na espectroscopia vibracional, resultando portanto, em diferentes fórmulas irreduzíveis.

OHSAKA; IZUMI; FUJIKI, (1978) reportam em seu estudo, considerado pioneiro quando a elucidação dos modos vibracionais para a estrutura anatase, os modos vibracionais ativos para um monocrystal de anatase. Segundo os mesmos autores, a anatase possui grupo pontual de simetria D<sub>4h</sub>19 (I4/amd) e exibe 15 modos ativos associado a estrutura tetragonal. Resultando na fórmula irreduzível apresentada a seguir (Equação 01):

$$(\text{IR+Raman}) = 1\text{A}_{1g} + 1\text{A}_{2u} + 2\text{B}_{1g} + 1\text{B}_{2u} + 3\text{E}_g + 2\text{E}_u \quad (01)$$

Pórem, os modos A<sub>2u</sub> e Eu são ativos na espectroscopia infravermelha, havendo a possibilidade de identificação somente dos modos A<sub>1g</sub>, B<sub>1g</sub> e E<sub>g</sub>.

A bruquita, diferentemente da fase anatase, exibe estrutura ortorrômbica com grupo espacial e grupo pontual de simetria Pbc<sub>a</sub>e, respectivamente (GUPTA; TRIPATHI, 2011; ZHAO *et al.*, 2009). O estudo realizado por TOMPSETT *et al.* (1995) apresenta as informações vibracionais inerentes a fase bruquita. Os autores apresentam segundo os princípios da teórica de grupos, a fórmula irreduzível para os modos ativos possíveis na espectroscopia Raman e Infravermelho. Segundo os mesmos, o polimorfo possui 63 modos vibracionais, como apresentada na Equação 02.

$$9\text{A}_{1g} + 9\text{B}_{1g} + 9\text{B}_{2g} + 9\text{B}_{3g} + 9\text{A}_{1u} + 8\text{B}_{1u} + 8\text{B}_{2u} + 8\text{B}_{3u} \quad (02)$$

Onde, os modos B<sub>1u</sub>, B<sub>2u</sub> e B<sub>3u</sub> são possíveis de serem identificados somente na espectroscopia de infravermelho. Enquanto que os modos A<sub>1g</sub>, B<sub>1g</sub> e B<sub>2g</sub> são ativos somente na espectroscopia Raman. Os nove modos remanescentes A<sub>1u</sub> não são

identificados em nenhuma das espectroscopias vibracionais.

Os nanotubos de titanato de sódio com fórmula química  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ , exibem sistema cristalino monoclínico com grupo espacial  $P2_1/m$ , grupo pontual e duas formulas por célula unitária –  $Z = 8$  (BAMBERGER; BEGUN, 1987). VIANA *et al.* (2011) reportam o estudo vibracional de nanotubos de titanato de sódio ( $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ ), como também, fazem menção a existência de sessenta e nove modos ativos segundo a teórica de grupos, como disposto na Equação 03.

$$24A_g + 11A_u + 12B_g + 22B_u \quad (03)$$

Dentre estes, os modos  $A_g$  e  $B_g$  são ativos somente na espectroscopia de infravermelho, enquanto que todos os demais na espectroscopia Raman.

Em partes da Figura 2(a-d) estão dispostos graficamente os espectros Raman e infravermelho experimental das nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  e nanotubos de titanato de sódio.

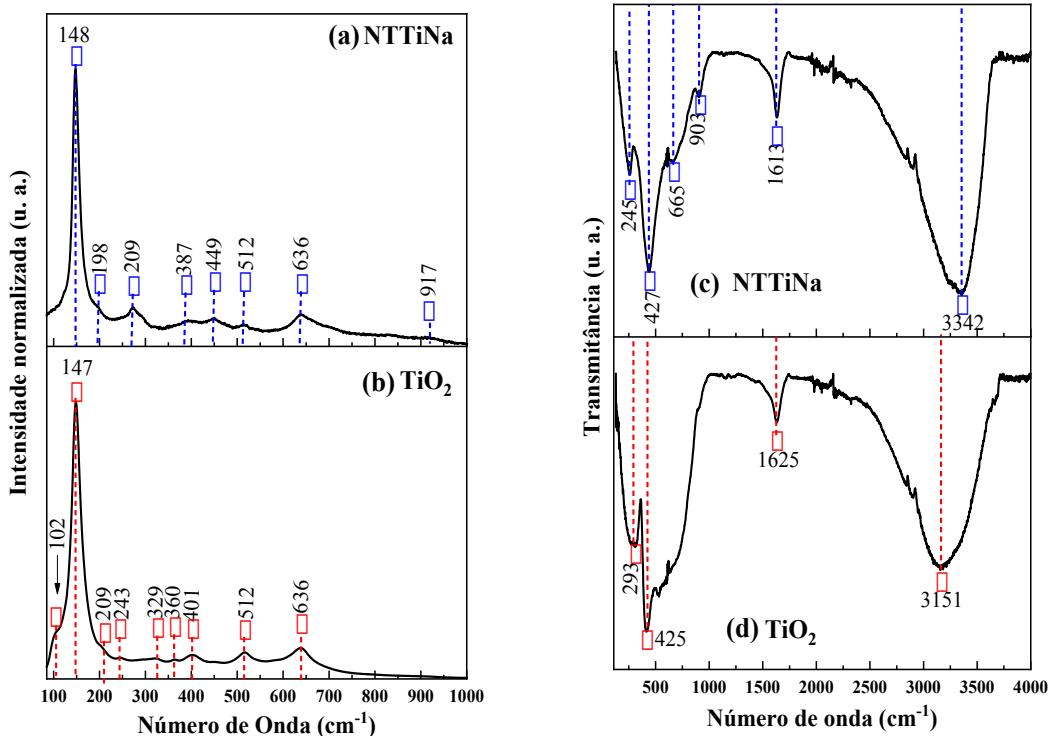


Figura 2: (a) e (b) espectros Raman, (c) e (d) espetros de infravermelho das nas nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  e nanotubos de titanato de sódio – NTTiNa.

Todos os números de onda identificados no espectro Raman para as nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  são característicos para a fase anatase e bruquita. Os picos em 148 cm<sup>-1</sup> ( $E_g$ ), 400 cm<sup>-1</sup> ( $E_g$ ), 514 cm<sup>-1</sup> ( $E_g$ ) e 626 cm<sup>-1</sup> ( $E_g$ ), são todas assinaturas da fase anatase (OHSAKA; IZUMI; FUJIKI, 1978). A fase bruquite foi confirmada ao ser identificado os modos associados aos modos presentes em 209 cm<sup>-1</sup>, 247 cm<sup>-1</sup> ( $A_{1g}$ ), 329 cm<sup>-1</sup> ( $B_{1g}$ ) e 360 cm<sup>-1</sup>, 360 (B2g) e 636 cm<sup>-1</sup> ( $A_{1g}$ ) (BOPPELLA; BASAK; MANORAMA, 2012; TOMPSETT *et al.*, 1995). No espectro Raman do NTTiNa (Fig. 2a) é possível

identificar os modos vibracionais pertinentes a mistura de fases do TiO<sub>2</sub>, como resquício de fase precursora no processo de síntese, nos números de onda 148 cm<sup>-1</sup>, 512 cm<sup>-1</sup> e 636 cm<sup>-1</sup>(KASUGA et al., 1999). Enquanto que em 198 cm<sup>-1</sup>, 209 cm<sup>-1</sup>, 387 cm<sup>-1</sup>, 449 cm<sup>-1</sup> e 917 cm<sup>-1</sup>, são associados as estruturas tubulares de nanotubos de titanato alcalinos (BAMBERGER; BEGUN, 1987; KASUGA et al., 1999; VIANA et al., 2011).

Os espectros de infravermelho obtidos para as nanopartículas de TiO<sub>2</sub> confirmam a presença dos polimorfos anatase e bruquita na composição do material sintetizado, destacando-se os modos ativos em 293 cm<sup>-1</sup> e 425 cm<sup>-1</sup>associados com os estiramentos das ligações Ti-O presentes nos clusters [TiO<sub>6</sub>]<sup>4-</sup>, como também os modos em 1625 cm<sup>-1</sup> característico de vibrações de O-H de moléculas de água adsorvidas e em 3151cm<sup>-1</sup> estiramentos O-H provenientes das ligações Ti-O-H das estruturas cristalinas (EL-SHERBINY et al., 2014). Na Figura 2(c) está apresentado o espectro de infravermelho dos NTTiNa, neste, são identificados picos de estiramento vibracional em 245 cm<sup>-1</sup> e atribuído aos estiramentos das ligações Na-Ti-O, 427 cm<sup>-1</sup>, 665 cm<sup>-1</sup> e 903 cm<sup>-1</sup>, relacionada aos estiramentos das ligações Ti-O terminais dos clusters octaédricos [TiO<sub>6</sub>]<sup>4-</sup>, enquanto que em 1613 cm<sup>-1</sup> às vibrações O-H de moléculas de água adsorvida e por fim, estiramentos das ligações O-H terminais em 3342 cm<sup>-1</sup>(VIANA et al., 2009, 2011).

A análise morfológica das nanopartículas de TiO<sub>2</sub> foi realizada utilizando a microscopia eletrônica de varredura sob emissão de campo (MEV-FEG), como apresentada em partes da Figura 3(a-c).

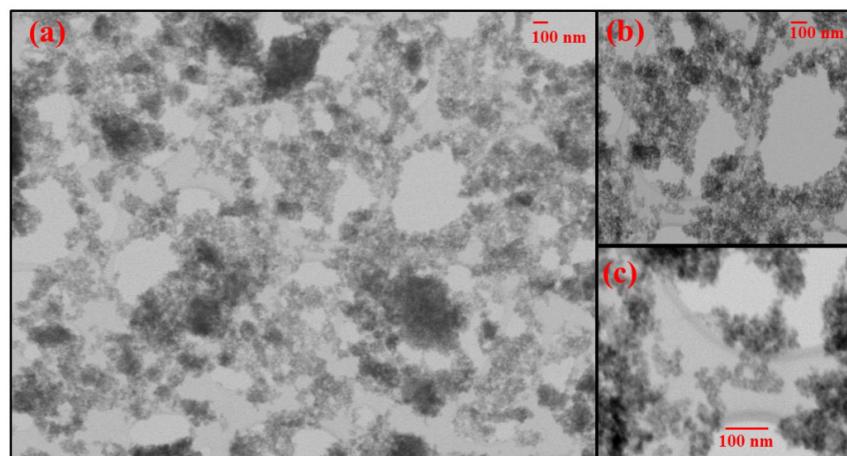


Figura 3: Imagem obtida por MEV em diferentes regiões (a-c) das nanopartículas de TiO<sub>2</sub>.

Nota-se claramente a que as partículas exibem tamanho em escala nanométrica, inferir a 50 nm, exibindo padrão aglomerados nanoparticularizados com formato irregular. Estudos já reportados em publicações anteriores mostram que estas nanopartículas possuem tamanho médio próximo de 11,3 nm, quando sintetizadas a 65 °C (NOBRE et al., 2018).

Corroborando as demais caracterizações, a obtenção dos nanotubos de titanato de sódio foi confirmada por microscopia eletrônica de transmissão (TEM), como

mostrado em partes da Figura 4(a-c). As nanoestruturas obtidas exibem comprimento próximo de 100 nm com diâmetro interno de 6,26 nm, com aspecto multilamelar com espessura aproximadamente 0,37 nm.

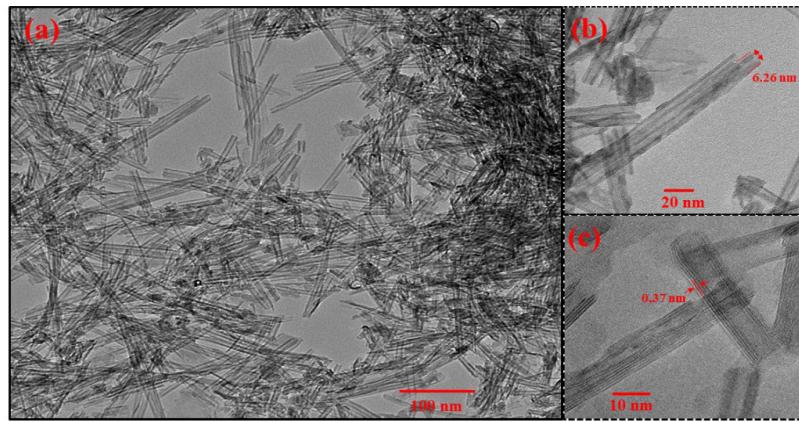


Figura 4: Imagem obtida por TEM sob diferentes magnificações (a), (b) e (c) para os NTTiNa.

Os espectros UV-vis por reflectância difusa experimentalmente coletados para as nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  e nanotubos de titanato de sódio estão apresentados em partes da Figura 5(a-d).

O perfil para o espectro das nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  (Fig. 5a) é concordante com os reportados pelas literaturas consultadas (NOBRE et al., 2018; REYES-CORONADO et al., 2008). Neste, identificou-se uma região de percentual máximo de reflectância no intervalo de 230 a 380 nm, característico de semicondutores inorgânicos, especificamente os polimorfos do  $\text{TiO}_2$  (BOPPELLA; BASAK; MANORAMA, 2012). Na Figura 5(c) é apresentado o espectro UV-vis por refletância difusa para os NTTiNa, exibindo uma região de máximo de percentual de reflectância em 400 nm (MIYAUCHI; TOKUDOME, 2006, 2007).

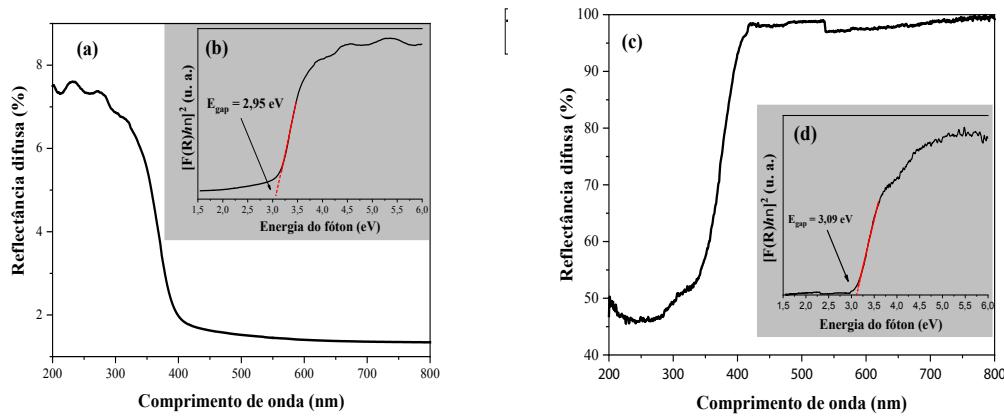


Figura 5: (a) e (c) espetros UV-vis por reflectância difusa e (b) e (d) plot da energia versus a função de Kubelka-Munk para obtenção do  $E_{\text{gap}}$ .

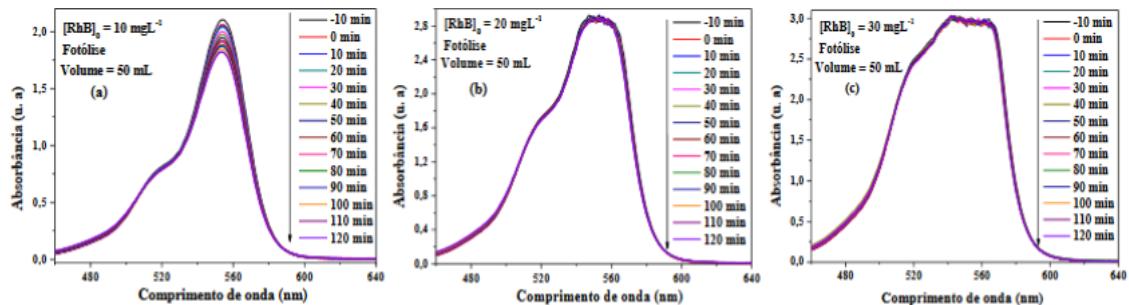
Os espectros UV-vis foram utilizados na obtenção da energia do *band gap* ( $E_{\text{gap}}$ )

óptico, neste estudo utilizou-se o modelo apresentado por Kubelka e Munk (DŽIMBEG-MALČIĆ; BARBARIĆ-MIKOČEVIĆ; ITRIĆ, 2011) isotropic, non-fluorescent, non-glossy and the sample has to be illuminated by diffuse, monochromatic light. Though real paper never completely satisfies all of the assumptions, and sometimes significantly deviates from them, the K-M model has been widely used in paper industry for many years probably due to its explicit form, simple use and its acceptable prediction accuracy. It is used for multiple-scattering calculations in paper, paper coatings, printed paper, deinked paper (recycled paper and hand sheets). Na formalidade matemática adotou-se transições permitidas diretas ( $n = \frac{1}{2}$ ) para a mobilidade dos elétrons presentes na banda de valência (BV) para a banda de condução (BC), após a absorção de fôtons.

Os valores de  $E_{gap}$  foram obtidos extrapolando-se a seção reta da curva paraboloide obtida pelo plot da função de Kubelka-Munk versus energia do fóton (NOBRE *et al.*, 2018). Assim, obteve-se 2,95 eV para a mistura de fases de  $TiO_2$  (Fig. 3b) e 3,09 eV para os nanotubos de titanato de sódio – NTTiNa, como apresentado na Figura 5(d). Todos estes, determinados para as nanopartículas de  $TiO_2$  e NTTiNa, são concordantes com os resultados reportados por BOPPELLA; BASAK; MANORAMA, (2012) ao estudar a mistura de fases dos polimorfos do  $TiO_2$  e estudos apresentados por FERREIRA *et al.* (2013), respectivamente.

Na avaliação da performance fotocatalítica utilizou-se soluções contendo o corante RhB, ao qual possui máximo de absorção no comprimento de onda 554 nm. Em partes da Figura 6(a-i) estão apresentados a evolução do processo fotocatalítico na ausência dos catalisadores, ou seja, fotólise somente (Fig. 6a-c), como também, na presença das nanopartículas de  $TiO_2$  (Fig. 6d-f) e NTTiNa (Fig. 6g-i).

É claramente perceptível que os espectros para as soluções do corante RhB em diferentes concentrações ( $[RhB] = 10, 20$  e  $30\text{ mg L}^{-1}$ ) ao qual foram submetidos a exposição à radiação na ausência dos catalisadores, praticamente não sofreram diminuição do máximo de absorção ao longo de 120 min, implicando afirmar da elevada estabilidade aos processos físicos e químicos de degradação. Contudo, na presença dos catalisadores compostos por nanopartículas de  $TiO_2$  e NTTiNa, notou-se uma expressiva descoloração/degradação das moléculas do corante ao longo de 120 min de exposição à radiação UV. Além disso, destaca-se a total degradação das moléculas do corante pelas nanopartículas de  $TiO_2$  na concentração de  $10\text{ mg L}^{-1}$  (Fig. 6d).



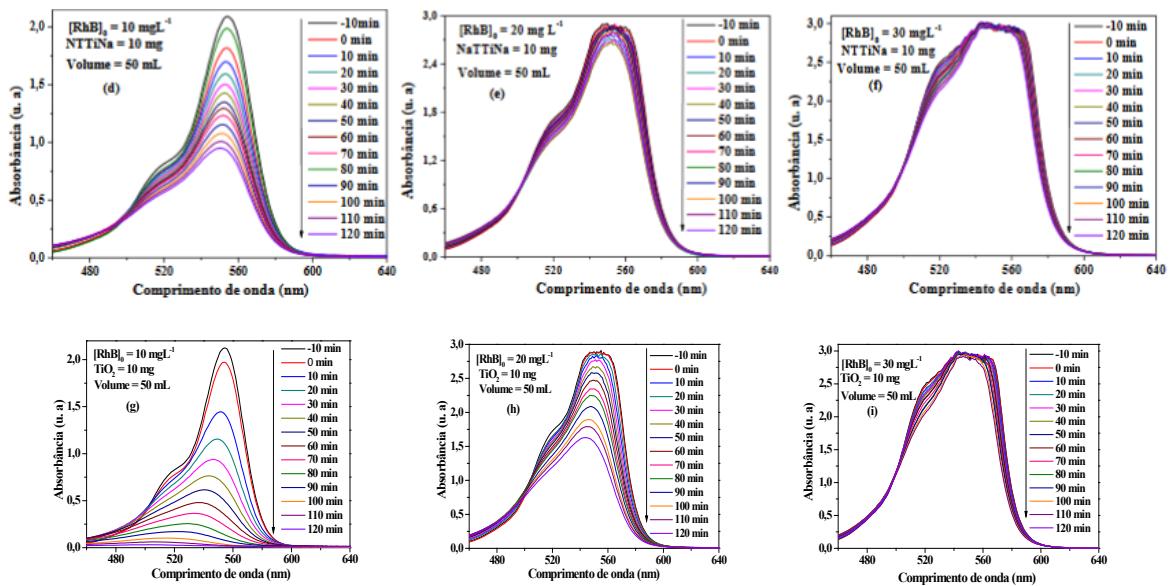


Figura 6: Espectros UV-vis de soluções do corante RhB submetidos a exposição na ausência (a-c) e presença dos catalisadores (d-f) nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  e (g-i) NTTiNa.

Partindo dos resultados obtidos nos ensaios photocatalíticos, plotou-se a evolução do perfil catalítico em função do tempo de exposição à radiação UV (Fig. 7a), como também, a degradação percentual (Fig. 7b) para cada ensaio realizado na presença e ausência dos catalisadores  $\text{TiO}_2$  e NTTiNa. Os experimentos realizados na ausência dos catalisadores apresentaram descoloração relativa apenas para a concentração de  $10 \text{ mg L}^{-1}$  (14%), para as demais concentrações foi nulo, havendo sobreposição das curvas como visto na Figura 7(a) e ausência de valores no gráfico da Figura 7(b). Entretanto, na presença dos catalisadores, houve a descoloração da solução resultando na sequência decrescente de percentual de catálise em função do acréscimo da concentração da solução utilizada. Dentre todos os resultados obtidos, as nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  na presença da solução do corante RhB na concentração de  $10 \text{ mg L}^{-1}$  resultou na total descoloração da solução ao longo de 120 min de exposição.

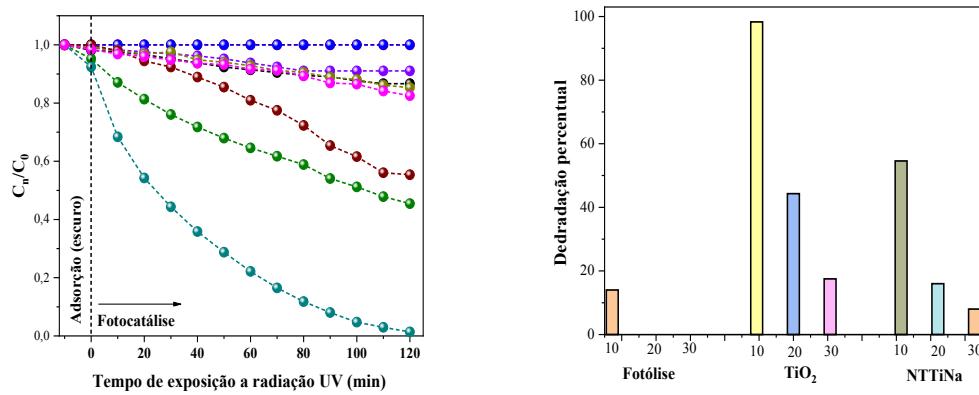


Figura 7: Evolução da catálise (a) em função do tempo e (b) percentual de degradação para cada ensaio realizado.

O estudo cinético associado aos processos envolvidos na descoloração das

soluções do corante RhB foi realizado utilizando o modelo cinético de pseudo primeira-ordem descrito por Langmuir como apresentada na Equação 04 (KHEZRIANJOO; REVANASIDDAPPA, 2012). Neste, a constante de velocidade aparente ( $k_{app}$ ) foi obtida a partir do coeficiente angular da reta que melhor ajusta os pontos para a linearização dos valores de degradação relativa ( $C_n/C_0$ ) versus o tempo de exposição à radiação. Onde  $C_n$  é a concentração em função do tempo e  $C_0$  a concentração inicial.

$$\ln\left(\frac{C_n}{C_0}\right) = -k_{app}t \quad (04)$$

Enquanto que o tempo de meia vida –  $t_{1/2}$  para cara catálise realizadas foi obtido usando a seguinte expressão:  $t_{1/2} = \ln(0,5/k_{app})$ .

Na Tabela 2 encontram-se sumarizados os resultados obtidos para o percentual de descoloração, constante de velocidade aparente e tempo de meia vida para cada um dos ensaios catalíticos realizados na ausência e presença dos catalisadores juntamente com a radiação UV. Os resultados sumarizados na Tabela 2 confirmam a eficiência das nanopartículas de TiO<sub>2</sub> e nanotubos de titanato de sódio na degradação das moléculas do corante RhB, contudo, a melhor performance foi obtida para a catalise na concentração de 10 mg L<sup>-1</sup> utilizando as nanopartículas de TiO<sub>2</sub> e radiação UV.

Ensaios	Degradação (%)	$k_{app} \times 10^{-3}$ (min <sup>-1</sup> )	$t_{1/2}$ (min)	R <sup>2</sup>
Fotólise – 10	14	1,18		0,997
Fotólise – 20	0	-	-	-
Fotólise – 30	0	-	-	-
TiO <sub>2</sub> – 10	98,7	30,8	22,5	0,977
TiO <sub>2</sub> – 20	44,3	4,9	141,4	0,975
TiO <sub>2</sub> – 30	17,6	1,4	495,1	0,989
NTTiNa – 10	54,6	5,9	117,5	0,998
NTTiNa – 20	16	1,3	533,2	0,996
NTTiNa – 30	8	0,2	1.155,2	0,973

Tabela 2: Resultados obtidos para o percentual de degradação, constante de velocidade, tempo de meia vida e desvio (R<sup>2</sup>) para os ensaios realizados com os catalisadores TiO<sub>2</sub>, NTTiNa e fotólise em diferentes concentrações.

Uma vez identificado as nanopartículas de TiO<sub>2</sub> como exibindo maior taxa de descoloração das soluções do corante RhB, realizou-se a fotodegradação de uma solução do corante RhB na concentração de 5 mgL<sup>-1</sup> como mostrado na Figura 8. Nesta, é possível verificar a total descoloração da solução do corante RhB ao longo de 60 min de exposição à radiação UV.

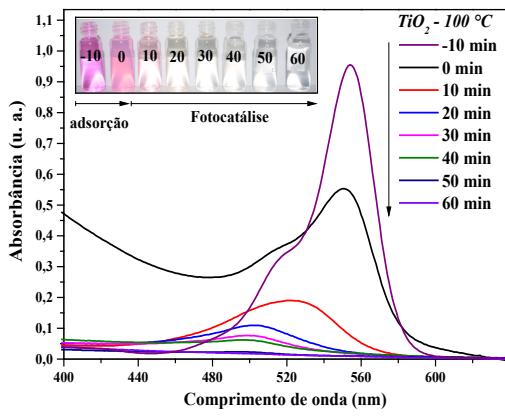


Figura 8: Espectros do corante RhB em solução catalisado por nanopartículas de TiO<sub>2</sub> ao longo de 60 min de exposição.

De modo geral, a expressiva performance catalítica para as nanopartículas se deve entre outros fatores, ao pequeno valor de *bandgap* ( $E_{\text{gap}} = 2,95$ ) para a mistura das fases anatase e bruquita, distorções das ligações Ti-O devido ao método de síntese, vacâncias de átomos de oxigênio e defeitos cristalinos. Implicando, portanto, na maior absorção dos fótons e menor taxa de recombinação dos elétrons. Favorecendo a formação de espécies oxidantes, tais como buracos ( $h^+$ ), radicais superóxidos ( $O_2^{\cdot-}$ ) e radicais hidroxilos ( $HO^{\cdot}$ ), e assim, maior taxa de degradação das moléculas do corante RhB (NOBRE *et al.*, 2018).

## 4 | CONCLUSÃO

Em resumo, apresentamos a obtenção da mistura de fases para o dióxido de titânio, sendo estas, anatase ( $\approx 30\%$ ) e bruquita ( $\approx 70\%$ ), como também, a síntese de nanotubos de titanato de sódio a partir de nanopartículas compostas pela mistura de fases de TiO<sub>2</sub>. Os aspectos estruturais (DRX e refinamento Rietveld), vibracionais (Raman e infravermelho), ópticos (UV-vis por reflectância difusa) e morfológicos (MEV e TEM) foram investigados, havendo ótima concordância das informações experimentalmente obtidas com as reportadas pelas literaturas consultadas. A performance photocatalítica dos materiais foi investigada usando a fotocatálise heterogênea, promovendo a degradação de moléculas do corante Rodamina B em meio aquoso sub radiação UV. Por fim, identificou-se a atividade das nanopartículas de TiO<sub>2</sub> e nanotubos de titanato de sódio – NTTiNa, resultando na total degradação das moléculas do corante quando utilizado as nanopartículas de TiO<sub>2</sub> juntamente com a solução do corante RhB na concentração de 10 mgL<sup>-1</sup> ao longo de 120 min de exposição.

## AGRADECIMENTO

Os autores deste trabalho agradecem ao Conselhor de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – CAPES, pela bolsa de auxílio a pesquisa. Como também, ao Laboratório de Síntese e Caracterização de Nanomateriais – LSCN do Instituto Federal do Amazonas, Campus Manaus Distrito Industrial.

## REFERÊNCIAS

- ARAÚJO JÚNIOR, Edgar Alves *et al.* Synthesis, growth mechanism, optical properties and catalytic activity of ZnO microcrystals obtained via hydrothermal processing. **RSC Adv.** v. 7, n. 39, p. 24263–24281, 2017.
- BAERLOCHER, Christian *et al.* The Rietveld Method. p. 1995 , 1995.0198559127.
- BAMBERGER, Carlos E.; BEGUN, George M. Sodium Titanates: Stoichiometry and Raman Spectra. **Journal of the American Ceramic Society** v. 70, n. 3, p. C-48-C-51 , 1987.
- BHATT, Pooja; RANI, Anita. Textile dyeing and printing industry: An environmental hazard. **Asian Dyer** v. 10, n. 6, p. 51–54, 2013.
- BOPPELLA, Ramireddy; BASAK, Pratyay; MANORAMA, Sunkara V. Supporting Information : A viable method for the synthesis of biphasic TiO<sub>2</sub> nanocrystals with tunable phase composition and enabled visible light photocatalytic performance. **Applied Materials and Interfaces** p. 1–5 , 2012.9140271609.
- COSTA, L.N. *et al.* Ion exchange in sodium titanate nanoribbons and its application in dye photodegradation of Remazol blue. [S.I: s.n.], 2016. 869 v.
- DŽIMBEG-MALČIĆ, Vesna; BARBARIĆ-MIKOČEVIĆ, Željka; ITRIĆ, Katarina. Introduction 2 Kubelka-Munk model Uvod Model Kubelka-Munk KUBELKA-MUNK THEORY IN DESCRIBING OPTICAL PROPERTIES OF PAPER (I). v. 1, n. I, p. 117–124, 2011.
- EL-SHERBINY, Samya *et al.* Synthesis, characterization and application of TiO<sub>2</sub> nanopowders as special paper coating pigment. **Applied Nanoscience** v. 4, n. 3, p. 305–313, 2014.
- ELSAYED TALAT HELMY; AHMED EL NEMR; MAHMOUD MOUSA; ESAM ARAFA; SHADY ELDAFRAWY. Photocatalytic degradation of organic dyes pollutants in the industrial textile wastewater by using synthesized TiO<sub>2</sub>, C-doped TiO<sub>2</sub>, S-doped TiO<sub>2</sub> and C,S co-doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles. **Journal of Water and Environmental Nanotechnology** v. 3, n. 2, p. 116–127, 2018.
- FAGUNDES, N.G. *et al.* Novel and simple way to synthesize Na<sub>2</sub>Ti<sub>6</sub>O<sub>13</sub> nanoparticles by sonochemical method. **Solid State Sciences** , 2018.
- FERREIRA, V. C. *et al.* Synthesis and properties of Co-doped titanate nanotubes and their optical sensitization with methylene blue. **Materials Chemistry and Physics** v. 142, n. 1, p. 355–362, 2013.
- G. COVINICH, Laura *et al.* Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment in the Pulp and Paper Industry: A Review. **American Journal of Environmental Engineering** v. 4, n. 3, p. 56–70, 2014.
- GAO, Yingying; YANG, Bo; WANG, Qing. Biodegradation and Decolorization of Dye Wastewater: A Review. **IOP Conference Series: Earth and Environmental Science** v. 178, n. 1, p. 0–5, 2018.
- GUPTA, Shipra Mital; TRIPATHI, Manoj. A review of TiO<sub>2</sub> nanoparticles. **Chinese Science Bulletin** v.

HAFEZ, Hoda S. *et al.* Hydrothermal preparation of Gd<sup>3+</sup>-doped titanate nanotubes: Magnetic properties and photovoltaic performance. **International Journal of Photoenergy** v. 2009, 2009.

HANAOR, Dorian A H; SORRELL, Charles C. Review of the anatase to rutile phase transformation. **Journal of Materials Science** v. 46, n. 4, p. 855–874, 2011.

KASUGA, Tomoko *et al.* Titania nanotubes prepared by chemical processing. **Advanced Materials** v. 11, n. 15, p. 1307–1311, 1999.

KHEZRIANJOO, S; REVANASIDDAPPA, Hd. Langmuir-Hinshelwood Kinetic Expression for the Photocatalytic Degradation of Metanil Yellow Aqueous Solutions by ZnO Catalyst. **Chemical Sciences Journal** v. 2012, n. 2012, p. 85–85, 2012.

LI, Lingxiao; ZHANG, Junping; WANG, Aiqin. Removal of Organic Pollutants from Water Using Superwetting Materials. **Chemical Record** v. 18, n. 2, p. 118–136, 2018.

MD. MAHMUDUR RAHMAN & QUAZI HAMIDUL BARI. Treatment of Textile Wastewater Using Laboratory Produced Activated Carbon. **International conference** n. August, 2015.

MIYAUCHI, Masahiro; TOKUDOME, Hiromasa. Low-reflective and super-hydrophilic properties of titanate or titania nanotube thin films via layer-by-layer assembly. **Thin Solid Films** v. 515, n. 4, p. 2091–2096, 2006.

MIYAUCHI, Masahiro; TOKUDOME, Hiromasa. Super-hydrophilic and transparent thin films of TiO<sub>2</sub> nanotube arrays by a hydrothermal reaction. **Journal of Materials Chemistry** v. 17, n. 20, p. 2095–2100 , 2007.

MUNIYAPPAN, S. *et al.* Conventional hydrothermal synthesis of titanate nanotubes: Systematic discussions on structural, optical, thermal and morphological properties. **Modern Electronic Materials** v. 3, n. 4, p. 174–178 , 2017.

MUTUMA, Bridget K. *et al.* Sol-gel synthesis of mesoporous anatase-brookite and anatase-brookite-rutile TiO<sub>2</sub> nanoparticles and their photocatalytic properties. **Journal of Colloid and Interface Science** v. 442, p. 1–7 , 2015.

NOBRE, Francisco Xavier *et al.* Facile synthesis of nTiO<sub>2</sub> phase mixture: Characterization and catalytic performance. **Materials Research Bulletin** n. September, p. 1–34 , 2018.

NOBRE, Francisco Xavier *et al.* Síntese, Caracterização e Performance catalitica do WO<sub>3</sub> e Na<sub>2</sub>W<sub>4</sub>O<sub>13</sub> dopados com prata na fotodegradação do corante RBBR em solução aquosa. **Igapó** v. 7, p. 30–41, 2016.

OHSAKA, Toshiaki; IZUMI, Fujio; FUJIKI, Yoshinori. Raman spectrum of anatase, TiO<sub>2</sub>. **Journal of Raman Spectroscopy** v. 7, n. 6, p. 321–324, 1978.

REN, Na *et al.* In situ construction of a titanate-silver nanoparticle-titanate sandwich nanostructure on a metallic titanium surface for bacteriostatic and biocompatible implants. **Journal of Materials Chemistry** v. 22, n. 36, p. 19151–19160, 2012.

REYES-CORONADO, D *et al.* Phase-pure TiO<sub>2</sub> nanoparticles: anatase, brookite and rutile. **Nanotechnology** v. 19, n. 14, p. 145605 , 2008.

RODRÍGUEZ-CARVAJAL, Juan *et al.* Magnetic Structures from Powder and Single Crystal Data. **Institut Laue-Langevin** n. November, 2014.

SALAZAR, Ricardo *et al.* Electrochemical degradation of industrial textile dye disperse yellow 3: Role of electrocatalytic material and experimental conditions on the catalytic production of oxidants and oxidation pathway. **Chemosphere** v. 198, p. 21–29 , 2018.

SIEVERS, Michael *et al.* Impacts of human-induced environmental change in wetlands on aquatic animals. **Biological Reviews** v. 93, n. 1, p. 529–554, 2018.

SOUZA, Silva *et al.* Hydrothermal synthesis , structural characterization and photocatalytic properties of b- $\text{Ag}_2\text{MoO}_4$  microcrystals : Correlation between experimental and theoretical data. **Arabian Journal of Chemistry**, 2018.

TOBY, Brian H. R factors in Rietveld analysis: How good is good enough? **Powder Diffraction** v. 21, n. 01, p. 67–70, 2006.

TOMPSETT, G. A. *et al.* The Raman spectrum of brookite,  $\text{TiO}_2$  (Pbca, Z = 8). **Journal of Raman Spectroscopy** v. 26, n. 1, p. 57–62 , 1995.

VIANA, Bartolomeu C. *et al.* Structural, Morphological and Vibrational Properties of Titanate Nanotubes and Nanoribbons. **Journal of the Brazilian Chemical Society** v. 20, n. 1, p. 167–175 , 2009.

VIANA, Bartolomeu C *et al.* Vibrational Spectroscopy Alkali metal intercalated titanate nanotubes : A vibrational spectroscopy study. **Vibrational Spectroscopy** v. 55, n. 2, p. 183–187 , 2011.

VIKRANT, Kumar *et al.* Recent advancements in bioremediation of dye: Current status and challenges. **Bioresource Technology** v. 253, p. 355–367, 2018.

WANG, Yafang *et al.* New insights into fluorinated  $\text{TiO}_2$  (brookite, anatase and rutile) nanoparticles as efficient photocatalytic redox catalysts. **RSC Advances** v. 5, n. 43, p. 34302–34313, 2015.

ZHANG, Jinfeng *et al.* New understanding of the difference of photocatalytic activity among anatase, rutile and brookite  $\text{TiO}_2$ . **Phys. Chem. Chem. Phys.** v. 16, n. 38, p. 20382–20386, 2014.

ZHAO, Bin *et al.* Brookite  $\text{TiO}_2$  nanoflowers. **Chemical Communications** n. 34, p. 5115, 2009.

## CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA E MICROESTRUTURAL EM HIDROXIAPATITA COMERCIAL E SINTETIZADA PELO MÉTODO SOL-GEL UTILIZANDO CASCA DE OVO DE GALINHA COMO PRECURSOR

**Marcelo Vitor Ferreira Machado**

Instituto Federal de Educação, Ciência e  
Tecnologia Fluminense, Quissamã, RJ

**José Brant de Campos**

Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de  
Janeiro, RJ

**Marilza Sampaio Aguilar**

Universidade Estácio de Sá, Rio de Janeiro, RJ

**Vitor Santos Ramos**

Universidade do Estado do Rio de Janeiro e  
Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, Rio de  
Janeiro, RJ

obteve-se o tamanho médio das partículas das HAPs (comercial e cascas de ovos de galinha), de difração de raio-X em conjunto com as análises termogravimétricas feitas para os pós de HAPs.

**PALAVRAS-CHAVE:** Hidroxiapatita, Cascas de Ovos de Galinha, Microdureza Vickers, Caracterização Mecânica e Microestrutural.

**ABSTRACT:** The proposal of this work is determine one of most important mechanical properties of brittle materials, the hardness. Our work brittle material are hydroxyapatite (HAP) synthesized using chicken eggs shells as precursors and commercial hydroxyapatite. Once assuming the experimental parameters to indenter force and time determined, we have measured the Vickers microhardness to HAP synthesized from chiken eggs shell samples and have compared them with Vickers microhardness measures obtained to commercial HAP samples. These microhardness measures are part of mechanical characterization proposal in this research to these two types of hydroxyapatites. Microstructural characterization to these materials and to the samples produced from them, have been achieved using a field emission scanning electron microscope and have obtained the mean size of these HAP particles, using X-ray diffraction and themogravimetric analysis too.

**KEYWORDS:** Hydroxyapatite; Chicken Eggs

**RESUMO:** A proposta deste trabalho é determinar uma das mais importantes propriedades mecânicas dos materiais cerâmicos, a dureza. Nossa material de trabalho é uma cerâmica chamada de hidroxiapatita (HAP), neste caso sintetizada usando cascas de ovos de galinha como precursor. Uma vez considerando os parâmetros experimentais de força do indentador e tempo determinados, foram obtidas medidas de microdureza Vickers para novos corpos de prova, tanto para a HAP sintetizada a partir de cascas de ovos de galinha como para a HAP comercial para fins comparação de resultados. A caracterização microestrutural dos materiais, bem como de seus corpos de prova, foi realizada pelos ensaios em microscópio eletrônico de varredura, onde

## 1 | INTRODUÇÃO

Considerando os avanços nas pesquisas em materiais biocompatíveis, a hidroxiapatita (HAP) tem se revelado uma importante alternativa para reparos **ósseos** e implantes ortodônticos. Por conta de sua similaridade com a fase inorgânica do tecido **ósseos** e de suas propriedades osteocondutoras (Andrade, 1998), a HAP é um material cerâmico que não apresenta rejeições.

Em geral, uma das características mais importantes das pesquisas com este material, é a busca em melhorar as propriedades mecânicas da HAP sintetizada, obtida através do uso de diferentes métodos químicos e materiais precursores. Referente às medições de microdureza, outras propriedades mecânicas podem ser determinadas a partir destas. Por exemplo, coeficiente de tenacidade à fratura ( $K_{IC}$ ), módulo de elasticidade (E) e a análise dos efeitos do encruamento (Muralithran & Ramesh, 2000), no comportamento plástico.

## 2 | MATERIAIS E MÉTODOS

Usando uma prensa hidráulica uniaxial (M. Moutinho – Máquinas Operatrizes, Ferramentas em Geral e Abrasivos, modelo EVA 6052), foram produzidos corpos de prova a partir dos pós das hidroxiapatitas (comercial e sintetizada a partir de cascas de ovo de galinha) aplicando-se uma força de compressão de 4000 kgf durante 20 minutos, ou seja, Para a conformação destes corpos de prova (6 de HAP oriunda de cascas de ovos de galinha e 3 de HAP comercial), utilizou-se uma matriz de aço 4340 com 15,20 mm de diâmetro, totalizando uma tensão média aplicada de aproximadamente 216,25 MPa. Posteriormente, houve o processo de sinterização, o qual ocorreu em um forno Mufla da fabricante Quimis a 1000 °C durante duas horas. Vale salientar ainda que as densidades dos corpos de prova foram determinadas antes e após o processo de sinterização, através da medição das massas e das medidas geométricas dos corpos de prova.

A preparação dos corpos de prova para as medições de microdureza Vickers, consistiu no lixamento das superfícies a serem testadas. Após essa etapa, 36 medidas de microdureza Vickers foram obtidas nas superfícies dos 6 corpos de prova de HAP sintetizada a partir de cascas de ovos de galinha e outras 36 medidas foram obtidas nos 3 corpos de prova de HAP comercial. As medidas foram realizadas em um microdurômetro, marca Panambra modelo Pantec HDX-1000TM.

Três procedimentos foram realizados afim de caracterizar micro estruturalmente os materiais e corpos de prova produzidos com os mesmos, foram realizadas as

análises microscópicas com os pós das duas hidroxiapatitas utilizadas nesta pesquisa, difração de raio-X em corpos de prova e pós e a análise termogravimétricas de ambos os pós.

A análise microscópica dos pós das duas HAPs foi realizada afim de determinar o tamanho médio das partículas de cada um dos pós utilizados, o equipamento SEM-FEG, modelo JEOL JSM 7100F, do NanoFab, Laboratório de Nano Fabricação do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da UERJ. As difrações de raios X foram realizadas para evidenciar as fases presentes nas amostras ensaiadas. Os ensaios de difração de raio X realizados neste estudo foram para ambos os pós de hidroxiapatitas (a oriunda de casca de ovo de galinha e a comercial), para os corpos de prova não sinterizados das duas hidroxiapatitas, para os corpos de prova sinterizados e para os sinterizados e ensaiados também destes dois materiais a serem confrontados. As difrações foram realizadas no equipamento PANalytical, modelo XPD X’Pert PRO do Laboratório de Difração de Raios X do Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF), já os refinamentos, foram obtidos com auxílio do software TOPAS, o qual usa o método de Rietveld. Para complementar as caracterizações microestrururais, realizou-se uma análise termogravimétrica na termo-balança da marca Netzsch, modelo STA 449 F3 do Laboratório de Análises Térmicas (LAT) do Departamento de Ciências dos Materiais e Metalúrgica da PUC-Rio.

### 3 | RESULTADOS

Os parâmetros experimentais para os ensaios de microdureza Vickers determinados foram: 200 gf para a força de aplicação do indentador sobre a superfície dos corpos de prova (mostrou uma melhor impressão entre as forças testadas, 50 gf, 100gf) e 15 s para o tempo de indentação de acordo com a norma ASTM C1327 – 08. Após a definição destes parâmetros experimentais, executaram-se as medições de microdureza Vickers nos corpos de prova das HAPs, oriunda de cascas de ovos de galinha e comercial. Naqueles, os resultados obtidos foram:

Média: 35.846 HV

Desvio Padrão: 4.198

Amplitude: 19.347 HV

E em sequência, para a HAP comercial obteve-se:

Média: 40.860 HV

Desvio Padrão: 5.952

Amplitude: 21.503 HV

Nota-se, que a média das medidas feitas nos corpos de prova de HAP de cascas de ovos está contida na dispersão em relação à média dos valores determinados para os corpos de prova de HAP comercial. A maior média dos valores de HAP comercial em relação à média calculada para os valores medidos nos corpos de prova de

HAP sintetizada a partir de cascas de ovos de galinha, está associada a uma maior compactação, densidade, daqueles em relação a estes, haja vista, que o tamanho médio das partículas dos pós de HAP comercial são menores do que as de HAP de cascas de ovos de galinha, como pode ser visto adiante.

### 3.1 Gráficos

Os histogramas relacionando o número de medidas (eixo vertical) com as respectivas faixas de valores medidos para microdureza Vickers para cada tipo de HAP (eixo horizontal), estão mostrados a seguir:

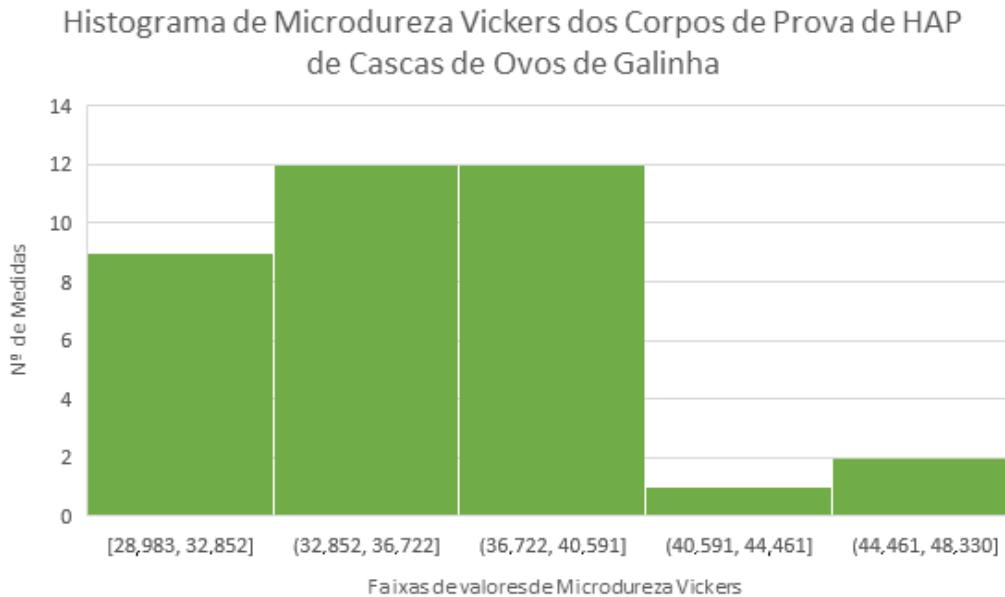


Figura 1: Histograma para HAP de cascas de ovos.

**Histograma de Microdureza Vickers dos Corpos de Prova de HAP Comercial**

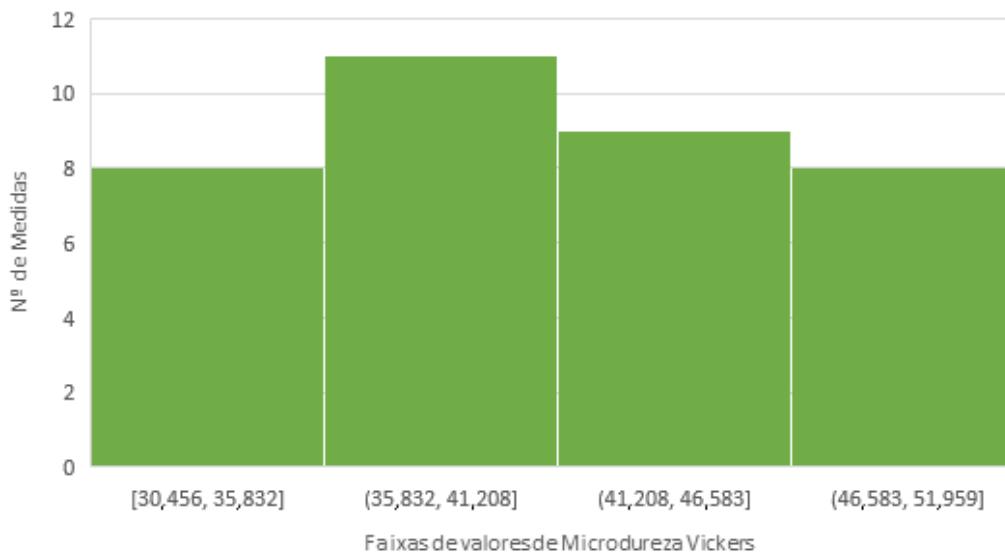


Figura 2: Histograma para HAP comercial.

Alguns dos principais resultados dos ensaios relativos à caracterização microestrutural estão comentados e podem ser vistos abaixo:

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) mostrou que as partículas do pó de HAP comercial são menores que as do pó de HAP de cascas de ovos, o que proporcionou uma maior compactação nos corpos de prova de HAP comercial. Vale ressaltar que as melhores imagens obtidas, isolando-se ao máximo, partículas dos dois pós somente foram conseguidas com fatores de ampliação distintos no MEV.

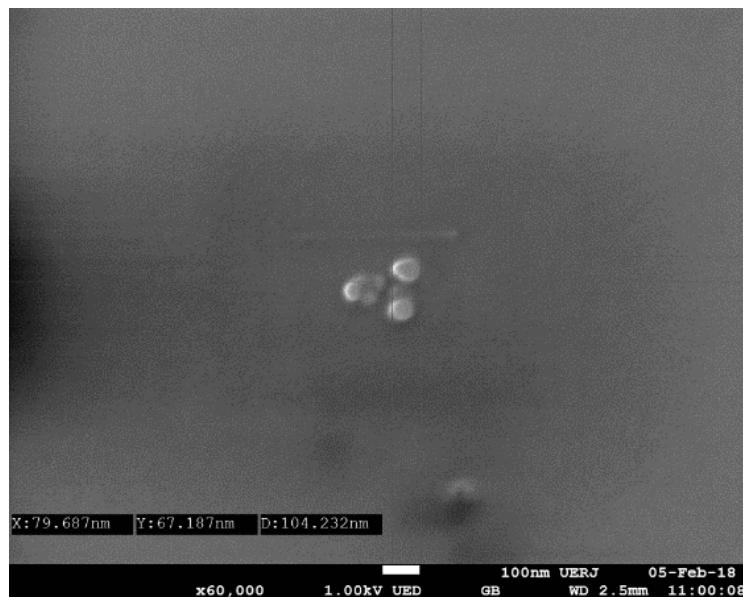


Figura 3 – Tamanho de partícula do pó de HAP comercial.

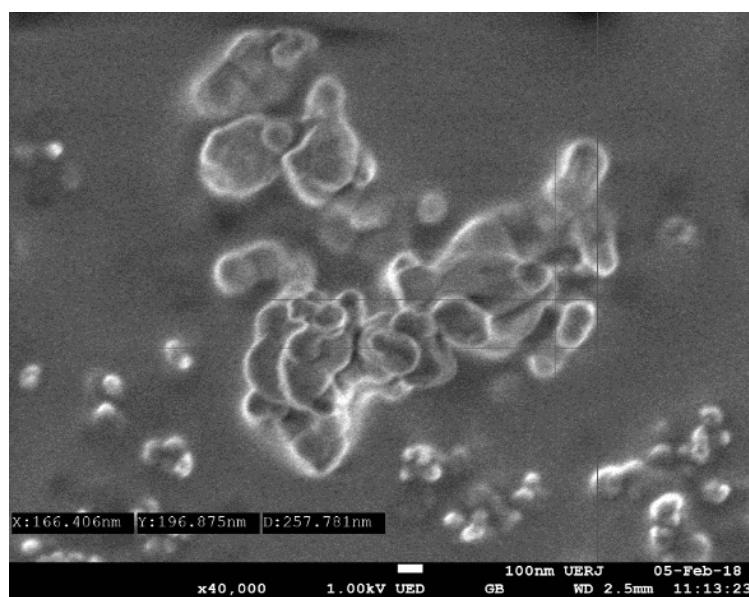


Figura 4 – Tamanho de partícula do pó de HAP de cascas de ovos.

Para a análise da difração de raio-x, destacam-se as fases obtidas a partir dos difratômetros dos corpos de prova de HAP sintetizada a partir de cascas de ovos de galinha sinterizados e ensaiados no microdourômetro e os corpos de prova de HAP comercial sinterizados e ensaiados no microdourômetro. Respectivamente, obteve-se:

### Casca de Ovo

HAP = 8,59%

Beta-TCP = 5,61%

Whitiloquita = 85,80%

### Comercial

HAP = 39,32%

Beta-TCP = 9,64%

Whitiloquita = 51,04%

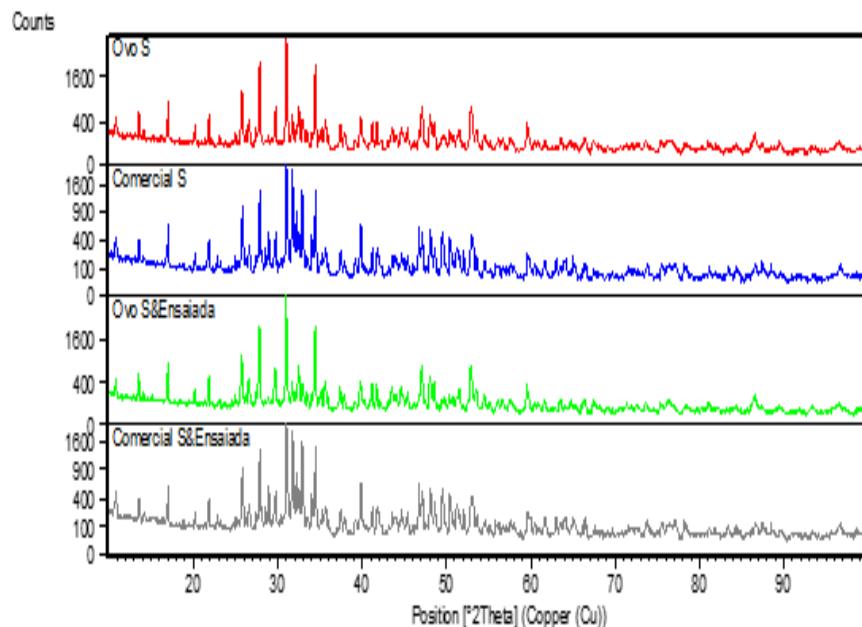


Figura 5 – Comparação entre difratogramas de corpos de prova sinterizados de HAP de casca de ovo de galinha e comercial e corpos de prova sinterizados e ensaiados dos dois materiais.

A análise termogravimétrica realizada com os pós das duas HAPs, mostrou para o pó de hidroxiapatita sintetizada a partir de cascas de ovos de galinha próxima a 100 °C, referente ao processo de vaporização de água que estava presente no material, ou seja, ocorre uma desidratação do material nesta etapa. Posteriormente, observa-se uma perda de massa em torno de 1000 °C, possivelmente associado a adsorção de gases durante essa etapa do teste, levantando a suspeita de que este material seja microporoso. Como há uma acentuada adsorção, a suspeita de microporosidade da hidroxiapatita sintetizada a partir de cascas de ovos de galinha pode vir a ser confirmada por uma análise de BET em um trabalho futuro.

Todas essas características da análise termogravimétrica destacadas acima, podem ser verificadas nos gráficos a seguir, os quais representam a análise para o pó de HAP sintetizada a partir de cascas de ovos de galinha e para o pó de HAP comercial, respectivamente.

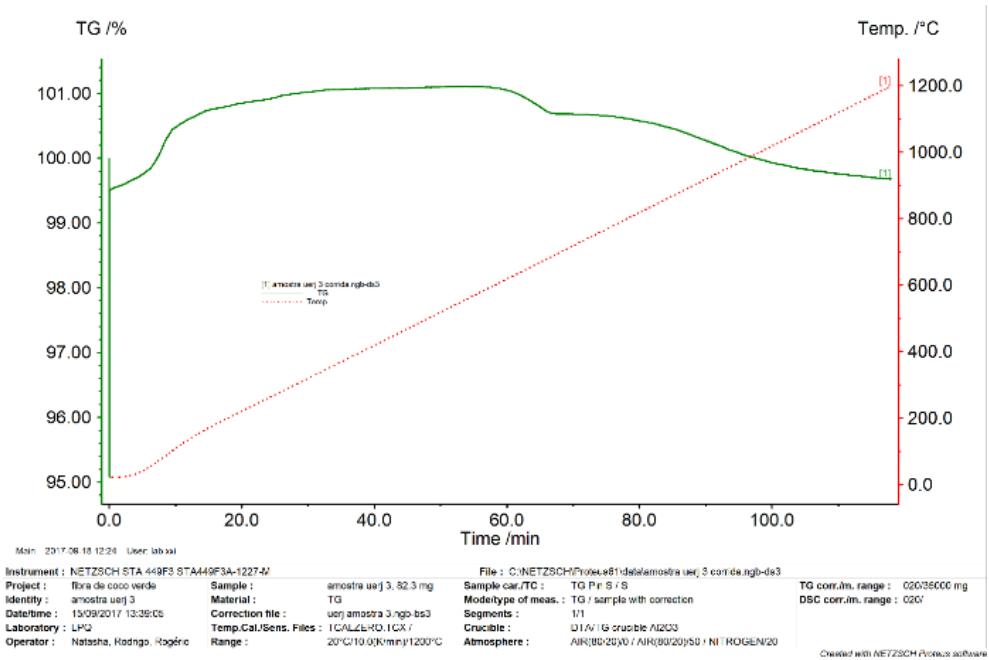


Figura 6 – Análise termogravimétrica do pó de HAP de casca de ovo de galinha.

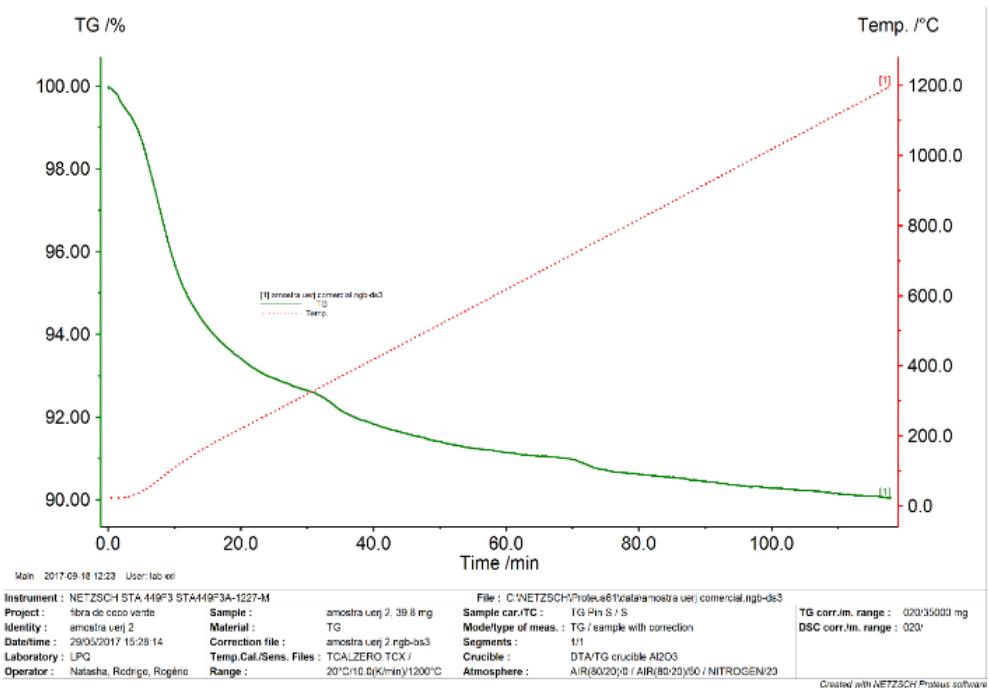


Figura 7 – Análise termogravimétrica do pó de HAP comercial.

## 4 | CONCLUSÃO

A dispersão em torno da média das medidas feitas nos corpos de prova de hidroxiapatita comercial é maior do que a dispersão das medições realizadas nos corpos de prova de HAP que usa cascas de ovos de galinha como precursor, o suficiente para contemplar a média dos valores de microdureza Vickers obtidos para

estes. A observação dos dados estatísticos obtidos, ainda nos permite verificar que a média calculada para os valores de microdureza Vickers nos corpos de prova do material sintetizado a partir de cascas de ovos, está contida dentro da dispersão em torno da média obtida para os corpos de hidroxiapatita comercial, ou seja, o desvio padrão observado nas medições para a HAP comercial engloba a média obtida para os valores verificados nos corpos de prova de hidroxiapatita de cascas de ovos de galinha.

A maior densidade dos corpos de prova de hidroxiapatita comercial em relação aos de cascas de ovos de galinha, ajuda a entender a média mais elevada de valores medidos de microdureza Vickers para este material em relação à média calculada para as medidas realizadas nos corpos de prova de HAP de cascas de ovos de galinha.

Nota-se uma razoável congruência entre os valores de microdureza Vickers medidos para ambos os materiais, com as médias das medidas diferindo em apenas 12,27%.

Com relação a análise de MEV, observou-se que o tamanho médio das partículas de HAP comercial são, em geral, menores do que as de HAP de cascas de ovos de galinha, o que ajuda a entender a maior compactação/densidade dos corpos de prova de HAP comercial e por consequência direta, a maior média de microdureza Vickers observada nos mesmos.

Devido as diferenças existentes nas porcentagens das fases observadas nas amostras utilizadas para medição de microdureza, as medidas não puderam ter dados estatísticos com maior congruência do que a observada.

Para a análise termogravimétrica observa-se para a hidroxiapatita comercial uma gradual perda de massa a partir de 100 °C (pó de HAP comercial mostra uma única fase presente) e para a HAP de casca de ovo, um significativo ganho de massa em torno desse mesmo patamar de temperatura com consequente perda de massa a cerca de 1000 °C. Este comportamento distinto, está relacionado às três fases presentes no pó de HAP oriunda de cascas de ovos de galinha. Além disso, suspeita-se que este último material citado seja microporoso devido a acentuada adsorção de gases em torno de 1000 °C.

## AGRADECIMENTOS

Os autores gostariam de agradecer aos professores Francisco José Moura e Rogério Navarro C. de Siqueira do Departamento de Engenharia de Materiais da PUC-Rio e Célio Albano da Costa Neto do Programa de Pós Graduação em Engenharia de Materiais da COPPE/UFRJ.

## REFERÊNCIAS

Andrade, A. L., (1998), *Synthesis, Caracterization, Tests and Use of HAP-91 Obtained from*

Campos, J. B., Sampaio, M. A., Di Lello, B. C. (2009), **Síntese de Hidroxiapatita Utilizando como Precursor Carbonato de Cálcio de Origem Biológica (1,2,3)**, Relatório para pedido de patente de síntese de hidroxiapatita.

Ferreira, J. R. M., da Rocha, D. N., Louro. L. H. L., Prado da Silva, M. H., (2013) **Phosphating of Calcium Carbonate for Obtaining Hydroxyapatite from the Ostrich Egg Shell**, Engineering Materials v. 587 p. 69-73.

Gomes L. C., Di Lello, B. C., Campos,J. B., Sampaio, M. A. (2012) **Synthesis and Calcium Phosphate Caracterization Using Chicken Eggs Shell as Precursor**, Cerâm. V. 58 p. 448-452.

Jiang, Y. Y., Zhu, Y. J., Li, H., Zhang, Y. G., Shen, Y. Q., Sun, T. W., Chen, F. (2007), **Preparation and Enhanced Mechanical Properties of Hybrid Hydrogels Comprising Ultralong Hydroxiapatite Nanowires and Sodium**, Journal of Colloid and Interface Science 497 266–275.

Marshall, D. B., Lawn B. R. (1979) **Residual Stress Effects in Sharp Contact Cracking**, Journal of Materials Science 14 2001 – 2012.

Muralithran, G., Ramesh S., (2000) **The Effects of Sintering Temperature on the Properties of Hydroxiapatite**, Ceramics International 26 221 – 230.

Sampaio, Maybi Fálker, (2015) **Fundamentos e Roteiro da Caracterização de Materiais por DRX/MEV-EDS e Aplicação destas Técnicas em um Estudo de Caso: Finos de uma Liga FeCrAC e os Produtos do seu Processamento Químico**, Dissertação de Mestrado PPG-EM/UERJ, Rio de Janeiro.

Scherrer, S. S., Kelly, J. R., Quinn, G. D., Xu, D. (1999) **Fracture Toughness of a Dental Porcelain Determined by Fractographic Analysis**, Dental Materials 15 342-348.

The American Society for Testing and Materials, ASTM C1327-15: **Standard Test Method for Vickers Indentation Hardness of Advanced Ceramics.**, United States of America, 2008.

Ximenes, Matheus Costa. **Análise de Tenacidade a Fratura para Carbeto de Boro a partir de Ensaios de dureza Vickers e Knoop.**, Dissertação de Mestrado em Engenharia Mecânica na área de Mecânica dos Sólidos, Programa de Pós Graduação em Engenharia Mecânica, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2016.

Zisis, T., Giannakopoulos, A. E. (2011) **Analysis of Knoop Indentation Strain Hardening Effects**, International Journal of Solids and Structures 48 3217 – 3231.

## BATERIAS LI-O<sub>2</sub> E A INFLUÊNCIA DE ESTRUTURAS CATALÍTICAS AO ELETRODO DE OXIGÊNIO

**Gustavo Doubek**

Universidade Estadual de Campinas, Faculdade  
de Engenharia Química  
Campinas – SP

**Leticia Frigerio Cremasco**

Universidade Estadual de Campinas, Faculdade  
de Engenharia Química  
Campinas – SP

**André Navarro de Miranda**

Universidade Estadual de Campinas, Faculdade  
de Engenharia Química  
Campinas – SP

**Lorrane Cristina Cardozo Bonfim Oliveira**

Universidade Estadual de Campinas, Faculdade  
de Engenharia Química  
Campinas - SP

são compostas essencialmente de um eletrodo de lítio metálico, um eletrólito e um eletrodo poroso que adsorve oxigênio. Na descarga, o lítio metálico (ânodo) é oxidado formando íons Li<sup>+</sup> que por sua vez são conduzidos através do eletrólito até o cátodo onde a reação com o oxigênio ocorre. Durante a carga há liberação de oxigênio, revertendo o processo. Apesar dos diversos avanços alcançados nos últimos anos, ainda são muitos os desafios a serem enfrentados para que seja desenvolvido um protótipo comercial aplicável aos veículos elétricos. Dentre esses desafios estão o desenvolvimento de um eletrodo difusor de gás eficiente, um eletrólito estável dentro da faixa de potencial de operação da célula e catalisadores que promovam uma melhor ciclabilidade e eficiência do dispositivo. Nesse sentido, esse capítulo introduz os conceitos básicos acerca da tecnologia lítio-O<sub>2</sub>, apresenta os avanços já obtidos, bem como os desafios a serem enfrentados nos próximos anos.

**PALAVRAS-CHAVE:** Baterias Li-O<sub>2</sub>, Eletrodos porosos, Dispositivos de armazenamento de energia.

**ABSTRACT:** Li-O<sub>2</sub> or Li-Air batteries are energy storage devices which have the highest possible energy density. With a capacity 5 times greater than current lithium ion batteries and an energy density paired with gasoline, the Li-O<sub>2</sub> battery has

**RESUMO:** Baterias Li-O<sub>2</sub> ou Li-arsão são dispositivos eletroquímicos para o armazenamento de energia elétrica que possuem a maior densidade energética possível. Com uma capacidade aproximadamente 5 vezes maior do que baterias tradicionais de íons de lítio e densidade energética semelhante à gasolina, as baterias Li-O<sub>2</sub> tem atraído a atenção dos pesquisadores. Resumidamente, esses são dispositivos eletroquímicos para o armazenamento de energia elétrica baseados na reação de íons de Lítio com o oxigênio. As baterias de Li-O<sub>2</sub>

attracted the attention of researcher in the field. In summary, these are electrochemical devices for energy storage based on the reaction between lithium ions and oxygen. They consist of a metallic lithium foil, an electrolyte solution and a porous electrode that adsorbs oxygen. During discharge, the lithium anode is oxidized to  $\text{Li}^+$ , which are conducted through the electrolyte to the cathode, where the reaction with oxygen occurs. During charge, the process is reversed, releasing oxygen. Despite the many technological advances achieved during the past years, there are still many challenges to be surpassed so that a commercial prototype is available for electric vehicles application. Among these challenges are the development of an efficient gas diffusion electrode, a stable electrolyte solution within the potential range of cell operation and catalysts that promote a better cycling and device efficiency. Accordingly, this chapter introduces the basic concepts of the  $\text{Li}-\text{O}_2$  technology, reports the improvements and the challenges to be faced in the upcoming years.

**KEYWORDS:** Li-O<sub>2</sub> batteries, Porous electrodes, Energy storage devices.

## 1 | BREVE INTRODUÇÃO ÀS BATERIAS LÍTIO-AR

Baterias de Litio-O<sub>2</sub> ou ainda Lítio-Ar são dispositivos eletroquímicos para o armazenamento de energia elétrica baseados na reação de íons de Lítio com o oxigênio, seja ele atmosférico ou não (BRUCE *et al.*, 2012). O interesse em tal tecnologia advém da sua altíssima densidade energética, sendo comparada a densidade energética de combustíveis fósseis, como a Gasolina (GIRISHKUMAR *et al.*, 2010). Dispositivos Li-O<sub>2</sub> tem uma densidade energética teórica (excluindo oxigênio) de 11.430 Wh.kg<sup>-1</sup>, e uma densidade energética prática estimada em ~ 3500 Wh.kg<sup>-1</sup> (IMANISHI; LUNTZ; BRUCE, 2014). Tal valor é bastante superior aos atuais 200 – 250 Wh.kg<sup>-1</sup> de baterias tradicionais de Li-íon, o que as tornam candidatas favoráveis a uma série de aplicações caso se possam vencer os inúmeros desafios tecnológicos e científicos ainda existentes dos quais são aqui colocados alguns (IMANISHI; LUNTZ; BRUCE, 2014).

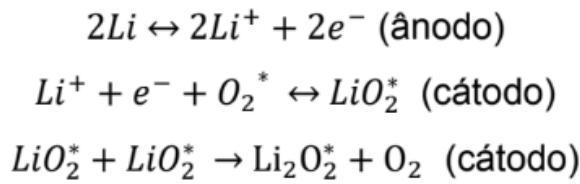
A grande diferença entre baterias de íons-lítio e lítio oxigênio reside na forma como o dispositivo funciona. Em baterias tradicionais a carga e descarga das células ocorre por um processo de intercalação dos íons  $\text{Li}^+$  em sais contendo principalmente Fe, Co e Mn, assim a massa do lítio corresponde apenas a uma pequena fração da massa total do dispositivo. Em baterias Li-O<sub>2</sub> a carga e descarga advêm de reações eletroquímicas entre os íons de  $\text{Li}^+$  e o O<sub>2</sub> diretamente (RAHMAN; WANG; WEN, 2014). Logicamente ainda há a necessidade de uma matriz condutora para que estas reações possam ocorrer, porém estas são usualmente a base de carbono, com alta área superficial, tornando assim o dispositivo muito mais leve para uma mesma capacidade de carga.

Existem quatro diferentes tipos de baterias Li-O<sub>2</sub>, e elas são classificadas quanto ao tipo de eletrólito empregado em sua construção, podendo ser aquosas, não aquosas (ou apróticas), híbridas e de estado sólido. Devido à complexidade dos dispositivos das

demais configurações, as células apróticas são as mais frequentemente estudadas e serão apenas essas abordadas nesse capítulo (GIRISHKUMAR *et al.*, 2010).

Na literatura encontramos as terminologias Li-O<sub>2</sub> e Li-ar para a tecnologia, sendo a terminologia Li-O<sub>2</sub> a mais usual em artigos científicos visto que a maioria dos autores traz resultados utilizando O<sub>2</sub> puro como gás reagente. De qualquer modo, a base de seu funcionamento é igual e se baseia nas reações entre o Li<sup>+</sup> e o O<sub>2</sub>.

Apesar de ser uma reação simples, há vários mecanismos propostos na literatura e uma discussão sobre os intermediários, o que também irá depender do eletrólito e eletrodo empregado. Porém, de modo simplificado podemos descrever tais reações como abaixo (IMANISHI; LUNTZ; BRUCE, 2014; RAHMAN; WANG; WEN, 2014):



Na bateria temos que no ciclo de descarga o Li<sup>+</sup> em solução reage com o O<sub>2</sub> adsorvido na superfície de um material catalítico. Para completar a reação há ainda a participação de 1 elétron que foi conduzido pelo material do eletrodo. Logo também vemos que para que o dispositivo funcione há a necessidade que o material do eletrodo seja condutor elétrico e que também seja recoberto por um material que permita a adsorção do oxigênio. O O<sub>2</sub> adsorvido pode ter sua origem tanto do ar atmosférico como do gás puro, difundindo-se pelo eletrodo até chegar em um sítio ativo que o adsorve. Logo também se percebe que para o funcionamento deste dispositivo há o que chamamos de tripla-fase reacional (SHAO *et al.*, 2012). Nesta região coexistem a fase sólida (eletrodo), fase líquida (solução eletrolítica) e fase gasosa (ar ou O<sub>2</sub>). O gerenciamento e importância desta tripla fase será discutido mais a frente. A reação entre o Li<sup>+</sup> e o O<sub>2</sub> adsorvido resulta primordialmente no peróxido de Lítio (Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) como produto de descarga que se acumula no eletrodo da bateria.

No ciclo de carga da bateria, temos a reação reversa, na qual o Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub> é decomposto novamente em íons de Li<sup>+</sup> e O<sub>2</sub> molecular que retorna para a atmosfera. Esta reação também libera um elétron que é conduzido até o outro polo da bateria. Neste outro eletrodo o Li<sup>+</sup> em solução é reduzido para lítio metálico. Assim um dos eletrodos da bateria precisa ser composto de um material poroso para a difusão e adsorção do O<sub>2</sub> e também para acomodar o Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub> formado, e o outro eletrodo tipicamente consiste em uma placa de lítio metálico, que é oxidada e reduzida nos ciclos de descarga e carga, respectivamente. Outro ponto importante para destacar, embora seja alvo de discussão nos tópicos subsequentes, diz respeito à decomposição do Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Por ser um produto sólido que durante a descarga recobre o eletrodo de O<sub>2</sub>, há inúmeros problemas decorrentes como entupimento da matriz porosa, desativação do sítio

ativo e isolamento elétrico do mesmo além de um gasto energético alto para a sua decomposição devido à energia de ativação para a reação, reduzindo assim a eficiência global e vida útil do dispositivo (GITTLESON; RYU; TAYLOR, 2014) we observe the precipitation of stable and reversible lithium superoxide ( $\text{LiO}_2$ ). Por isso é fundamental tanto e seleção dos materiais, como o controle sobre a morfologia do eletrodo de  $\text{O}_2$  para mitigar tais fenômenos.

Neste capítulo serão apresentados os principais desafios tecnológicos e científicos desta tecnologia e também uma discussão sobre os principais materiais utilizados para a construção dos eletrodos de oxigênio, suas limitações e avanços.

## 2 | DESAFIOS TECNOLÓGICOS PARA A TECNOLOGIA LÍTIO-AR

Conforme mencionado anteriormente, a tecnologia lítio-ar tem um grande potencial devido à sua alta densidade energética teórica. Entretanto, durante o funcionamento do dispositivo, uma série de fenômenos - como a formação de dendritos de lítio, obstrução dos poros do cátodo e passivação elétrica, instabilidade e evaporação do eletrólito, ocorrência de reações paralelas – faz com que o dispositivo assuma características como baixas ciclabilidade e estabilidade eletroquímica e baixa eficiência elétrica, fatores que entravam a atual aplicação dessa classe de células em dispositivos elétricos práticos (GIRISHKUMAR *et al.*, 2010).

O ânodo de lítio da célula de lítio- $\text{O}_2$  é o seu componente mais bem consolidado, de modo que a maior parte dos desafios que a tecnologia enfrenta estão associados ao cátodo. Ainda assim, a formação de dendritos de lítio se apresenta como um problema para as baterias, pois afeta a segurança do dispositivo. Durante a carga, a reação de redução do lítio ocorre preferencialmente em regiões de alta energia superficial, com defeitos cristalinos, o que leva a formação dessas estruturas pontiagudas que podem ocasionar um curto-círcuito na bateria, caso se desprendam do ânodo. O crescimento dos dendritos é favorecido pela aplicação heterogênea de densidades de correntes sobre a interface metal-eletrólito, na qual os pontos de alta condutividade dos íons de lítio aceleram o crescimento do lítio metálico (FAROOQUI; AHMAD; HAMID, 2017; JANG; HIDAKA; ISHIHARA, 2013). Algumas estratégias encontradas para se evitar este fenômeno são o revestimento do ânodo com cerâmicas porosas, polímeros semipermeáveis ou filmes de carbono (XU *et al.*, 2017), o encapsulamento do lítio metálico em nanoestruturas (LIANG *et al.*, 2015) ou a utilização de aditivos que formam amalgamas (e.g.  $\text{Mg}^{2+}$ ) (RICHARDSON; CHEN, 2007).

Em relação aos desafios relacionados ao cátodo, a ocorrência de reações paralelas é uma questão frequentemente abordada em estudos envolvendo a tecnologia lítio-ar. A cinética lenta das reações das baterias de lítio-ar torna necessária a aplicação de altos sobrepotenciais, principalmente durante a carga, fato que induz a degradação de diversos componentes da célula, sendo degradação do material do cátodo e do

eletrólito os mais recorrentes. Tais subprodutos são difíceis de decompor e acabam por bloquear os caminhos para a passagem de  $O_2$  e de íons (LIU *et al.*, 2017a).

Materiais carbonosos são materiais bem estabelecidos para aplicação em eletrodos para dispositivos de armazenamento de energia. Entretanto, já foi observado que o  $Li_2O_2$  depositado no eletrodo como produto de descarga causa alterações importantes no volume do material de carbono, acarretando na degradação dessa estrutura e, consequentemente, num desempenho insatisfatório da célula. Alguns estudos reportam a oxidação desse carbono do cátodo e a formação de grupos epóxi e carbonados, principalmente  $Li_2CO_3$ , um produto insolúvel no eletrólito que causa a obstrução dos poros do cátodo e passivação elétrica do mesmo (MCCLOSKEY *et al.*, 2012). Além disso, o carbonato de lítio é decomposto apenas em potenciais altos ( $>4,0$  V vs.  $Li^+/Li^0$ ), o que causaria a degradação do eletrólito (LIU *et al.*, 2017a).

A escolha da solução eletrolítica é também um dos grandes desafios que as baterias Li-ar enfrentam. Os eletrólitos não aquosos são compostos por um solvente e um sal de lítio, e têm profunda influência nas reações catódicas, anódicas e na ciclabilidade das baterias. Os solventes mais usados são éteres (e.g. DME), amidas (e.g. DMF, DMA), sulfonas (e.g. TMS, EMS), líquidos iônicos (e.g. PP13TFSI) e DMSO. Os sais de lítio mais utilizados são o  $LiPF_6$ ,  $LiClO_4$ ,  $LiTFSI$ ,  $LiBF_4$ ,  $LiB(CN)_4$ ,  $LiNO_3$  e  $LiSO_3CF_3$ . Não é tão simples determinar o eletrólito para o sistema  $Li-O_2$ , uma vez que a eficiência do mesmo depende da sinergia entre o solvente, o sal, o material catódico, o ânodo e a janela de potencial em que se trabalha (IMANISHI; LUNTZ; BRUCE, 2014). A instabilidade tanto do solvente quanto do sal na presença das espécies intermediárias da reação de redução do oxigênio (RRO), como o superóxido e óxidos de lítio, e do peróxido de lítio (FAROOQUI; AHMAD; HAMID, 2017) sobrecarrega a célula e promove a ocorrência de reações secundárias que levam a formação de subprodutos de reação. Radicais superóxido formados durante o processo de descarga podem reagir com átomos de carbono do eletrólito, levando à degradação do mesmo (LIU *et al.*, 2017a). Eletrólitos à base de carbonato, por exemplo, são conhecidos por sofrer ataque nucleofílico e formar  $LiOH$ ,  $Li_2CO_3$  e outros carbonatos orgânicos. Por outro lado, solventes dos grupos dos éteres, aminos e sulfonados promovem a formação do  $Li_2O_2$  como principal produto de descarga. As propriedades do eletrólito empregado influenciam fortemente na química da célula. Além de uma janela de operação satisfatória, o número de Donor é um parâmetro relevante para a escolha do eletrólito. Alguns estudos demonstram que em eletrólitos com número de Donor alto, a reação de desproporção do  $LiO_2$  induz à precipitação do  $Li_2O_2$  em partículas toroidais, que leva a uma menor passivação do eletrodo para a reação eletroquímica na superfície (WANG *et al.*, 2017).

Além desses fatores que entravam a ciclabilidade do dispositivo, a baixa eficiência elétrica das células lítio-ar também é um desafio que adia sua aplicação prática. Os dispositivos lítio-ar atuais exibem altos sobrepotenciais associados às reações direta e reversa. O sobrepotencial é definido como a diferença entre o potencial de carga

ou descarga em relação ao potencial padrão de reação de formação do  $\text{Li}_2\text{O}_2$ , que é 2,96 V. Esse valor corresponde à energia adicional requerida pelo sistema para conduzir as reações eletroquímicas a uma dada densidade de corrente, uma vez que a presença de uma corrente elétrica leva o sistema para fora do estado de equilíbrio, e, portanto, os potenciais dos eletrodos apresentam valores diferentes do equilíbrio ( $U_0$ ). Quanto maiores os sobrepotenciais das reações de carga e descarga, mais baixa a eficiência do sistema (TICIANELLI E GONZALES). Na prática, devido aos efeitos de polarização, o potencial de descarga encontra-se entre 2,5 - 2,8 V e o de carga em potenciais acima de 4 V.

Em termos numéricos, a eficiência elétrica atual das células lítio-ar é de cerca de 60-70%, bem abaixo dos 90% apresentados pelos sistemas de propulsão elétricos em operação (GIRISHKUMAR *et al.*, 2010). Analisando a Figura 1 é possível observar que o sobrepotencial de carga é significativamente superior ao de descarga. Isso se deve ao fato de que o gasto energético necessário para a degradação dos produtos de descarga é superior à energia necessária para a formação dos mesmos.

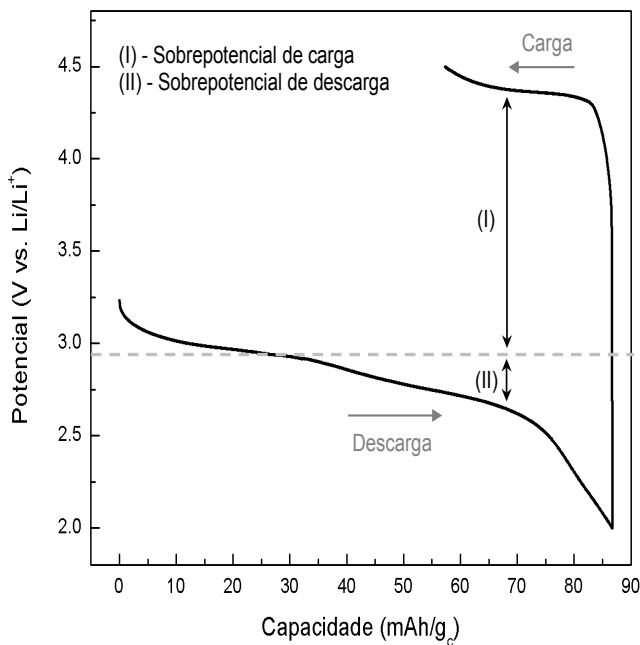


Figura 1: Sobrepotenciais de carga e descarga em um ciclo de célula lítio-O<sub>2</sub>.

Nesse sentido, um dos grandes desafios para a promoção dos sistemas lítio-ar é o desenvolvimento de eletrocatalisadores, materiais que atuam na redução da barreira de ativação das reações de carga e descarga, também chamada polarização do eletrodo, favorecendo sua cinética. Na sessão seguinte os estudos acerca desses materiais serão abordados.

### 3 | CONSTRUÇÃO DOS ELETRODOS E MATERIAIS APLICADOS

O eletrodo difusor de ar convencional possui três componentes principais:

suporte, catalisador e binder. O suporte deve ser condutor elétrico e fornecer área para a deposição do material ativo, o catalisador. O catalisador, conforme mencionado na seção anterior, tem a função de diminuir a polarização do eletrodo, facilitando a cinética das reações de redução e evolução de oxigênio. O ligante é utilizado para integrar e manter esses componentes numa matriz coesa. Sendo assim, um eletrodo difusor eficiente deve apresentar uma alta área disponível para a coexistência das fases ativas envolvidas na reação de redução do oxigênio: o oxigênio (dissolvido no eletrólito), o eletrólito e o material ativo condutor (WEN; SHEN; LU, 2015). É necessário ajustar a interface das três fases para que o ar possa difundir por todo o volume do eletrólito e esse possa adsorver na superfície do catalisador, mas não inundá-la a ponto de impedir a chegada do gás até ela (CHENG; CHEN, 2012). Este balanço de áreas chamamos de tripla fase reacional, conforme já comentado.

### 3.1 Suporte

Carbono ativado, nanotubos de carbono, fulerenos, grafeno são todos materiais a base de carbono bem estabelecidos como opções interessantes para aplicação em eletrodos para dispositivos eletroquímicos de armazenamento de energia, como capacitores e pseudocapacitores, células a combustível, baterias de metal-ar, etc. O sucesso desses materiais para esse tipo de aplicação se deve à sua alta condutividade elétrica, estabilidade química, rápida transferência de carga durante as reações redox, alta área superficial, síntese e funcionalização descomplicadas, vasta disponibilidade e baixo custo (TO *et al.*, 2015).

Assumindo os materiais carbonosos como a melhor opção disponível para o desenvolvimento dos eletrodos para células lítio-ar, a relação entre a capacidade de descarga e o volume, diâmetro e distribuição de tamanho de poro têm sido vastamente investigados. Diversos estudos acerca da porosidade do eletrodo de oxigênio identificaram uma série de fatores que favorecem uma melhor capacidade da célula. A porosidade do carbono, e espessura do eletrodo, a carga de carbono são fatores que influenciam o desempenho e a capacidade de descarga (YOUNESI *et al.*, 2011). A quantidade de eletrólito no eletrodo (XIAO *et al.*, 2010) e a área superficial umedecida pelo eletrólito (READ, 2002) também foram reportados como parâmetros significativos. Atualmente, sabe-se também que a área superficial do carbono não deve ser considerada de maneira isolada, mas juntamente com a distribuição dos tamanhos dos poros e o volume do poro conforme estudos que demonstraram que o volume dos mesoporos de carbono foi o parâmetro que mais afetou a capacidade de descarga da célula (KUBOKI *et al.*, 2005; XIAO *et al.*, 2010). Para Zheng *et al.*, 2011 poros na faixa dos microporos, tem suas entradas rapidamente obstruídas seja pelo eletrólito ou pelo  $\text{Li}_2\text{O}_2$  entravando acessos futuros ao interior da superfície do carbono, enquanto carbonos com poros na faixa dos macroporos são facilmente encharcados pelo eletrólito, reduzindo a formação das junções triplas (ZHENG *et al.*, 2011). Uma

microestrutura ótima não só aumenta os sítios acessíveis eletroquimicamente como também fornece um caminho de difusão curto para a transferência de oxigênio (PARK *et al.*, 2012).

Diversos exemplos de eletrodos carbonáceos são encontrados na literatura. Em um dos primeiros trabalhos com baterias Li-O<sub>2</sub>, Abraham e Jiang (1996) utilizaram negro de fumo (*carbon black*) e pó de grafite para o desenvolvimento de uma matriz porosa com área superficial de 40 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>. Foi alcançada uma capacidade de 1500 mAhg<sup>-1</sup>, todavia apenas três ciclos de carga e descarga foram realizados. O negro de fumo Super P®, com 67 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> de área superficial, é amplamente encontrado na literatura como componente principal de eletrodos. Read (2002) testou diferentes tipos de eletrólitos utilizando este eletrodo. Foram atingidos até 2100 mAhg<sup>-1</sup> de capacidade, mas as células também não realizavam mais que 5 ciclos de carga e descarga. Ogasawara e colaboradores (2006) with the potential to address the key problem of global warming. However, their ability to store energy is limited by the quantity of lithium that may be removed from and reinserted into the positive intercalation electrode, Li(x doparam este eletrodo com um catalisador de dióxido de manganês eletrolítico (EMD) e assim conseguiram realizar até 50 ciclos de carga e descarga. Contudo a capacidade inicial da bateria de 1000 mAhg<sup>-1</sup> foi progressivamente reduzida até 600 mAhg<sup>-1</sup>. Jung e colaboradores (2012) testaram este eletrodo em conjunto com um eletrólito de TEGDME/LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> e conseguiram a execução de 100 ciclos de 1000 mAhg<sup>-1</sup> sem perda de capacidade no decorrer da ciclagem. Pode-se notar, portanto, que todo o conjunto da célula – eletrodos, eletrólitos e membranas – trabalham em sinergia e afetam o resultado final da ciclagem. Estruturas mais elaboradas de carbono, como nanotubos de carbono (CNTs) e grafeno (rGO), se mostraram altamente eficientes para o funcionamento das baterias Li-O<sub>2</sub>. Nomura, Ito e Kubo (2017) conseguiram capacidades de até 5000 mAhg<sup>-1</sup> e 76 ciclos com a utilização de folhas de nanotubo de carbono com 60 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>. Wang e colaboradores (2012) atingiram 11000 mAhg<sup>-1</sup> de capacidade em longas descargas com a utilização de óxido de grafeno (378 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>) com diâmetros de poros hierárquicos (macro-meso-microporos) e dopado com níquel. Estes conseguiram realizarem 10 ciclos de carga e descarga com total reversão dos produtos de reação, limitando a capacidade da reação em 2000 mAhg<sup>-1</sup>. Como já comentando, o excepcional desempenho dos CNTs e rGO se devem principalmente à alta área superficial e grande disponibilidade de sítios ativos.

### 3.2 Catalisadores

Várias classes de materiais vêm sendo estudadas para esse fim, dentre eles os principais são os óxidos de metais de transição (como óxido de manganês e cobalto), os metais nobres (como ouro, platina, paládio, rutênio), sulfetos, carbetas e nitretos e os bifucionais que, na prática, é a combinação de várias dessas classes.

Uma das maiores eficiências já reportadas na literatura foi obtida por Lu e

colaboradores (2010) utilizando um catalisador bifuncional de ouro e platina. Os resultados obtidos indicaram que o ouro é um bom catalisador da reação de redução do oxigênio, enquanto a platina favorece a cinética da reação de evolução de oxigênio. Combinando esses dois materiais os sobrepotenciais dos processos de carga e descarga foram reduzidos significativamente, resultando em um dispositivo com eficiência global de 77% (LU *et al.*, 2010a, 2010b).

Fu e colaboradores (2018) desenvolveram um eletrodo genérico para baterias metal-ar contendo óxido de níquel-manganês ( $\text{Ni}_6\text{MnO}_8$ ) e nanofios de ouro (Au-NWs). Este catalisador foi considerado bifuncional, pois o óxido de metais de transição promoveu a reação de evolução do oxigênio (carga), enquanto o metal nobre catalisou a reação de redução do oxigênio (descarga). Cai e colaboradores (2016) utilizando um eletrodo contendo óxido de manganês ( $\text{MnO}_2$ ), óxido de lantâno ( $\text{La}_2\text{O}_3$ ), e nanopartículas de platina suportadas em carbono (Pt/C), em bateria Li-O<sub>2</sub>, alcançaram excepcional capacidade de 2700 mAhg<sup>-1</sup>, com funcionamento de 56 ciclos.

Lu e colaboradores (2016) utilizando nanopartículas de irídio crescidas em placas de óxido de grafeno reduzido (Ir-rGO) conseguiram baixar o potencial de carga para 3,2 V, nos 40 primeiros ciclos da bateria. Tal feito foi alcançado com a limitação capacidade de descarga em 1000 mAhg<sup>-1</sup>, fazendo com que se formasse majoritariamente a espécie  $\text{LiO}_2$ , e não o  $\text{Li}_2\text{O}_2$ . O  $\text{LiO}_2$  é um produto de mais fácil reversibilidade que o  $\text{Li}_2\text{O}_2$  e, portanto, se decompõe em menores potenciais. Já Su, Dou e Wang (2015) conseguiram reduzir o potencial de carga das baterias para 3,5 V com a utilização de nanopartículas multifacetadas de ouro. Segundo os autores, a exposição de diferentes planos cristalinos fornece grande quantidade de sítios ativos, o que facilita a reação de decomposição do  $\text{Li}_2\text{O}_2$ .

Asadi e colaboradores (2018) desenvolveram um eletrodo contendo nanopartículas de disulfeto de molibdênio ( $\text{MoS}_2$ ) para baterias Li-ar, e obtiveram notáveis 750 ciclos de 500 mAhg<sup>-1</sup> de capacidade. Vários fatores colaboraram para o excepcional funcionamento desta célula: (a) a utilização de nanopartículas gerou eletrodos com alta área superficial e alto número de sítios ativos; (b) a baixa interação química de partículas de  $\text{Li}_2\text{O}_2$  sobre placas de sulfetos facilitou a reversibilidade deste produto. Quando são utilizados catalisadores óxidos, pode existir a formação de ligações covalentes, que são dificilmente revertidas durante a carga; (c) sítios de molibdênio, quando em contato com o eletrólito, neste caso uma mistura de líquido iônico e DMSO, tendem a promover a formação de superóxido ( $\text{O}_2^\cdot$ ), que funciona como sítio ativo para crescimento do  $\text{Li}_2\text{O}_2$ ; (d) outra técnica inovadora utilizada pelos autores foi o recobrimento do eletrodo de lítio com uma camada de carbonato de lítio. Com esta metodologia, o Li permaneceu protegido da contaminação com CO<sub>2</sub> e humidade.

## 4 | NOVOS RUMOS E PERSPECTIVAS

Considerando que arquitetura do cátodo, catalisador e eletrólito são todos fatores que influenciam no desempenho da célula, nos últimos anos os esforços das pesquisas envolvendo a tecnologia lítio-ar tem sido focados em desenvolver projetos alternativos para componentes da célula, de modo a amenizar a ocorrência das reações paralelas e alcançar um dispositivo de alto desempenho. Algumas das estratégias envolve o projeto de um cátodo livre de carbono, a promoção da decomposição dos subprodutos e o uso de mediadores para as reações redox (LIU *et al.*, 2017a).

Atacando a primeira estratégia, alguns estudos que utilizaram cátodos de Au, TiO<sub>2</sub>, Ru, TiN reportam uma diminuição significativa do acúmulo de subprodutos no eletrodo de ar. Liu e colaboradores (2017b) desenvolveram um cátodo de nanopartículas de Ru crescidas em uma espuma de níquel porosa ultraleve. O resultado foram células com ciclagem estável por mais de 100 ciclos sem queda de potencial. Além disso, a não evolução de CO<sub>2</sub> durante a operação da célula indicam que o eletrodo em questão pode catalisar de forma efetiva as reações de redução e evolução de oxigênio (LIU *et al.*, 2017a). Já Kim *et al.* (2017) avaliaram um eletrodo que consistia de nitreto de Titânio (TiN) mesoporoso que se mostrou resistente ao crescimento espacial do Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, evitando o desprendimento das partículas de peróxido de lítio do cátodo. Isso favorece uma maior ciclabilidade da célula (KIM *et al.*, 2017).

Para favorecer a decomposição do Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> acumulado no eletrodo durante o processo de ciclagem, Song e colaboradores (2017) apresentaram um cátodo que combinou Ir e B<sub>4</sub>C e um éter como solvente do eletrólito. Eles observaram que um efeito sinérgico entre os componentes do eletrodo difusor de gás favoreceu a decomposição do carbonato de lítio a um potencial relativamente baixo. Já Zhang *et al.* (2018) relataram o uso de uma solução de 1 mol L<sup>-1</sup> de LiTFSI em TEGDME como eletrólito e esse composto, que tem um alto número de Donor, seria um excelente agente solvatador dos produtos de reação Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> e LiOH. Esses compostos solvatados não obstruem e não passivam o eletrodo, além de serem completamente decompostos durante a carga (ZHANG *et al.*, 2018).

Em termos de atividade catalítica os trabalhos mais recentes da área sugerem o uso de mediadores redox. Uma grande variedade de compostos tem sido apresentada como alternativas para esse fim, sendo os principais o iodeto de lítio (LiI), tetramethylpiperidinyloxi (TEMPO), dihydrodimethylphenazine (DMPZ) e tetrathiafulvalene (TTF). Todos eles são adicionados ao eletrólito e funcionam como carregadores de elétrons, da superfície do cátodo até o Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, acelerando a formação e a decomposição do peróxido de lítio (WANG *et al.*, 2017).

Todas essas questões tecnológicas que ainda precisam ser esclarecidas estão associadas a uma falta de conhecimento acerca dos complexos fenômenos que ocorrem durante a operação da célula, sendo eles, catálise, transporte de íons e difusão de gases. No caminho para um melhor entendimento sobre tais fenômenos,

a aplicação de medidas eletroquímicas (como voltametria cíclica e espectroscopia de impedância eletroquímica) associadas à métodos de espectroscopia (Raman, FTIR e DRX) e técnicas *in situ* se apresentam como uma opção promissora. A evolução de picos de Raman do sal e solvente do eletrólito, suporte do eletrodo, óxido e peróxido de lítio e do catalisador durante os processos de descarga e carga foi apresentada por Gittleson e colaboradores (2014). Com esses resultados, eles puderam inferir sobre a reorganização da estrutura da superfície (aumento da intensidade do pico de ouro) e sobre o recobrimento do eletrodo no caminho até o final de uma descarga. Já Mozhzhukhina *et al.* (2013), em uma ciclagem com FTIR *in situ*, observaram que durante a carga, quando aplicados potenciais superiores a 4,2 ocorria a formação de picos negativos em comprimentos de onda relacionados à vibração do grupo SO<sub>2</sub>. Isso foi associado por eles à decomposição do solvente DMSO e formação do subproduto DMSO<sub>2</sub>. Através de técnicas como essas informações importantes sobre o funcionamento do dispositivo têm sido obtidas.

## 5 | CONCLUSÃO

Neste capítulo foram apresentados os conceitos básicos acerca da tecnologia lítio-O<sub>2</sub>. Apesar do grande potencial tecnológico e dos notáveis avanços realizados desde a publicação original que deu origem à tecnologia, mostramos que muitos ainda são os desafios para a consolidação de um sistema robusto que possa ser aplicado a sistemas comerciais. O desenvolvimento de novos materiais juntamente com o avanço em técnicas de caracterização em regime dinâmico de operação (*in-situ* e *operando*) consistem em um grande avanço em direção à viabilização o desenvolvimento de um protótipo real para aplicação dessa classe de células em dispositivos elétricos

## REFERÊNCIAS

- ASADI, M. et al. **A lithium-oxygen battery with a long cycle life in an air-like atmosphere**. Nature, v. 555, n. 7697, p. 502–506, 2018.
- BRUCE, P. G. et al. **Li–O<sub>2</sub> and Li–S batteries with high energy storage**. Nature Materials, v. 11, n. 02, p. 172–172, 2012.
- CAI, K. et al. **Gradient Mn-La-Pt catalysts with three-layered structure for Li–O<sub>2</sub> battery**. Scientific Reports, v. 6, p. 1–8, 2016.
- CHENG, F.; CHEN, J. **Metal – air batteries : from oxygen reduction electrochemistry to cathode catalysts**. Chem. Soc. Rev., v. 41, n. 207890, p. 2172–2192, 2012.
- FAROOQUI, U. R.; AHMAD, A. L.; HAMID, N. A. **Challenges and potential advantages of membranes in lithium air batteries: A review**. Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 77, n. July 2016, p. 1114–1129, 2017.
- FU, G. et al. **Robust bifunctional oxygen electrocatalyst with a “rigid and flexible” structure for air-cathodes**. NPG Asia Materials, v. 10, n. 7, p. 618–629, 2018.

GIRISHKUMAR, G. et al. **Lithium-air battery: Promise and challenges**. Journal of Physical Chemistry Letters, v. 1, n. 14, p. 2193–2203, 2010.

GITTLESON, F. S. et al. **Catalyst and electrolyte synergy in Li–O<sub>2</sub> batteries**. Physical Chemistry Chemical Physics, v. 16, n. 7, p. 3230–3237, 2014.

GITTLESON, F. S.; RYU, W. H.; TAYLOR, A. D. **Operando observation of the gold-electrolyte interface in Li–O<sub>2</sub> batteries**. ACS Applied Materials and Interfaces, v. 6, n. 21, p. 19017–19025, 2014.

IMANISHI, N.; LUNTZ, A. C.; BRUCE, P. **The Lithium Air Battery: Fundamentals**. [s.l.: s.n.]. v. 1

JANG, I. C.; HIDAKA, Y.; ISHIHARA, T. **Li metal utilization in lithium air rechargeable batteries**.

Journal of Power Sources, v. 244, p. 606–609, 2013.

JUNG, H.-G. et al. **An improved high-performance lithium-air battery**. Nature chemistry, v. 4, n. 7, p. 579–85, 2012.

KIM, B. G. et al. **Ordered Mesoporous Titanium Nitride as a Promising Carbon-Free Cathode for Aprotic Lithium-Oxygen Batteries**. ACS Nano, v. 11, n. 2, p. 1736–1746, 2017.

KUBOKI, T. et al. **Lithium-air batteries using hydrophobic room temperature ionic liquid electrolyte**. Journal of Power Sources, v. 146, n. 1–2, p. 766–769, ago. 2005.

LIANG, Z. et al. **Polymer nanofiber-guided uniform lithium deposition for battery electrodes**. Nano Letters, v. 15, n. 5, p. 2910–2916, 2015.

LIU, Y. et al. **Understanding and suppressing side reactions in Li-air batteries**. Materials Chemistry Frontiers, v. 1, n. 12, p. 2495–2510, 2017a.

LIU, Z. et al. **Carbon-Free O<sub>2</sub> Cathode with Three-Dimensional Ultralight Nickel Foam-Supported Ruthenium Electrocatalysts for Li–O<sub>2</sub> Batteries**. v. 8568, p. 2714–2719, 2017b.

LU, J. et al. **A lithium-oxygen battery based on lithium superoxide**. Nature, v. 529, n. 7586, p. 377–382, 2016.

LU, Y.-C. et al. **The Influence of Catalysts on Discharge and Charge Voltages of Rechargeable Li–Oxygen Batteries**. Electrochemical and Solid-State Letters, v. 13, n. 6, p. A69, 2010a.

LU, Y. C. et al. **Platinum-gold nanoparticles: A highly active bifunctional electrocatalyst for rechargeable lithium-air batteries**. Journal of the American Chemical Society, v. 132, n. 35, p. 12170–12171, 2010b.

MCCLOSKEY, B. D. et al. **Twin Problems of Interfacial Carbonate Formation in Nonaqueous Li–O<sub>2</sub> Batteries**. The Journal of Physical Chemistry Letters, v. 3, p. 997–1001, 2012.

MOZHZHUKHINA, N.; MÉNDEZ DE LEO, L. P.; CALVO, E. J. **Infrared spectroscopy studies on stability of dimethyl sulfoxide for application in a Li-air battery**. Journal of Physical Chemistry C, v. 117, n. 36, p. 18375–18380, 2013.

NOMURA, A.; ITO, K.; KUBO, Y. **CNT Sheet Air Electrode for the Development of Ultra-High Cell Capacity in Lithium-Air Batteries**. Scientific Reports, v. 7, n. April, p. 1–8, 2017.

OGASAWARA, T. et al. **Rechargeable Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub> electrode for lithium batteries**. Journal of the American Chemical Society, v. 128, n. 4, p. 1390–1393, 2006.

PARK, M. et al. **Lithium-Air Batteries: Survey on the Current Status and Perspectives Towards Automotive Applications from a Battery Industry Standpoint**. Advanced Energy Materials, v. 2, n. 7, p. 780–800, 2012.

RAHMAN, M. A.; WANG, X.; WEN, C. **A review of high energy density lithium-air battery technology**. Journal of Applied Electrochemistry, v. 44, n. 1, p. 5–22, 2014.

READ, J. **Characterization of the Lithium/Oxygen Organic Electrolyte Battery**. Journal of The Electrochemical Society, v. 149, n. 9, p. A1190–A1195, 2002.

RICHARDSON, T. J.; CHEN, G. **Solid solution lithium alloy cermet anodes**. Journal of Power Sources, v. 174, n. 2, p. 810–812, 2007.

SHAO, Y. et al. **Electrocatalysts for nonaqueous lithium-air batteries: Status, challenges, and perspective**. ACS Catalysis, v. 2, n. 5, p. 844–857, 2012.

SONG, S. et al. **Complete Decomposition of  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  in Li-O<sub>2</sub> Batteries Using Ir/B<sub>4</sub>C as Noncarbon-Based Oxygen Electrode**. Nano Letters, v. 17, n. 3, p. 1417–1424, 2017.

SU, D.; DOU, S.; WANG, G. **Gold nanocrystals with variable index facets as highly effective cathode catalysts for lithium-oxygen batteries**. NPG Asia Materials, v. 7, n. 1, p. e155, 2015.

TO, J. W. F. et al. **Ultrahigh surface area three-dimensional porous graphitic carbon from conjugated polymeric molecular framework**. ACS Central Science, v. 1, n. 2, p. 68–76, 2015.

WANG, L. et al. **Understanding oxygen electrochemistry in aprotic Li-O<sub>2</sub> batteries**. Green Energy & Environment, v. 2, n. 3, p. 186–203, 2017.

WANG, Z. L. et al. **Graphene oxide gel-derived, free-standing, hierarchically porous carbon for high-capacity and high-rate rechargeable Li-O<sub>2</sub> batteries**. Advanced Functional Materials, v. 22, n. 17, p. 3699–3705, 2012.

WEN, Z.; SHEN, C.; LU, Y. **Air electrode for the lithium-air batteries: Materials and structure designs**. ChemPlusChem, v. 80, n. 2, p. 270–287, 2015.

XIAO, J. et al. **Optimization of Air Electrode for Li/Air Batteries**. Journal of The Electrochemical Society, v. 157, n. 4, p. A487, 2010.

XU, X. L. et al. **The suppression of lithium dendrite growth in lithium sulfur batteries: A review**. Journal of Energy Storage, v. 13, p. 387–400, 2017.

YOUNESI, S. R. et al. **Influence of the cathode porosity on the discharge performance of the lithium–oxygen battery**. Journal of Power Sources, v. 196, n. 22, p. 9835–9838, nov. 2011.

ZHANG, Z. et al. **Verifying the Rechargeability of Li-CO<sub>2</sub> Batteries on Working Cathodes of Ni Nanoparticles Highly Dispersed on N-Doped Graphene**. Advanced Science, v. 5, n. 2, 2018.

ZHENG, J. P. et al. **The Theoretical Energy Densities of Dual-Electrolytes Rechargeable Li-Air and Li-Air Flow Batteries**. Journal of The Electrochemical Society, v. 158, n. 1, p. A43–A46, 2011.

## BIOSENSORES À BASE DE ÓXIDOS METÁLICOS TRANSPARENTES: TRANSISTORES DE EFEITO DE CAMPO (FETS) E NANOFIOS

**Cleber Alexandre de Amorim**

Universidade Estadual Paulista, Faculdade de  
Ciências e Engenharia  
Tupã – São Paulo

**Kate Cristina Blanco**

Universidade de São Paulo, Instituto de Física de  
São Carlos  
São Carlos – São Paulo

**Ivani Meneses Costa**

Universidade Federal de São Carlos,  
Departamento de Física  
São Carlos – São Paulo

**Adenilson José Chiquito**

Universidade Federal de São Carlos,  
Departamento de Física  
São Carlos – São Paulo

para a produção de insumos agrícolas, como os fertilizantes. Neste contexto, este trabalho apresenta uma revisão bibliográfica do uso de transistores de efeito de campo, FET, à base de óxidos condutores e de dispositivos que utilizam nanofios como eletrodos. No primeiro caso veremos que os FETs têm um grande potencial por ser multiparamétrico, ou seja, há diferentes formas de quantizar o processo, basta olhar para o parâmetro que melhor representa o sensoriamento. Por outro lado, os dispositivos à base de nanofios apresentam somente a condutividade como parâmetro, no entanto, a grande relação volume-superfície faz destes altamente sensíveis com ganhos relativos acima de milhares de vezes. Por fim apresentamos alguns resultados inéditos mostrando o comportamento dos biosensores mencionados anteriormente.

**PALAVRAS-CHAVE:** Biosensores, Bioprocessos, Transistores, Nanofios

**ABSTRACT:** Self-sufficiency in food production in Brazil was only achieved in the 1970s, thanks to high public investment in research and development, rural extension and credit facility. It was during this period that the state company, EMBRAPA, it was created to foster development in the countryside. Much of this growth was in the use of technologies that optimized agricultural production. One of the current bottlenecks is in

**RESUMO:** A autossuficiência na produção de alimentos do Brasil só foi atingida na década de 1970, graças ao alto investimento público em pesquisa e desenvolvimento, extensão rural e facilidade de crédito. Foi neste período que houve a criação da empresa estatal EMBRAPA para fomentar o desenvolvimento no campo. Grande parte desse crescimento se deu no uso de tecnologias que otimizaram a produção agrícola. Um dos gargalos atuais está na automatização dos processos de produção, bioprocessos. O monitoramento de bioprocessos será de grande importância

the automation of production processes, bioprocesses. Monitoring of bioprocesses will be of great importance for the production of agricultural inputs, such as fertilizers. In this context, this work presents a bibliographic review of the use of field effect transistors, FET, based on conductive oxides and devices that use nanowires as electrodes. In the first case we will see that FETs have great potential because they are multiparametric, that is, there are different ways of quantizing the process, just look at the parameter that best represents the sensing. On the other hand, nanowire-based devices have only conductivity as a parameter, however, the large surface-volume ratio makes these highly sensitive with relative gains over thousands of times. Finally, we present some unpublished results showing the behavior of the biosensors mentioned previously.

**KEYWORDS:** Biosensors, Bioprocess, Transistors, Nanowires

## 1 | INTRODUÇÃO

A percepção de que a Terra é um sistema abrangente, coeso e integrado, do qual é possível observar as relações entre partes vivas e não vivas vem evoluindo desde os anos 60, tendo como ponto de partida a conferência de Estocolmo em 1972 (DE PASSOS, 2009). Posteriormente, em 1992 no Rio de Janeiro marcou-se a forma como os seres humanos encaram sua relação com o planeta. Na conferência, Eco-92, a comunidade política internacional entendeu a necessidade de aliar o desenvolvimento socioeconômico com o uso dos recursos naturais (DE OLIVEIRA, 2011). Dez anos após a ECO-92 a reunião mundial sobre o meio ambiente se deu em Joanesburgo, onde se reafirmou o desenvolvimento sustentável com a agenda internacional principal, além do combate à pobreza e à proteção ambiental (SEQUINEL, 2002). Podemos dizer que este ciclo de consciência ambiental finalizou na conferência de 2012, Rio+20, onde foram definidos, entre outros, seis objetivos para alcançar o desenvolvimento sustentável (GRIGGS et al., 2013) argue David Griggs and colleagues. life-support system and poverty reduction must be the twin priorities for SDGs. It is not enough simply to extend MDGs, as some are suggesting, because humans are transforming the planet in ways that could undermine development gains. As mounting research shows, the stable functioning of Earth systems — including the atmosphere, oceans, forests, waterways, biodiversity and biogeochemical cycles — is T he United Nations Rio+20 summit in Brazil in 2012 committed governments to create a set of sustainable development goals (SDGs):

- i. Acabar com a pobreza e melhorar o bem-estar através do acesso à educação, emprego e informação, melhor saúde e habitação, e reduzir a desigualdade, enquanto caminha para um consumo e produção *sustentáveis*;
- ii. Acabar com a fome e alcançar a segurança alimentar a longo prazo - incluindo uma melhor nutrição – através de sistemas *sustentáveis* de produção, distribuição e consumo;

- iii. Alcançar o acesso universal à água potável e ao saneamento básico e assegurar uma alocação eficiente por meio do gerenciamento integrado dos recursos hídricos;
- iv. Melhorar o acesso universal e acessível a energias limpas que minimizem a poluição local e os impactos na saúde e mitiguem o aquecimento global;
- v. *Sustentar* a biodiversidade e serviços ecossistêmicos através de uma melhor gestão, avaliação, medição, conservação e restauração;
- vi. Transformar a governança e as instituições em todos os níveis para abordar as outras cinco metas de desenvolvimento *sustentável*.

Nota-se, segundo a definição de Griggs et.al., o termo sustentável é recorrente. Dessa forma, não basta apenas atingir as metas mencionada, mas obtê-las de forma que não se degrade mais o planeta do que se vem fazendo. Muito se vem discutindo em torno de métodos mais eficientes de produção de alimentos quem envolvam ciência, movimento e prática. O termo que abrange este método é conhecido como agroecologia. O termo foi primeiramente mencionado em publicações científicas por Bensin em 1928 e 1930 (BENSIN, 1928, 1930) e mais recentemente em uma publicação de Altieri (ALTIERI, 2018). Desde então o termo agroecologia tem sido cada vez mais utilizado. Por exemplo, a ocorrência do termo agroecologia na base de dados Scopus aumentou de menos de dez citações até a década de 1960 para mais de 13 mil menções na década corrente. O que indica claramente uma grande fonte potencial de novas informações e perspectivas na agricultura e nos sistemas alimentares. O termo agroecologia é usado atualmente com significados bastante diferentes, o que se deve ao fato de ter abordagem distintas em culturas diferentes.

O ponto comum na evolução dos EUA em agroecologia foi encontrar uma base científica para novos sistemas agrícolas alternativos. Para o caso do Brasil, uma ruptura clara também pode ser mencionada. A expansão dos diferentes movimentos agrícolas dos agricultores nos anos 1980 e 1990 foi finalmente traduzida em movimentos agroecológicos cujos interesses comuns foram canalizados sob o termo agroecologia. Em contraste com os EUA e o Brasil, os diferentes tipos de movimentos não foram o ponto de partida para os movimentos agroecológicos na França e na Alemanha, ou não provocaram uma reação clara à pesquisa agroecológica. Isso pode ser explicado pelo fato de que os problemas agrícolas na Europa interessavam ou preocupavam apenas uma parte limitada da população. No Brasil, pelo contrário, uma grande parte das pessoas está envolvida na agricultura, e as questões da pobreza rural e das disparidades na posse da terra agrícola ainda são tópicos importantes.

O Brasil, atualmente, está preparado para desempenhar um papel central no alcance das metas estabelecidas pelos países membros da ONU, que tem como objetivo alcançar até 2030 um planeta mais próspero, equitativo e saudável. Para desempenhar tal papel é importante passar por alguns pontos que evidencia a evolução do Brasil no setor agrícola. Basta lembrar que nas últimas 5 décadas o Brasil passou

de importador de alimentos para exportador, alimentando mais de 1,5 bilhões de pessoas no mundo. Ocasionando em preços mais acessíveis, aumento de empregos e aumentando a participação da agricultura no Produto Interno Bruto (PIB).

Em meados do século passado o retrato da agricultura brasileira era precário. Menos de 2% das propriedades rurais usavam maquinários agrícolas, a soja era somente uma curiosidade, e sem expressão tanto no mercado interno quanto externo. Edward Schuh (SCHUH, 1971), em 1971, percebeu que faltava conhecimento sobre os solos tropicais e como utilizá-los da melhor forma, evidenciando a pouco pesquisa feita sobre resposta do solo, do rebanho à aplicação de níveis crescentes de razão entre outros. O resultava em um baixo rendimento por hectare e pouca produção, lembrando que práticas inadequadas causaram inúmeros impactos ambientais, como erosão e assoreamento, sem aumentar a produção na época. Durante a década de 1970 o país vivia um período de grande industrialização, com expansão das cidades, aumento da população e maior poder aquisitivo, no entanto o contexto era de escassez de alimentos (ESTADO DE SÃO PAULO, 1968).

Após este período foi instituído políticas específicas com a finalidade de aumentar a produção e produtividade no campo. Acarretando em maiores investimentos públicos em pesquisa e desenvolvimento, extensão rural e facilidade de crédito. Por exemplo, foi neste período que ocorreu a criação da Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (Embrapa) (EMBRAPA, 2017). O que melhor exemplifica o rápido crescimento agropecuário brasileiro são os números referentes a produção e os índices de produtividade. A Figura 2a mostra o rendimento médio em toneladas por hectare da produção dos principais grãos brasileiros. Destaque para a produção de milho e arroz que teve um crescimento superior a 500 % no período da década de 1970 até 2017. A Figura 2b ilustra bem o efeito do investimento em pesquisa e mecanização agropecuária, enquanto a área plantada teve um crescimento de aproximadamente 150 % a produção obteve um aumento superior a 600 %. O que evidencia que as medidas tomadas em meados da década de 1960 surtiram efeito na produção agropecuária brasileira, colocando o país em uma posição de destaque na produção de alimento mundial (EMBRAPA, 2018).

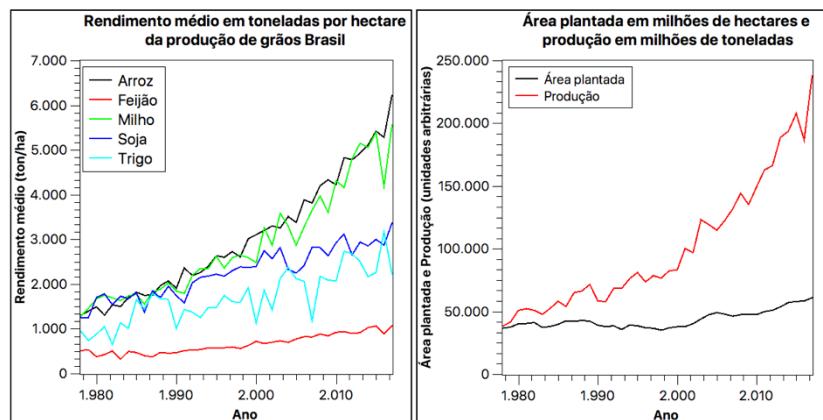


Figura 1 – na figura temos (a) rendimento médio em toneladas por hectare da produção dos principais grãos no Brasil, enquanto que em (b) temos a relação entre a área plantada, em milhões de hectares, e a produção total desses grãos, em milhões de toneladas; em ambos os

O Brasil é um país com grande disponibilidade de recursos naturais, com extensas áreas de plantio e pastagem com grande oferta de água, calor e luz, elementos essenciais para uma boa produção agropecuária. No entanto, o que mais fez a diferença foram os investimentos em pesquisa agrícola, trazendo avanços nas ciências, tecnologias adequadas e inovações, a objetividade de políticas públicas e a competência dos produtores. A produção da soja ilustra bem o uso da tecnologia para a transformar a produção agropecuária. Devido ao clima os primeiros cultivos da soja se deram no Rio Grande do Sul, na década de 1960. Cultivá-la fora deste estado era um desafio biológico e tecnológico. Tal problema foi contornado graças a anos de pesquisas realizadas pela Embrapa, universidades, instituições estaduais de pesquisa agropecuária e, posteriormente pela iniciativa privada (BONATO; BONATO, 1987; FREITAS, 2011). Foram desenvolvidas plantas de soja adequadas às condições de solo e clima do Brasil, utilizando técnicas de melhoramento genético. Foi possível obter plantas menos sensíveis aos dias longos e mais tolerantes às pragas que se tinha nos trópicos.

O uso de fertilizantes é outro exemplo da aplicação de investimento em pesquisa e tecnologia pode ajudar no aumento da produção agrícola. Fertilizantes nitrogenados são responsáveis por cerca de 40% da oferta de alimentos no mundo. No entanto, seu uso no Brasil acarretou em uma alta dependência desse insumo nas importações. O uso de uma tecnologia para fixar o nitrogênio do ar nas raízes das plantas por meios de bactérias, Fixação biológica de Nitrogênio (FBN), o que corresponde hoje a 75% da área cultivada de soja é responsável por uma economia da ordem de bilhões de reais por ano na compra de fertilizantes.

Como vimos nos parágrafos anteriores o investimento em pesquisa foi a diferença do Brasil sair de um país importador de alimentos para um dos maiores expoentes na produção de alimentos. Dentre as tecnologias mais utilizadas há um destaque para os sensores e biosensores. Destaca-se estes últimos, pois o uso de microrganismos atualmente vem chamando a atenção na biotecnologia como fator para aumentar a produtividade agropecuária (PANESAR; KAUR; PANESAR, 2015) seeds, whey, waste liquid, molasses, bagasse, and so on. The generated waste is not only biodegradable in nature but also rich in nutrient components (carbohydrates, proteins, fibers, minerals, vitamins, etc.). Estes microrganismos atuam em operações que incluem deste tratamento de matéria prima, transformação de substrato em produtos, processos de produção todos mediante ação de células animais ou vegetais e enzima. Todos estes processos exigem monitoramento em tempo real do que está sendo gerado no processo, para isso os biosensores são elementos de extrema importância nestes sistemas.

## 2 | A ENZIMA CICLODEXTRINA GLICOSILTRANSFERASE

As enzimas são catalizadores de processos biológicos. As amilases são enzimas que clivam especificamente o amido e compostos relacionados por hidrólise das ligações glicosídicas  $\alpha$ -1,4 e/ou  $\alpha$ -1,6 (WIND et al., 1995)recently reclassified as Thermoanaerobacterium thermosulfurigenes, clearly demonstrated that the enzyme is a cyclodextrin glycosyltransferase (CGTase). A ciclodextrinas glicosiltransferase (CGTase, EC 2.4.1.19) é uma amilase que possui atividades adicionais além das propriedades amilolíticas. A CGTase é uma enzima multifuncional capaz de converter amido em ciclodextrinas e derivados (TONKOVA, 1998). Realiza a ciclização (conversão de amido  $\alpha$ -1,4-glucanos em ciclodextrinas por meio da reação de transglicosilação intramolecular), acoplamento (abrindo os anéis das ciclodextrinas e transferindo os malto-oligossacarídeos lineares formados para os aceptores) e disproporcionalização por meio da reação de transglicosilação intermolecular (TONKOVA, 1998). A reação de ciclização do amido ou derivados catalisados pela CGTase resulta em uma mistura de oligosacarídeos cíclicos formados referente  $\alpha$ -  $\beta$ - e  $\gamma$ -CDs. As CGTases são classificadas como  $\alpha$ -  $\beta$ - e  $\gamma$ -CGTases, baseado em seu principal produto formado as  $\alpha$ -  $\beta$ - e  $\gamma$ - ciclodextrina (TERADA et al., 1997)EC 2.4.1.19.

### 2.1 Determinação da atividade enzimática pelo método convencional

A determinação da atividade enzimática foi realizada pelo método colorimétrico do complexo ciclodextrina-fenolftaleína. As amostras de enzima em solução com o substrato, os amidos são retirados dos reatores em tempos pré-determinados de 0; 3; 6; 9 e 12 min, em seguida inativadas à 100°C em água fervente. A quantidade de ciclodextrina é dosada em função do tempo, adicionando-se a solução de fenolftaleína. A absorbância da solução final será analisada em espectrofotômetro a 550 nm. A propriedade complexante das ciclodextrinas no teste colorimétrico é baseado na formação do complexo de  $\beta$ -ciclodextrinas com a fenolftaleína, o qual produz uma variação na densidade ótica da solução, a qual pode ser medida espectrofotometricamente. A atividade enzimática será encontrada através da relação

$$A = 1000\alpha\beta F_{dil} \frac{V_{reator}}{V_{enzimático}}, \quad (1)$$

sendo:

$\alpha$  = Coeficiente angular da curva padrão ( $\mu_{mol \cdot mL^{-1}}/ABS$ )

$\beta$  = Coeficiente angular da curva obtida experimentalmente (ABS/min.).

$F_{dil}$  = Fator de diluição

### 2.2 Ciclodextrinas

As ciclodextrinas são moléculas cíclicas descobertas em 1891 por Villiers. Estudadas por Schardinger no início do século XX, elas se tornaram o tema de interesse

científico apenas no início da década de 80. As ciclodextrinas são oligossacarídeos cíclicos formados por 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12 ou 13 unidades de glicose ( $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -,  $\delta$ -,  $\epsilon$ -,  $\phi$ -,  $\gamma$ -, ou  $\theta$ -ciclodextrinas, respectivamente). Esses resíduos de glicose estão arranjados ciclicamente devido à falta de rotação livre em nível das ligações entre as unidades de glucopiranose. As ciclodextrinas têm uma estrutura de um cone truncado com uma cavidade revestida com prótons  $H_3$  e  $H_5$  e pares de átomos de oxigênio glicosídicos dispostos em um plano dotando a cavidade com um caráter hidrofóbico. Enquanto que no exterior dessa estrutura apresenta caráter hidrofílico, devido ser formada por hidroxilas primárias e secundárias (OH) (DEL VALLE, 2004). Portanto apresenta uma cavidade hidrofóbica, onde facilmente pode ser substituída por moléculas apolares, a moléculas hóspedes. Estas propriedades permitem a formação de complexos de inclusão com uma variedade de moléculas hidrofóbicas, como compostos orgânicos, inorgânicos e organometálicos. A formação de complexos de inclusão modifica as propriedades químicas e físicas das moléculas inclusas nas ciclodextrinas, tais como a estabilização de compostos sensíveis a luz e de compostos voláteis, melhorando propriedades de interesse industrial, tais como aromas e sabores. Esta capacidade de alterar compostos encapsulados tem levado as ciclodextrinas a várias aplicações industriais em vários setores como: química analítica (LUONG et al., 1995; PURDY, 1992), agricultura (OAKES; SHEWMAKER; STALKER, 1991), biotecnologia e fármacos (DEL VALLE, 2004).

### 3 | TRANSISTORES DE EFEITO DE CAMPO INORGÂNICOS (TFTS)

Filmes finos de óxidos metálicos são tradicionalmente utilizados como isolantes, dielétrico e condutores em dispositivos opto-eletrônicos. Nos últimos anos, filmes finos de óxidos metálicos vêm sendo intensivamente estudados como camada ativa semicondutora em TFTs transparentes. Óxidos condutores transparentes (TCOs) tem diversas vantagens quando comparados aos semicondutores orgânicos e ao silício. TCOs apresentam um largo *bandgap*, o que os tornam transparentes na região visível do espectro eletromagnético. São estáveis à temperatura ambiente e apresentam alta mobilidade eletrônica quando comparados com o silício policristalino (FORTUNATO; BARQUINHA; MARTINS, 2012; KAMIYA; NOMURA; HOSONO, 2010)large and fast\rl liquid crystal and three-dimensional (3D. Muitos TCOs como óxido de zinco (ZnO), óxido de índio e zinco (IZO) e óxido de gálio, índio e zinco (GIZO) vêm sendo reportados como materiais de camada ativa transparente em TFTs (FORTUNATO; BARQUINHA; MARTINS, 2012; KAMIYA; NOMURA; HOSONO, 2010; MINAMI, 2008) large and fast\rl liquid crystal and three-dimensional (3D. A construção de TFTs à base de óxidos metálicos é realizada via deposição por *sputtering*, uma técnica relativamente elaborada, que necessita de câmara de vácuo, sistema de controle de pressão e de fluxo de gás, fonte de geração de plasma, sistema de controle de espessura e de taxa

de deposição. Recentemente, houve um aumento no número de trabalhos publicados relatando a fabricação de TFTs com alto desempenho depositados por solução, com suspensões de nanopartículas e soluções de precursores orgânicos que podem ser convertidos termicamente nos óxidos metálicos após a deposição (KIM et al., 2009). Embora o desempenho dos TFTs depositados por solução sejam inferiores aos obtidos via *sputtering*, o fácil processamento, a possibilidade de deposição em grandes áreas e a deposição controlada em regiões específicas do substrato sem a necessidade da utilização de máscaras são de grande interesse do ponto de vista tecnológico.

### 3.1 Sensores bio-químicos à base de transistores de efeito de campo

O uso de *FETs* como sensores remonta a década de 70, com a construção de um dispositivo denominado *ISFET* (*IonSensitive Field Effect Transistor*) – (Figura 3a) - apresentado por Bergveld (BERGVELD, 1970). Neste dispositivo, o autor substitui o *gate* convencional de silício por uma solução eletrolítica visando a detecção de íons de sódio em aplicações médicas. As alterações no potencial de *gate* modifica a condutividade no canal do transistor evidenciando assim um efeito sensorial desses dispositivos. Se uma variação no potencial ( $V$ ), ocorre na interface eletrólito/dielétrico, isso refletirá na curvatura da banda na interface dielétrico/sementeador, levando a uma variação da carga,  $Q = C_{ins} V$ , onde  $C_{ins}$  é a capacidade associada à camada dielétrica. Dependendo do sinal do potencial na interface eletrólito/dielétrico, a carga no canal será aumentada (acumulação) ou será diminuída (depleção), por esta quantidade.

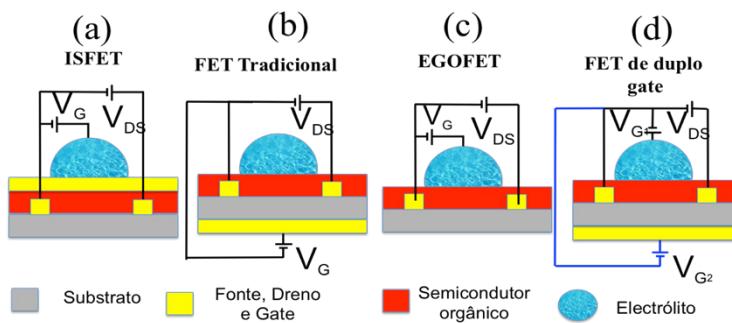


Figura 3 – Principais arquiteturas dos sensores biológicos à base de dispositivos do tipo FETs encontrados na literatura.

Outras arquiteturas envolvendo a performance sensorial dos transistores de efeito de campo foram desenvolvidas. Como o proposto por Someya e cols. (SOMEYA et al., 2002), o autor reportou a fabricação de um FET do tipo bottom-gate, que continha ainda uma solução aquosa disposta sobre o canal do transistor (Figura 3b). Para o funcionamento deste dispositivo era necessário que os eletrodos de fonte e dreno fossem protegidos do contato com a água. Com este FET os autores detectaram ácido lático e glicose explorando a interação destas moléculas com os contornos de grão do material semicondutor. Outra estrutura utilizada para a detecção de substâncias bio-químicas e também na configuração de uma dupla camada elétrica na operação

de sensores de efeito de campo são os EGOFETs (Electrolyte-GatedOrganic Field-EffectTransistors) (KERGOAT et al., 2012) (Figura 3c). Kergoat e cols. demonstraram a possibilidade de controlar o potencial elétrico ao longo de um transistor contendo apenas o semicondutor em contato com o eletrólito. Quando aplicado um potencial elétrico entre o eletrodo de gate e o canal do semicondutor, uma dupla camada elétrica será induzida na interface eletrólito/semente (CRAMER et al., 2012). Em geral, os EGOFETs operam a uma baixa voltagem ( $< 1$  V), o que evita reações de eletrólise da água (CRAMER et al., 2012; KERGOAT et al., 2012). As estruturas apresentadas até aqui têm como finalidade alterar a condutividade do canal do transistor. Já os FETs com duplo gate (Figura 3d) tem como parâmetro sensorial a voltagem threshold ( $V_{th}$ ) do dispositivo, ganhando maior sensibilidade. Qualquer introdução de substâncias bio-químicas que venham a ocorrer em uma das duas superfícies do transistor e que causaria uma variação na  $V_{th}$  deste, é amplificado pela contribuição da capacidade da dupla camada elétrica formada na interface gate imerso/eletrolito, refletindo em uma variação na voltagem threshold ( $V_{th}$ ) ainda maiores (TONKOVA, 1998).

As arquiteturas listadas acima são as principais que se pode encontrar na literatura, mostrando que dispositivos de efeito de campo são muito atrativos para sua utilização como sensores bio-químicos. Deve-se a isso sua versatilidade de arquiteturas disponíveis, além da possibilidade de explorar a funcionalização de diversas superfícies do dispositivo. Essas características, associadas ao caráter multi-paramétrico e de amplificação destes dispositivos, permitem avanços na fabricação de sensores que vão ao encontro as necessidades impostas em aplicações reais, como rápida resposta, seletividade e alta sensibilidade.

### 3.2 Caracterização sensorial dos TFTs

Há diferentes maneiras de aferir a resposta sensorial de um *TFT*, eventos biológicos em uma das interfaces do dispositivo que envolva cargas elétricas (produção, remoção ou a polarização) podem ser detectados. Esses processos são geralmente visualizados em mudanças na operação do dispositivo, dessa forma atuando como sensor. *TFTs* utilizados como sensores biológicos são ainda mais interessantes, pois a interação com tais substâncias tende a modificar a mobilidade do semicondutor, a razão *On/Off* do dispositivo ou a voltagem limiar ( $V_{th}$ ), etc. Além do mais, pode aumentar a capacidade intrínseca de amplificação destes que proporciona limites de detecção muitos baixos.

Na geometria dos *EGOFETs* o semicondutor é exposto ao eletrólito e o potencial elétrico entre os *gate* imerso e o canal do transistor é o responsável pelo seu funcionamento. Nestes dispositivos é possível explorar aplicações sensoriais tanto nos eventos na superfície do semicondutor quanto no *gate*. Na primeira aplicação a modificação da superfície do semicondutor afeta a eficiência do transporte de carga neste ou ainda causa alguma degradação no material. Enquanto que, a segunda

estratégia, além de evitar qualquer dano ao semicondutor, permite explorar o uso de diferentes metais, monocamadas ou outras técnicas de modificações de superfície. Neste caso, o controle da corrente no canal é realizado pelo potencial do *gate* em solução. Quando um eletrodo de *gate* polarizável é imerso em uma solução eletrolítica, uma dupla camada elétrica (DCE) de espessura da ordem de alguns angstrons, é formada na interface devido a diferenças de potencial eletroquímico entre os dois meios. Devido a essa pequena espessura da DCE o dispositivo apresentará capacidades da ordem de  $\mu\text{F}/\text{cm}^2$  que atua como camada dielétrica. Esta alta capacidade dá aos EGOFETs voltagens de operação abaixo de 1 V evitando reações de eletrólise da água que danificariam o semicondutor.

### 3.3 Potencialidade do FET com canal à base de óxido de zinco como sensor de glicose

A Figura 4a mostra um FET na configuração tradicional, onde a solução irá interagir com a camada ativa do óxido metálico fornecendo ou removendo elétrons para a condução do transistor. A caracterização típica de um transistor consiste de duas curvas básicas:  $I_{DS} \times V_{DS}$  para diferentes valores de  $V_G$  e  $I_{DS} \times V_G$  para valores fixos de  $V_{DS}$ . Para ilustrar a aplicação dos FETs com camada ativa à base de óxidos metálicos a Figura 4b mostra uma das curvas de caracterização apresentadas acima. Nela aplicamos um potencial  $V_{DS} \sim 25$  V, variamos o potencial de  $V_G$  no intervalo de -20 a 30 V e medimos a corrente no canal  $I_{DS}$ .

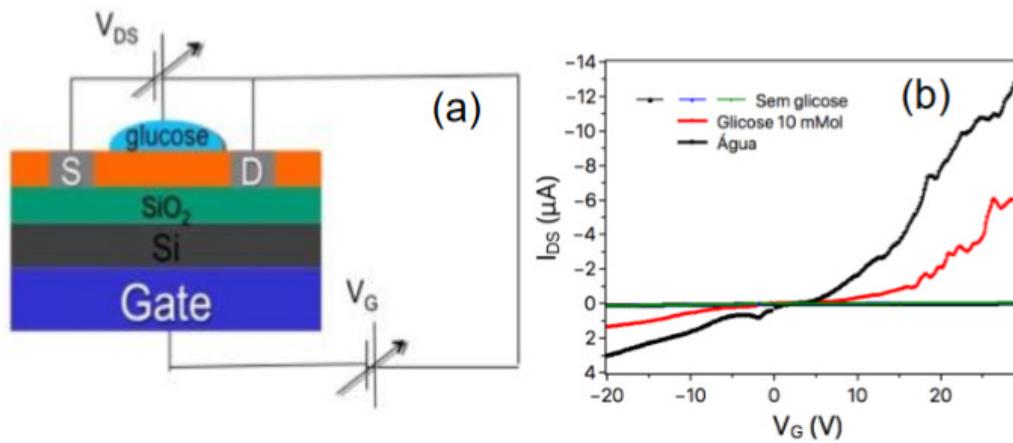


Figura 4 – (a) Circuito de medidas sensórias para o transistor de efeito de campo na configuração EGOFET; em (b) Curvas  $I_{DS}$  vs.  $V_G$  em atmosfera ambiente, água e solução de glicose.

A Figura 4a apresenta uma curva de  $I_{DS}$  vs.  $V_G$  em três diferentes situações:

1. Curvas em verde: medida realizada sem água ou solução de glicose em contato com a camada ativa do transistor;
2. Curva em preto: medida realizada com água (solvente) sobre o canal do transistor;
3. Curva em azul: repetiu-se a primeira;

4. Curva em vermelho: medida realizada com uma solução de glicose sobre o canal do transistor;

5. Curva em roxa: a mesma da primeira e terceira curvas.

O objetivo dessa sequência foi mostrar que a variação da condutividade do canal está diretamente relacionada com a presença do material colocado sobre a camada ativa. Após a sequência 1, realizou-se uma medida sob a presença de água, pois assim verificou-se a influência do solvente na condutividade do canal. É evidente o aumento na corrente do canal na presença da água, credita-se esse aumento ao fato que os íons de hidrogênio presentes na água fornecem elétrons livres à condução. Em seguida a amostra foi seca, com jato de ar frio, e realizou-se uma caracterização nas mesmas condições que a medida 1 e obtendo uma resposta similar. A configuração 4 foi feita sob a presença da solução de glicose, e assim como à realizada para a água, houve um aumento na condutividade do canal, porém menor do que no caso onde somente o solvente foi utilizado. Uma possível explicação dá-se ao fato que as moléculas de glicose possam ter se ligado aos íons de hidrogênio, dessa forma menos elétrons foram fornecidos à condutividade. Por fim, situação 5, secou-se novamente a amostra e repetiu a medida, como em 1 e 3, é notório que o resultado obtido é devido a presença das soluções de glicose e do solvente.

Estes resultados ilustra a potencialidade do uso de FETs para o monitoramento de bioprocessos. No caso de enzimas, como a ciclodextrina glicosiltransferase, que é formada por várias unidades de glicose espera-se que o dispositivo testado tenha resultados similares. Estes testes foram realizados para dispositivos formados à base de nanofios de óxido de estanho ( $\text{SnO}_2$ ) que é um óxido condutor transparente.

## 4 | BIOSENSORES À BASE DE NANOFIOS DE ÓXIDOS CONDUTORES TRANSPARENTE (TCOS)

Nanofios de TCOs têm encontrado aplicações em diferentes áreas., transistores de efeito de campo (NGUYEN et al., 2004; SUH et al., 2008; SUN et al., 2009; WAN; DATTOLE; LU, 2007), fotodetectores (GUDIKSEN et al., 2002) sensores químicos, biológicos e de luz, graças a sua grande relação área/volume, o que permite a transferência de elétrons entre as moléculas/partículas incidentes e sua superfície (MCALPINE et al., 2007; PATOLSKY; ZHENG; LIEBER, 2006; WOLFBEIS, 2008).

Sensores bio-químicos do tipo conductométrico, estão entre os mais estudados, eles alteram a condutividade da camada ativa. Estes sensores são conhecidos desde à década de 1950, quando efeitos da reação dos óxidos metálicos com a atmosfera ao seu entorno, foram observados (BIELAŃSKI; DEREŃ; HABER, 1957; HEILAND, 1957; SEIYAMA et al., 1962) e posteriormente o primeiro sensor de gás comercial o qual varia a impedância quando exposto à gases como hidrogênio, monóxido de carbono, vapores de álcool e gasolina, e de fumaça (TAGUCHI, 1972). Desde então, esses

sensores atraíram a atenção de pesquisadores que trabalham com sensores, devido ao baixo custo de fabricação, à simples preparação e operação e ao grande número de possíveis detecções e aplicações, juntamente com a possível miniaturização do dispositivo. A melhoria da sua sensibilidade, seletividade, estabilidade e velocidade (isto é, as taxas de resposta e de recuperação) continua a ser um desafio. A interação entre moléculas de gás e a camada de óxido metálico ocorre em sua superfície; portanto, os átomos da superfície são cruciais para um maior desempenho de detecção química. Nanofios, podem ser monocristalinos e ter orientações cristalinas bem definidas, levando a reacções controladas e maior estabilidade. A dinâmica de resposta deve ser mais rápida em comparação com o seu homólogo policristalino, porque não há necessidade de difusão de gás, prejudicial para a superfície de reacção. Finalmente, alguns dos efeitos interessantes que podem ser exploradas na detecção bio-química (tal como auto-aquecimento) existe apenas para a morfologia de nanofios.

As principais características que um sensor ideal deve ter incluem operação à temperatura ambiente, sistemas de aquecimento ou radiação para facilitar a resposta ou recuperação de dinâmicas, baixos limites de detecção, alta sensibilidade e seletividade, alta reproduzibilidade, resposta rápida e recuperação e baixo custo. Diversos estudos para melhorar o desempenho dos biosensores vêm sendo realizados no decorrer da última década, entre estes os de óxidos de estanho vem ganhando uma atenção especial por diversas propriedades, como por exemplo, Kolmakov et. al. relataram as propriedades de sensoriamento de nanofios individuais de  $\text{SnO}_2$  de  $\text{O}_2$  e CO (KOLMAKOV et al., 2003). Os autores observaram que a exposição ao oxigênio recriou os estados aceitadores de superfície, reduzindo assim a condutância do nanofio e restaurando o formato da curva de condutância vs. temperatura. Por outro lado, gases combustíveis como CO reagem com as espécies de oxigênio pré-adsorbido para formar o monóxido de carbono, o que reduz a concentração de oxigênio superficial doando alguns elétrons novamente para o volume do nanofio o que resulta num aumento da condutividade que depende da pressão parcial da fase gasosa do CO.

Xia et. al. (WANG; JIANG; XIA, 2003) utilizando nanofios de  $\text{SnO}_2$  obtiveram uma alta sensibilidade e reversibilidade na detecção de vapor de etanol, chegando até a detecção de 20 ppm na mistura com gás CO. Em 2014 utilizando uma estrutura do tipo core/shell Tharsika et. al. (THARSIKA et al., 2014) detectaram também 20 ppm de vapor de etanol na mistura com  $\text{N}_2$  corroborando o trabalho de Xia et. al. e mais uma vez a detecção foi creditada a alta relação superfície/volume. Wan et. al. sintetizaram nanofios de  $\text{SnO}_2$  dopados com antimônio (ATO) e o utilizaram como sensor de etanol, conseguindo detectar em uma ampla faixa de 10 a 1000 ppm à 300 °C (WAN; DATTOLI; LU, 2007). Outro material utilizado para dopar o  $\text{SnO}_2$  é Rutênio, Mulla et. al. mostraram que estes nanofios eram capazes de detectar  $\text{NO}_2$  e gás de petróleo liquefeito (LPG), os nanofios exibiram um comportamento sensorial de alta seletividade relativo ao  $\text{NO}_2$  à temperatura ambiente (SNO et al., 2005).

Nanofios, como visto, apresentam uma grande variedade e seletividade de sensoriamento e a sua utilização deve e pode ser implementada para monitoramento de bioprocessos. Na próxima seção será apresentada o uso de biosensor à base de nanofios para monitorar a quantização de ciclodextrina, produto gerado pela enzima ciclodextrina glicosiltransferase. Em seguida compararemos estes resultados com aqueles obtidos pelos métodos tradicionais para a obtenção da atividade enzimática.

#### 4.1 Aplicação de biosensor à base de nanofios na detecção da ciclodextrina

Para ilustrar, como aplicação, o uso de nanofios como biosensores apresentamos uma caracterização corrente-tensão de um dispositivo de quatro pontas o qual utiliza um conjunto de nanofios como eletrodo de trabalho. Durante esta caracterização foi realizada os mesmos ensaios o qual todos eletrodos eram constituídos por metais somente, e não nanofios. Estas medidas são importantes para mostrar que o processo de detecção ocorre exclusivamente por causa dos eletrodos de nanofios e sua interação com a ciclodextrina.

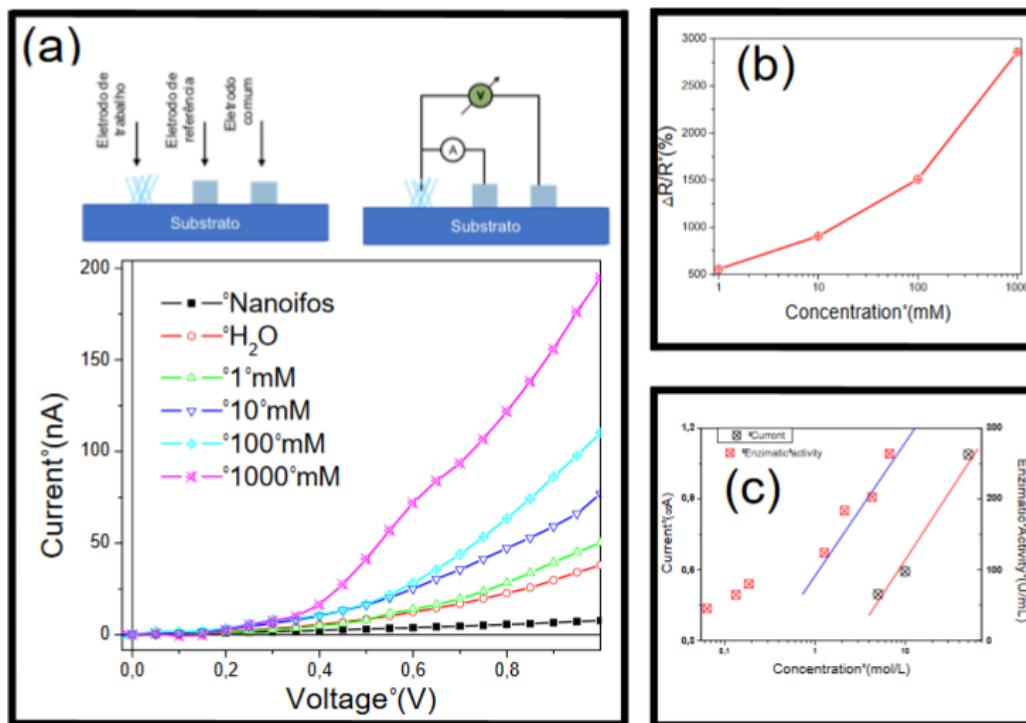


Figura 5 – O Quadro acima apresenta em (a) a caracterização dos biosensores à base de nanofios sob diferentes concentrações e ciclodextrina (1mM – 1M), na parte superior é mostrado um esquema do dispositivo utilizado e seus eletrodos e o circuito aplicado para a caracterização; (b) foi obtido a resistência relativa para um valor fixo de  $V = 0,8\text{ V}$  enquanto que em (c) é comparado a corrente medida no biosensor para  $V = 0,8\text{ V}$  e posta juntamente com a atividade enzimática obtido através do método colorimétrico, descrito anteriormente.

A Figura 5a apresenta uma série de curvas de corrente-tensão do biosensor a base de nanofios. No destaque da figura é apresentado um esquema do dispositivo e os eletrodos utilizados: eletrodo de trabalho, referência e comum. Para a caracterização do biosensor foi aplicado um potencial entre o eletrodo comum e o de trabalho e a respectiva corrente foi mensurada entre os eletros de referência e o de trabalho.

Na parte inferior da Figura 5a é mostrado os resultados obtidos para a detecção de ciclodextrina desde 1 mMol até 1 M. É notório a sensibilidade do dispositivo, como pode-se notar na Figura 5b, a qual apresenta um ganho relativo de aproximadamente 3000 vezes para a concentração de 1 Mol de ciclodextrina. Há um aumento no nível de corrente com o aumento da concentração de ciclodextrina. Este efeito pode ser atribuído ao fato que os grupos hidroxílicos presentes na ciclodextrina se ligam aos oxigênios derivados dos estados de interface dos nanofios de SnO<sub>2</sub>. Estas ligações liberam elétrons para participarem da condução levando a um aumento da corrente elétrica observada.

Na Figura 5c é comparado os resultados obtidos anteriormente com os encontrados através do método tradicional, colorimétrico, descrito na seção 2.1. O gráfico mostra a relação corrente x concentração de ciclodextrina e atividade enzimática x concentração de ciclodextrina produzida, ambos com a concentração em escala logarítmica. É possível notar que ambos, corrente e atividade enzimática tem uma relação linear (na escala log) com a concentração, ou seja, aumentando a concentração de ciclodextrina a corrente e atividade enzimática tende a aumentar seguindo a mesma relação. Esta propriedade nos dá indícios de que possamos relacionar ambas propriedades e assim monitorar a produção de ciclodextrina *in loco* e em tempo real. Para tanto é necessário realizar mais estudos quando ao desenvolvimento do dispositivo, como melhorar a sensibilidade, reprodutibilidade, por exemplo.

## 5 | CONSIDERAÇÕES FINAIS

Vimos que embora limitações quanto a pobreza rural e reforma agrária a agricultura brasileira está se desenvolvendo. Basta lembrar que há meio século atrás o Brasil passou de um importador de alimentos, com até escassez, para exportador de alimentos. Responsável por produzir alimentos mais de 20% da população mundial. Para atingir tal nível foi necessário investimento públicos em pesquisa e desenvolvimento, extensão rural e facilidade de crédito. Quanto ao investimento em pesquisa houve a criação da EMBRAPA no início da década de 1970. O uso de tecnologias para desenvolver melhores fertilizantes à base de nitrogênio foi essencial para uma maior produção por hectare. Para isso o uso de microrganismo foi de extrema importância para uma maior produção. No entanto, o monitoramento em tempo real do desenvolvimento destes microrganismos só será possível através do uso de biosensores. Dentre a revisão bibliográfica apresentada apresentamos a potencialidade de utilizar transistores de efeito de campo e biosensor à base de nanofios. Alguns resultados foram apontados evidenciando de que estes dispositivos têm margem para uma melhor sensibilidade e seletividade de microrganismo. Destacando as enzimas por terem um grande apelo tecnológico na cadeia produtiva.

## REFERÊNCIAS

- ALTIERI, M. A. **Agroecology: The science of sustainable agriculture.** [s.l: s.n.].
- BENSIN, B. M. **Agroecological characteristics description and classification of the local corn varieties chorotypes.** [s.l.] Publisher unknown so far, 1928.
- BENSIN, B. M. Possibilities for international cooperation in agroecological investigations. **Int. Rev. Agr. Mo. Bull. Agr. Sci. Pract.**, v. 21, p. 277–284, 1930.
- BERGVELD, P. Development of an ion-sensitive solid-state device for neurophysiological measurements. **IEEE transactions on bio-medical engineering**, v. 17, p. 70–71, 1970.
- BIELAŃSKI, A.; DERENÍ, J.; HABER, J. Electric Conductivity and Catalytic Activity of Semiconducting Oxide Catalysts. **Nature**, v. 179, n. 4561, p. 668–669, 30 mar. 1957.
- BONATO, E. R.; BONATO, A. L. V. A soja no Brasil: história e estatística. **EMBRAPA**, 1987.
- CRAMER, T. et al. Double layer capacitance measured by organic field effect transistor operated in water. **Applied Physics Letters**, v. 100, n. 14, 2012.
- DE OLIVEIRA, L. D. A Geopolítica do Desenvolvimento Sustentável na CNUMAD - 1992 (ECO-92): entre o Global e o Local, a Tensão e a Celebração. **Revista de Geopolítica, Ponta Grossa**, v. 2, n. 1, p. 43–56, 2011.
- DE PASSOS, P. N. C. A CONFERÊNCIA DE ESTOCOLMO COMO PONTO DE PARTIDA. **Revista Direitos Fundamentais & Democracia**, v. 6, p. 1–25, 2009.
- DEL VALLE, E. M. M. **Cyclodextrins and their uses: A review**. **Process Biochemistry**, 2004.
- EMBRAPA. **História da Embrapa**. Disponível em: <<https://www.embrapa.br/memoria-embrapa/a-embrapa>>. Acesso em: 18 jan. 2019.
- EMBRAPA. **Visão 2030 : o futuro da agricultura brasileira**. 1. ed. Brasília: Agropensa, 2018.
- ESTADO DE SÃO PAULO. Escassez alimentar no Brasil. **Estado de São Paulo**, p. 12, 1968.
- FORTUNATO, E.; BARQUINHA, P.; MARTINS, R. **Oxide semiconductor thin-film transistors: A review of recent advances**. **Advanced Materials**, 2012.
- FREITAS, M. C. M. A CULTURA DA SOJA NO BRASIL: O CRESCIMENTO DA PRODUÇÃO BRASILEIRA E O SURGIMENTO DE UMA NOVA FRONTEIRA AGRÍCOLA. **ENCICLOPÉDIA BIOSFERA**, 2011.
- GRIGGS, D. et al. Sustainable development goals for people and planet. **Nature**, v. 495, p. 305, 2013.
- GUDIKSEN, M. S. et al. Growth of nanowire superlattice structures for nanoscale photonics and electronics. **Nature**, v. 415, n. 6872, p. 617–20, 7 fev. 2002.
- HEILAND, G. Zum EinfluB von Wasserstoff auf die elektrische Leitfähigkeit an der Oberfläche von Zinkoxydkristallen. **Zeitschrift für Physik**, v. 148, n. 1, p. 15–27, fev. 1957.
- KAMIYA, T.; NOMURA, K.; HOSONO, H. Present status of amorphous In–Ga–Zn–O thin-film transistors. **Science and Technology of Advanced Materials**, v. 11, n. 4, p. 044305, 2010.
- KERGOAT, L. et al. DNA detection with a water-gated organic field-effect transistor. **Organic**

**Electronics**, v. 13, n. 1, p. 1–6, 2012.

KIM, G. H. et al. Inkjet-printed InGaZnO thin film transistor. **Thin Solid Films**, v. 517, n. 14, p. 4007–4010, 2009.

KOLMAKOV, A et al. Detection of CO and O<sub>2</sub> Using Tin Oxide Nanowire Sensors. **Advanced Materials**, v. 15, n. 12, p. 997–1000, 17 jun. 2003.

KOŁODZIEJCZAK-RADZIMSKA, A.; JESIONOWSKI, T. Zinc Oxide—From Synthesis to Application: A Review. **Materials**, v. 7, p. 2833–2881, 2014.

LOETHEN, S.; KIM, J.-M.; THOMPSON, D. H. Biomedical Applications of Cyclodextrin Based Polyrotaxanes. **Polym. Rev.**, v. 47, n. 3, p. 383–418, 2007.

LUONG, J. H. T. et al. Enzyme reactions in the presence of cyclodextrins: biosensors and enzyme assays. **Trends in Biotechnology**, v. 13, n. 11, p. 457–463, 1995.

MCALPINE, M. C. et al. Highly ordered nanowire arrays on plastic substrates for ultrasensitive flexible chemical sensors. **Nature materials**, v. 6, n. 5, p. 379–84, maio 2007.

MINAMI, T. Present status of transparent conducting oxide thin-film development for Indium-Tin-Oxide (ITO) substitutes. **Thin Solid Films**, v. 516, n. 17, p. 5822–5828, jul. 2008.

NGUYEN, P. et al. Direct Integration of Metal Oxide Nanowire in Vertical Field Effect Transistor. **Nano Letters**, v. 4, n. 4, p. 651–657, abr. 2004.

OAKES, J. V; SHEWMAKER, C. K.; STALKER, D. M. Production of cyclodextrins, a novel carbohydrate, in the tubers of transgenic potato plants. **Bio/Technology (Nature Publishing Company)**, v. 9, n. 10, p. 982–986, 1991.

PANESAR, R.; KAUR, S.; PANESAR, P. S. Production of microbial pigments utilizing agro-industrial waste: A review. **Current Opinion in Food Science**, 2015.

PATOLSKY, F.; ZHENG, G.; LIEBER, C. M. Nanowire Based Biosensors. **Analytical Chemistry**, v. 78, n. 13, p. 4260–4269, jul. 2006.

PURDY, W. C. Cyclodextrins and Their Applications in Analytical Chemistry. **Chemical reviews**, v. 92, n. 5, p. 1457–1470, 1992.

SAENGER, W. Cyclodextrin Inclusion Compounds in Research and Industry. **Angewandte Chemie International Edition in English**, v. 19, n. 5, p. 344–362, 1980.

SCHUH, G. E. **O Desenvolvimento da Agricultura no Brasil**. São Paulo: [s.n.].

SEIYAMA, T. et al. A New Detector for Gaseous Components Using Semiconductive Thin Films. **Analytical Chemistry**, v. 34, n. 11, p. 1502–1503, out. 1962.

SEQUINEL, M. C. M. Cúpula mundial sobre desenvolvimento sustentável - Joanesburgo: entre o sonho e o possível. **ANÁLISE CONJUNTURAL**, v. 24, n. 11–12, p. 12, 2002.

SNO, R. et al. A room temperature nitric oxide sensor actualized from. v. 107, p. 708–715, 2005.

SOMEYA, T. et al. Integration and response of organic electronics with aqueous microfluidics. **Langmuir**, v. 18, n. 13, p. 5299–5302, 2002.

SUH, D. et al. Multiple ZnO Nanowires Field-Effect Transistors. p. 1276–1281, 2008.

SUN, J. et al. Individual SnO<sub>2</sub> nanowire transistors fabricated by the gold microwire mask method. v. 255202, 2009.

TAGUCHI, N. **Gas Detecting Devices** U.S. Patent 3,631,436, 1972.

TERADA, Y. et al. Cyclodextrins are not the major cyclic ??-1,4-glucans produced by the initial action of cyclodextrin glucanotransferase on amylose. **Journal of Biological Chemistry**, v. 272, n. 25, p. 15729–15733, 1997.

THARSIKA, T. et al. Enhanced Ethanol Gas Sensing Properties of SnO<sub>2</sub>-Core/ZnO-Shell Nanostructures. **Sensors**, v. 14, n. 8, p. 14586–14600, 11 ago. 2014.

TONKOVA, A. Bacterial cyclodextrin glucanotransferase. **Enzyme and Microbial Technology**, v. 22, n. 8, p. 678–686, 1998.

WAN, Q.; DATTOLE, E. N.; LU, W. Transparent metallic Sb-doped SnO<sub>2</sub> nanowires. **Applied Physics Letters**, v. 90, n. 22, p. 222107, 2007.

WANG, Y.; JIANG, X.; XIA, Y. A Solution-Phase, Precursor Route to Polycrystalline SnO<sub>2</sub> Nanowires That Can Be Used for Gas Sensing under Ambient Conditions. **Journal of the American Chemical Society**, v. 125, n. 52, p. 16176–16177, dez. 2003.

WIND, R. D. et al. Cyclodextrin formation by the thermostable  $\alpha$ -amylase of Thermoanaerobacterium thermosulfurigenes EM1 and reclassification of the enzyme as a cyclodextrin glycosyltransferase. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 61, n. 4, p. 1257–1265, 1995.

WOLFBEIS, O. S. Fiber-optic chemical sensors and biosensors. **Analytical chemistry**, v. 80, n. 12, p. 4269–83, 15 jun. 2008.

## CARACTERÍSTICAS FÍSICAS E TÉRMICAS DE BLENDS POLIMÉRICAS DE PHBV COM ELASTÔMEROS

**Fernanda Menezes**

Laboratório de Tecnologia de Polímeros e Biopolímeros, Universidade Federal de São Paulo, São José dos Campos, SP

**Thais Ferreira da Silva**

Laboratório de Tecnologia de Polímeros e Biopolímeros, Universidade Federal de São Paulo, São José dos Campos, SP

**Fábio Roberto Passador**

Laboratório de Tecnologia de Polímeros e Biopolímeros, Universidade Federal de São Paulo, São José dos Campos, SP

**Ana Paula Lemes**

Laboratório de Tecnologia de Polímeros e Biopolímeros, Universidade Federal de São Paulo, São José dos Campos, SP

**RESUMO:** A biodegradabilidade e origem renovável do PHBV (poli (3- hidroxibutirato-co-3-hidroxivalerato)) fazem com o que este polímero tenha um grande potencial de aplicação na substituição de polímeros convencionais, porém sua baixa resistência ao impacto limita seu campo de aplicações. Uma solução para aumentar a tenacidade à fratura de polímeros é a produção de blends poliméricas com adição de elastômeros. Assim, espera-se que a utilização de elastômeros para produção de blends com PHBV resulte no aumento de sua tenacidade e consequentemente na viabilização de sua aplicação. Neste trabalho blends poliméricas

de PHBV com os elastômeros: poli(cloreto de etileno), CPE, poli(epicloridrina-óxido de etileno-alil glicidil éter), GECO e poli(acrilonitrila-butadieno),NBR, foram preparadas em um misturador termo-cinético nas proporções de 5, 10 e 25% (m/m) dos elastômeros. As amostras submetidas a caracterização térmica pela técnica de calorimetria exploratória diferencial mostraram que as blends de CPE, GECO e NBR obtiveram reduções nos valores de temperatura de cristalização (Tc) e no grau de cristalinidade do PHBV nas blends poliméricas. As blends poliméricas de PHBV com 25% (m/m) CPE e 25% (m/m) de GECO apresentaram comportamento bimodal com a presença de duas temperaturas de fusão cristalina (Tm), indicando que estes elastômeros dificultaram a cristalização do PHBV. Observou-se um deslocamento na temperatura de transição vítreia (Tg) das fases dos elastômeros nas 3 composições de PHBV/GECO e nas blends de PHBV com 5 e 10% (m/m) de CPE, o que sugere interação entre o PHBV e estes elastômeros. As composições acima de 10% (m/m) PHBV/GECO e PHBV/NBR adquiriram maiores valores de resistência ao impacto Izod em relação ao PHBV puro. A blenda de PHBV com 25% (m/m) de NBR obteve a maior resistência ao impacto. Desta forma, as blends de PHBV com CPE, GECO e NBR podem ser uma opção para aumento da tenacidade do PHBV, ampliando seu campo de

aplicações.

**PALAVRAS CHAVES:** PHBV, elastômeros, blendas poliméricas, tenacidade à fratura, análises térmicas.

**ABSTRACT:** The biodegradability and renewable origin of PHBV (poly (3-hydroxybutyrate-*co*-3-hydroxyvalerate)) make it have a great potential of application in the substitution of conventional polymers, but its low impact resistance limits its field of applications. One solution to increase the fracture toughness of polymers is the production of polymer blends with addition of elastomers. Thus, it is expected that the use of elastomers to produce blends with PHBV results in the increase of their tenacity and consequently in the viability of their application. In this work PHBV blends with addition of the elastomers: poly (ethylene chloride), CPE, poly (epichlorhydrin-ethylene oxide-allyl glycidyl ether), GECO and poly (acrylonitrile-butadiene), NBR, were prepared using a thermokinetics homogenizer in proportions of 5, 10 and 25 wt% of the elastomers. The samples submitted to thermal characterization using differential scanning calorimetry showed that the blends with CPE, GECO and NBR obtained reductions in crystallization temperature ( $T_c$ ) values and a decrease in the crystallinity degree. The blends with 25 wt% of CPE and 25 wt% of GECO presented bimodal behavior with the presence of two melting temperatures ( $T_m$ ), indicating that these elastomers made it difficult to crystallize PHBV. A displacement on the glass transition temperature ( $T_g$ ) of the elastomer phases was observed in the GECO compositions and also in the blends with addition of 5 and 10 wt% CPE. This suggests some interaction between the PHBV and the elastomers. The compositions above 10% (m/m) PHBV/GECO and PHBV/NBR obtained higher values of Izod impact resistance over pure PHBV. The PHBV blend with 25% (m/m) NBR obtained the highest impact strength. In this way, PHBV blends with CPE, GECO and NBR may be an option to increase PHBV's tenacity, expanding its field of applications.

**KEYWORDS:** PHBV, elastomers, blends, fracture toughness, thermal analysis

## 1 | INTRODUÇÃO

O consumo de polímeros convencionais tem aumentado gradativamente devido a suas boas propriedades mecânicas e a sua fácil processabilidade. Entretanto, grande parte dos materiais poliméricos consumidos é produzida a partir de derivados de petróleo, que é uma fonte fóssil não renovável e é descartada em aterros, lixões ou ambiente marinho, demorando no mínimo 100 anos para se degradar. Estas características causam esgotamento das fontes naturais e das áreas de disposição, resultando em sérios danos ao meio ambiente (BRANT, 2012) (BRITO, 2011) (FRANCHETTI, 2006).

Uma alternativa para diminuir os impactos ambientais negativos é a substituição dos polímeros convencionais por biopolímeros e/ou por polímeros biodegradáveis. Os biopolímeros são produzidos utilizando fontes renováveis como matéria prima. Os polímeros biodegradáveis são capazes de se decompor por atividade biológica de

fungos, bactérias e algas, aumentando a vida das áreas de disposição e preservando o meio ambiente (GROSS, 2002).

Os PHA (polihidroxialcanoatos) são materiais poliméricos que possuem estas características: são sintetizados por bactérias em substituição a fontes fósseis e são também biodegradáveis em solo e sistemas aquáticos (RAZA, 2018), (ZHANG, 2008).

Existem mais de 90 tipos de PHA. Dentre eles, o PHB (poli (3-hidroxibutirato) possui propriedades físicas similares ao polipropileno e ao polietileno e apresenta potencial para substituí-los em várias aplicações. Entretanto, sua microestrutura cristalina é formada por esferulitos de grandes dimensões e seu grau de cristalinidade aumenta ao longo do tempo, devido a sua temperatura de cristalização ser próxima a temperatura ambiente. Isso faz com que o PHB apresente uma baixa resistência ao impacto, limitando seu campo de aplicações (RAZA 2018). O polímero PHBV (poli (3-hidroxibutirato-co-3-hidroxivalerato) é uma alternativa para aumentar a tenacidade a fratura do PHB. Ele contém, além dos meros 3-hidroxibutirato (HB), meros 3-hidroxivalerato (HV) em menores proporções resultando em um polímero mais flexível. Apesar disto, ainda são necessários estudos para melhorias de resistência ao impacto, que possibilite ampliar seu campo de aplicações (SILVA, 2007) (CALVÃO, 2009).

Uma opção para melhorar a baixa tenacidade do PHBV é a produção de blendas poliméricas com adição de elastômeros (LUNA, 2015) (YU, 2006). Os elastômeros são definidos pela capacidade de sofrerem altas deformações quando submetidos a baixas cargas e também de retornarem as suas dimensões originais quando a carga é retirada. Isto proporciona justamente as características necessárias ao PHBV: elasticidade, alongamento, alta tenacidade à fratura, alta resistência ao impacto e boas propriedades dinâmicas (TRELOAR, 1975).

A produção de blendas poliméricas de PHBV com elastômeros é uma técnica de fácil processamento e baixo custo além resultar em um material parcialmente biodegradável e com boas características mecânicas (PAUL, 1978).

Para que as blendas poliméricas apresentem as propriedades desejadas é necessário considerar a miscibilidade e a compatibilidade dos polímeros. A qualidade da blenda influencia a morfologia, o grau cristalinidade, a temperatura de fusão cristalina, a temperatura de transição vítreia e as propriedades mecânicas do material. Um sistema pode ser considerado compatível se a separação entre as fases não é significativa e se suas propriedades atingem o objetivo esperado. Outra forma de avaliar o grau de miscibilidade dos polímeros é analisando a temperatura de transição vítreia ( $T_g$ ). Se o sistema apresenta somente uma  $T_g$  após a mistura, pode indicar que os polímeros sejam miscíveis. Quando se observa a presença de mais de uma  $T_g$ , porém sem alteração em relação às  $T_g$  dos componentes puros, significa que o sistema é imiscível. Se houver mais de uma transição vítreia, porém com valores deslocados, o sistema é parcialmente miscível (VERHOOGT, 1994)

Dentre os elastômeros, o poli (acilonitrila-butadieno) (NBR) é um potencial para

a aplicação na tenacificação de polímeros. NBR é produzido por copolimerização em emulsão dos monômeros butadieno (BR) e acrilonitrila (ACN). A presença do mero acrilonitrila na cadeia do elastômero confere resistência à óleo e solventes, importante característica desse elastômero. Os elastômeros NBR são comercializados nas quantidades de 18 a 51% de ACN. Quanto maior o teor de ACN melhor a resistência aos fluídos. Por outro lado, a presença no butadieno na cadeia da NBR favorece propriedades como boa tenacidade a fratura, elasticidade e resistência dinâmica. Estas características permitem a aplicação da NBR em artigos como mangueiras, anéis de vedação, correias e solados de sapatos. O NBR pode ser adquirido na forma física de pó, esse fator facilita a processabilidade e proporciona aplicação como agente de tenacificação em termoplásticos, como o PHBV (MORTON, 1989) (HOFMANN, 1989).

Outro elastômero comercializado na forma de pó, também utilizado para melhorar a tenacidade à fratura de termoplásticos, é o polietileno clorado (CPE). Este elastômero é obtido pela polimerização em solução aquosa do polietileno na presença de cloro (25 a 45%) resultando em um elastômero saturado. Esta característica resulta em um material com elasticidade e boas propriedades mecânicas, mesmo sem o processo de vulcanização. Além disto o CPE possui ótima resistência a óleo e fluídos (comparadas ao NBR) além de ótimas resistência a temperatura e ao ozônio (WHITE, 2001) (MORTON 1989).

O elastômero poli (epicloridrina-óxido de etileno-alil glicidil éter) (GECO) combina resistência a óleos, fluídos e solventes, resistência à ozônio e resistência à temperatura com propriedades mecânicas como ótima elasticidade e tenacidade à fratura. Seu comportamento elástico é similar ao da borracha natural (NR). Este terpolímero é produzido por polimerização em solução resultando em um polímero composto pelos meros: epicloridrina (65 a 76%), óxido de etileno (13 a 31%) e alil glicidil éter. Os meros óxido de etileno e alil glicidil éter conferem alta tenacidade a este elastômero. Desta forma, o GECO é utilizado em aplicações como diafragmas, correias e mangueiras hidráulicas (MORTON 1989)

Blendas de PHBV com NBR preparadas por Park e colaboradores (PARK, 2004) mostraram que a utilização de NBR com maior quantidade de ACN resultou em aumento na tensão de ruptura da blenda polimérica. A análise térmica das blendas também indicou que o aumento de NBR na composição da blenda diminui a temperatura de transição vítreia e aumenta a temperatura de cristalização. A morfologia das blendas produzidas com NBR com 50% de ACN não apresentou completa miscibilidade, ainda assim, apresentou melhora nas propriedades mecânicas. A resistência ao impacto não mostrou a melhora esperada, possivelmente devido a pequena fase do domínio de NBR, observada em sua morfologia.

Os elastômeros de poli (epicloridrina) (CO) e poli (epicloridrina-óxido de etileno) (ECO) também foram misturados com poli (3-hidroxibutirato) (PHB) no trabalho de Lima e colaboradores (LIMA, 2006). O ensaio dinâmico-mecânico das blendas mostrou que as composições de PHB/ECO apresentaram 2 temperaturas de transição vítreia,

uma delas deslocada, sugerindo uma solubilidade parcial entre PHB e ECO. A análise térmica indicou que os elastômeros de epicloridrina diminuíram o grau de cristalização das blendas.

Nesse contexto, o objetivo desse trabalho é produzir e caracterizar blendas poliméricas de matriz de PHBV com adição de 3 tipos de elastômeros: poli (acrilonitrila-butadieno) (NBR), poli (cloreto de etileno) (CPE) e poli (epicloridrina-óxido de etileno-alil glicidil éter) (GECO) em diferentes proporções com o intuito de avaliar sua influência nas características térmicas e mecânicas dessas blendas e expandir a possibilidade de aplicação de polímeros biodegradáveis com alta resistência ao impacto.

## 2 | EXPERIMENTAL

A matriz polimérica foi composta pelo polímero biodegradável poli (hidroxibutirato-co-valerato) – PHBV, fornecido pela empresa NaturePlast com o nome comercial de PHI002. Apresenta 2% mol de mero HV e massa molar ponderal média que está entre 400.000 a 500.000 g.mol<sup>-1</sup>.

O elastômero GECO possui o nome comercial de Hydrin T3000L, fabricado pela Zeon Chemicals e apresenta 24% de Cl e 5% de AGE (alil glicidil éter) (m/m). O elastômero NBR utilizado foi o Baymod N XL 32.32 fabricado pela Lanxess com 32% de ACN (acrilonitrila) (m/m). O CPE foi produzido pela Dow Chemicals com nome comercial Tyrin CM 363OE e possui 35% Cl (m/m).

As blendas de PHBV/elastômero foram produzidas nas proporções de 5%, 10% e 25% (m/m) de elastômeros, em um homogeneizador termocinético DRAIS, modelo MH 50H do fabricante MH Equipamentos Ltda (Brasil). Neste equipamento, a mistura, homogeneização e fusão dos polímeros ocorre por aquecimento gerado por atrito entre o rotor e o polímero.

Os polímeros foram misturados a uma rotação de 3000 rpm por um tempo de 30 segundos. Após a mistura, corpos de prova padronizados para o ensaio de resistência ao impacto foram moldados em uma prensa hidropneumática, modelo PR8HP do fabricante MH Equipamentos Ltda (Brasil) por 3 min a 200°C, pressão de 5 bar e resfriados por 3 min com uma pressão de 2 bar na mesma prensa.

As características térmicas das blendas foram observadas nas análises termogravimétrica (TGA) e calorimetria diferencial exploratória (DSC).

Para análise de TGA as amostras foram aquecidas da temperatura ambiente até 1000 °C em um equipamento da marca Netzsch modelo TG 209 F1, utilizando-se nitrogênio como gás de arraste, a uma taxa de aquecimento de 20 °C.min<sup>-1</sup>.

A calorimetria diferencial exploratória (DSC) foi realizada utilizando um equipamento da TA Instruments modelo Q100 com nitrogênio como gás de arraste. O ensaio foi realizado na temperatura de -70 °C a 200 °C. Primeiramente as amostras foram aquecidas da temperatura ambiente até 200 °C e mantidas por 2 min de isotermia.

Em seguida as amostras foram resfriadas até -70 °C e mantidas por mais 2 min. Novamente as amostras foram aquecidas até 200 °C para obtenção das temperaturas de transições vítreas (Tg), temperaturas de fusão ( $T_m$ ) e entalpias de fusões ( $\Delta H_m$ ). As razões de aquecimento e resfriamento utilizadas nesta análise foram de 10°C·min<sup>-1</sup>.

As porcentagens de cristalinidade (grau de cristalinidade) das amostras foram calculadas utilizando as equações:

$$\% \text{Cristalinidade amostra} = \frac{\Delta H_m \text{ corrigido}}{\Delta H_m \text{ PHBV}} \times 100$$

$$\Delta H_m \text{ corrigido} = \frac{\Delta H_m \text{ amostra}}{\% \text{PHBV amostra}} \times 100$$

Onde:

$\Delta H_m$ <sub>corrigido</sub> = correção do  $\Delta H_m$  para quantidade de PHBV na amostra, J g<sup>-1</sup>

$\Delta H_m$ <sub>PHBV</sub> = entalpia de fusão para o PHBV 100% cristalino, J g<sup>-1</sup>

$\Delta H_m$ <sub>amostra</sub> = entalpia de fusão de amostra, J g<sup>-1</sup>

% PHBV<sub>amostra</sub> = % (m/m) PHBV na blenda

Cinco corpos de prova de cada composição foram submetidos a ensaio de resistência ao impacto Izod de acordo com a norma ASTM D-256, utilizando o Impactador CEAST/Instron, modelo 950 e com martelo modelo Izod de 0,5 J e de 1 J. Os corpos de prova foram previamente entalhados em entalhador marca CEAST/ Instron. Neste ensaio foram analisadas a influência do tipo e teor de elastômero na tenacidade à fratura das blendas.

## 3 | RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 3.1 Análise termogravimétrica (TGA)

A Figura 1 apresenta as curvas de TGA e a Tabela 1 apresenta os valores as temperaturas de início de decomposição térmica dos polímeros puros e de suas blendas.

A curva de TGA do PHBV puro (Figura 1-A, 1-B e 1-C) demonstra que a degradação do polímero ocorre em uma única etapa com início em 283 °C e término a 300 °C.

Enquanto a decomposição do GECO ocorre em apenas uma etapa, Figura 1-A, a decomposição do CPE e do NBR puros apresentam duas etapas, Figura 1-B e Figura 1-C, respectivamente.

Os elastômeros CPE e NBR puros apresentaram 2 etapas de degradação enquanto que a decomposição do GECO ocorreu em apenas 1 estágio.

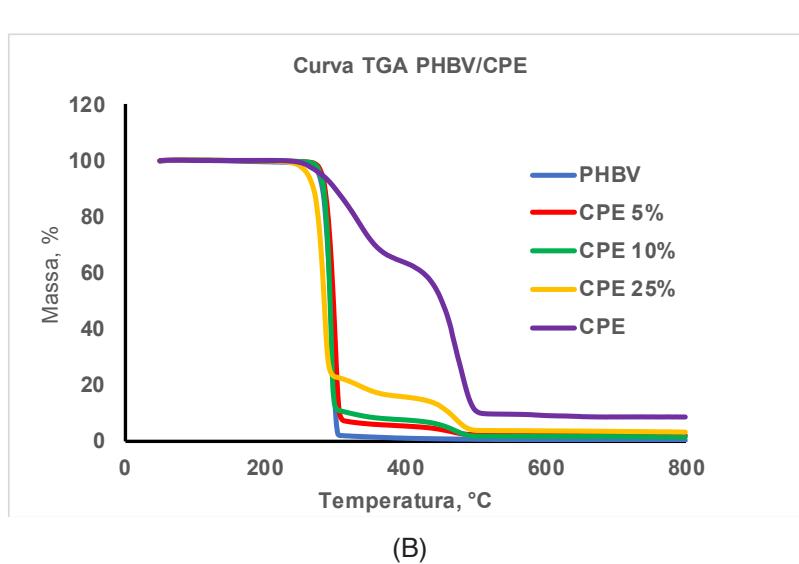
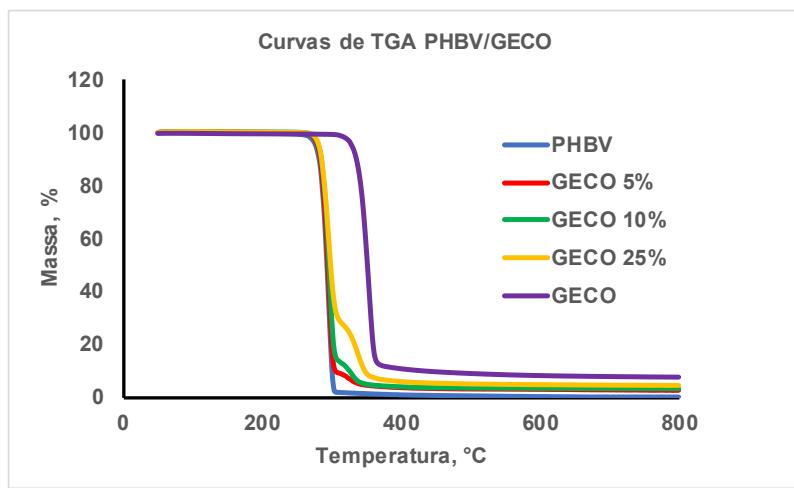
Todas as blendas apresentaram 2 etapas de degradação, uma delas referente a fase do PHBV e outra referente ao elastômero, os valores podem ser observados na

Tabela 1.

A primeira decomposição das blendas apresentou temperaturas semelhantes à decomposição do PHBV puro. A exceção foi a blenda de PHBV com adição de 25 % (m/m) de CPE, que apresentou uma redução na temperatura de início de decomposição. O CPE puro apresentou temperatura de início de decomposição em 258 °C, valor menor do que o início da decomposição PHBV puro. A perda de massa registrada no início da decomposição da blenda pode ser referente ao início da degradação do CPE, atrasada pela presença do PHBV. Não foi possível notar a redução na temperatura de início de degradação térmica das blendas poliméricas com menor teor de CPE.

Foi observado um aumento na temperatura de decomposição da fase do elastômero nas 3 composições das blendas de PHBV com adição de NBR, quando comparadas com NBR puro. Por outro lado, as blendas de PHBV com adição de CPE e GECO apresentaram reduções nas temperaturas de decomposição da segunda fase, comparadas com os elastômeros puros.

Estas alterações nas temperaturas das duas fases das blendas poliméricas podem indicar que os polímeros estão com boa interação e coesão entre as fases.



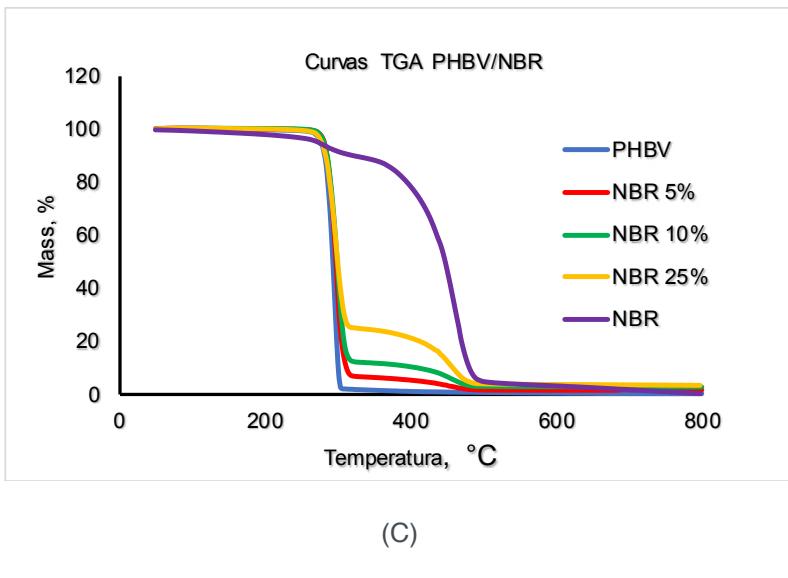


Figura 1- Curvas de TGA do PHBV, elastômeros e blendas: (A) Blendas PHBV/GECO; (B) PHBV/CPE; (C) PHBV/NBR com 5, 10 e 25% (m/m) de elastômeros.

Temperatura de Decomposição, °C					
PHBV	Elastômero		Blendas 5%	Blendas 10%	Blendas 25%
283	CPE	258 / 462	288 / 437	286 / 443	273 / 445
	GECO	337	284 / 321	283 / 321	284 / 306
	NBR	273 / 364	288 / 419	286 / 448	286 / 448

Tabela 1 – Temperaturas de início de decomposição do PHBV, dos elastômeros e das blendas PHBV/GECO, PHBV/NBR e PHBV/CPE com 5, 10 e 25% (m/m) de elastômeros

### 3.2 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

Os resultados dos ensaios de DSC estão apresentados na Figura 2 e na Tabela 2.

O primeiro aquecimento foi realizado somente para apagar a história térmica das amostras, portanto não será apresentado nos resultados do trabalho.

Os picos exotérmicos observados nas Figuras 2-A, 2-C e 2-E estão relacionados com o processo de cristalização do PHBV. Os dados obtidos das curvas de resfriamento mostraram que as temperaturas de cristalização ( $T_c$ ) de todas as blendas poliméricas diminuíram em relação ao PHBV puro. As blendas com adição de 25 % em massa de elastômeros obtiveram as menores  $T_c$ . Estes valores sugerem que o elastômero pode interferir na cristalização do PHBV.

Durante o segundo aquecimento (Figuras 2-B, 2-D e 2-F) foram obtidos os valores de  $T_g$ ,  $T_m$  e  $\Delta H_m$ , apresentados na Tabela 2. Nesta tabela, obseva-se que as temperaturas de transição vítreia ( $T_{g_1}$ ) da fase elastomérica nas blendas de PHBV com adição de GECO se deslocaram em até 22 °C comparadas com o elastômero puro. Observou-se também um aumento das  $T_g$  de até 12 °C nas blendas com 5 e 10 % (m/m) de CPE. As blendas de PHBV com adição de 25 % em massa de CPE e todas as concentrações de NBR mantiveram os valores próximos as  $T_g$  de seus elastômeros.

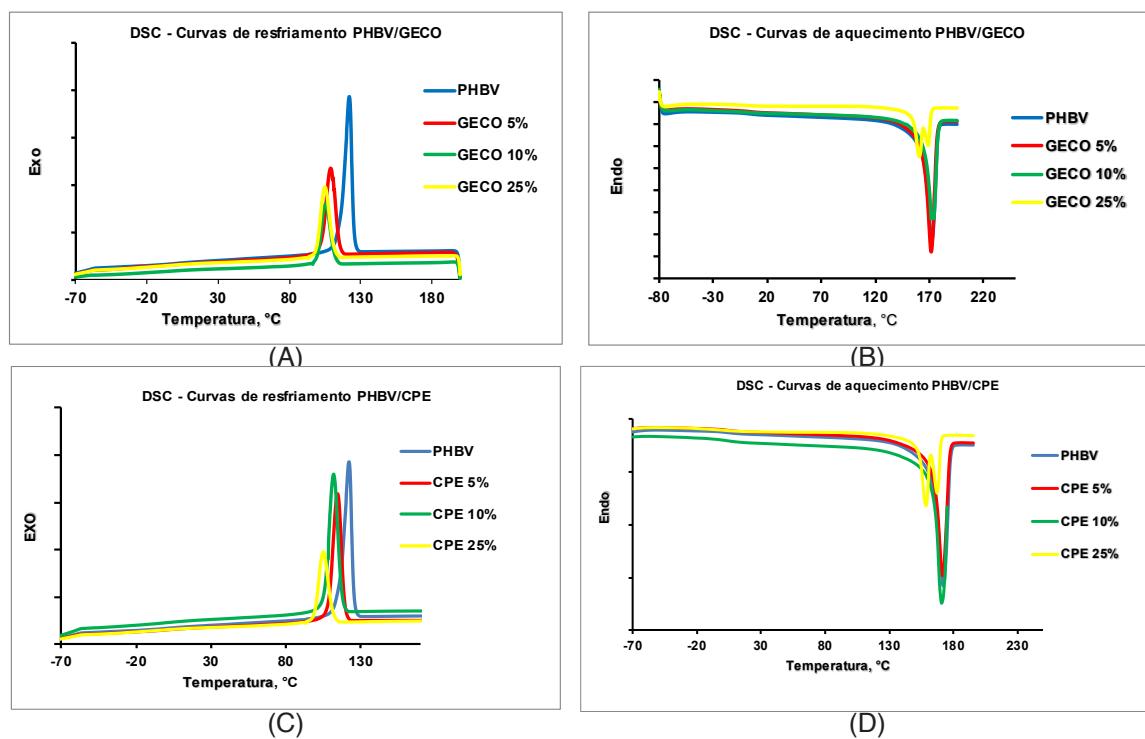
puros. O segundo valor de Tg ( $Tg_2$ ), referente a fase do PHBV, não apresentaram alteração e permaneceram por volta de 4 °C.

Estes deslocamentos das Tg da fase do elastômero podem indicar que as blendas de PHBV com pelo menos 25 % (m/m) de GECO e as blendas de PHBV com até 10 % (m/m) de CPE podem apresentar uma miscibilidade parcial com o PHBV. A presença de cloro nas composições do CPE e do GECO beneficiam a interação com o PHBV.

Não ocorreram alterações nos valores de temperatura de fusão cristalina (Tm) das blendas poliméricas com adição de NBR e nas blendas de PHBV com adição de 5 e 10 % em massa de CPE e GECO. Foi observada a formação de polimorfismo nas blendas de PHBV com adição de 25 % (m/m) de CPE e 25 % (m/m) de GECO, indicando que estes elastômeros podem ter interferido no processo de cristalização do PHBV. Nestes casos as blendas apresentaram redução nos valores das Tm.

A presença de polimorfismo e a redução na Tm das blendas de PHBV com adição de 25 % (m/m) de GECO e 25 % (m/m) de CPE estão coerentes com redução da temperatura de cristalização das blendas nestas composições confirmando a influência destes elastômeros na cristalização do PHBV.

A correção das entalpias de fusão em função da concentração de PHBV na blenda permitiu o cálculo das porcentagens de cristalinidade do PHBV de cada amostra. Os valores calculados mostraram que todas as concentrações de todos os elastômeros apresentaram reduções no grau de cristalinidade. As blendas de PHBV com adição de GECO apresentaram os menores valores de entalpias e, consequentemente do grau de cristalinidade, seguidas das blendas de PHBV com adição de CPE e de NBR.



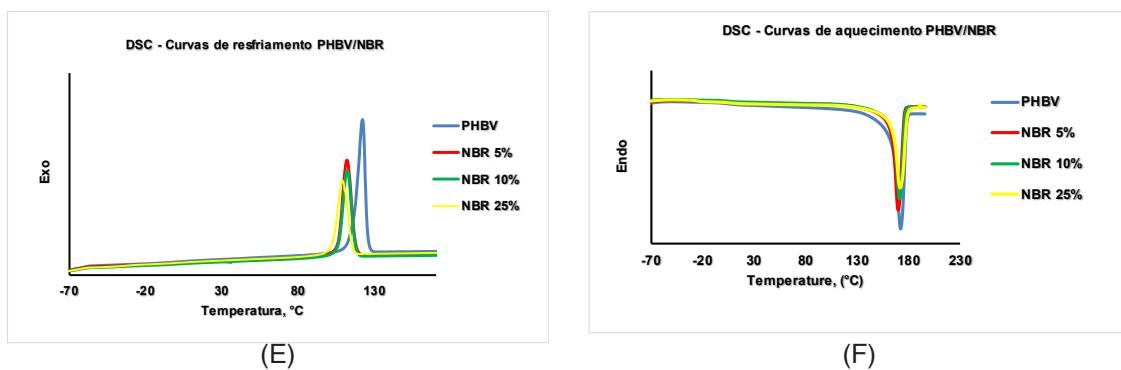


Figura 2: Curvas de DSC do PHBV, elastômeros e blendas com 5, 10 e 25% (m/m) de elastômeros: (A) Resfriamento PHBV/GECO; (B) Resfriamento PHBV/CPE; (C) Resfriamento PHBV/NBR, (D) Aquecimento PHBV/GECO; (E) Aquecimento PHBV/CPE; (F) Aquecimento PHBV/NBR.

		Tc, °C	Tg <sub>1</sub> , °C (Elastômero)	Tg <sub>2</sub> , °C (PHBV)	Tm <sub>2</sub> , °C	ΔH <sub>m</sub> <sub>2</sub> corrigida, J/g	Xc, %
PHBV	Puro	122	-	4	172	94,7	63
GECO	Puro	-	-44	-	-	-	-
	5%	116	-22	6	172	82,5	55
	10%	116	-34	3	172	87,6	58
	25%	105	-23	0	161 / 169	83,9	56
CPE	Puro	-	-20	-	-	-	-
	5%	114	-13	3	172	86,4	57
	10%	112	-10	6	171	89,8	60
	25%	105	-23	0	158 / 167	89,6	59
NBR	Puro	-	-26	-	-	-	-
	5%	112	-28	5	169	93,4	57
	10%	112	-27	4	171	90,0	60
	25%	109	-24	8	172	86,6	62

Tabela 2: Temperaturas obtidas nas curvas de DSC do PHBV, dos elastômeros e das blendas

### 3.3 Resistência ao impacto Izod

Os resultados de resistência ao impacto Izod estão apresentados na Tabela 3 e na Figura 3. As blendas PHBV/CPE e PHBV/NBR com 5% (m/m) de elastômeros apresentaram valores de resistência ao impacto similares ao PHBV puro. O PHBV/GECO 5% (m/m) apresentou um pequeno aumento, não significativo, comparada com o PHBV puro. Com a adição de 10% (m/m) de elastômero observa-se que as blendas com GECO e NBR obtiveram aumentos de 42 e 60% em relação ao PHBV, enquanto que a adição de 10% (m/m) de CPE não resultou em maiores valores de resistência ao impacto. As blendas com 25 % (m/m) de elastômeros apresentaram os maiores resultados. A blenda de PHBV com adição de 25 % (m/m) de NBR obteve a maior

resistência ao impacto Izod, de 22,9 KJ/m<sup>2</sup>, seguidas da blenda de PHBV com adição de 25 % (m/m) de GECO e da blenda de PHBV com adição de 25 % (m/m) CPE.

Resistência ao impacto Izod, KJ/m <sup>2</sup>				
	CPE	GECO	NBR	PHBV
Blenda 5%	2.38 ± 0.34	2.81 ± 0.45	2.57 ± 0.51	
Blenda 10%	2.32 ± 0.04	2.93 ± 0.24	3.29 ± 0.23	2.06 ± 0.11

Tabela 3: Resistência ao impacto do PHBV e blendas PHBV/GECO, PHBV/CPE e PHBV/NBR com 5, 10 e 25% (m/m) elastômeros.

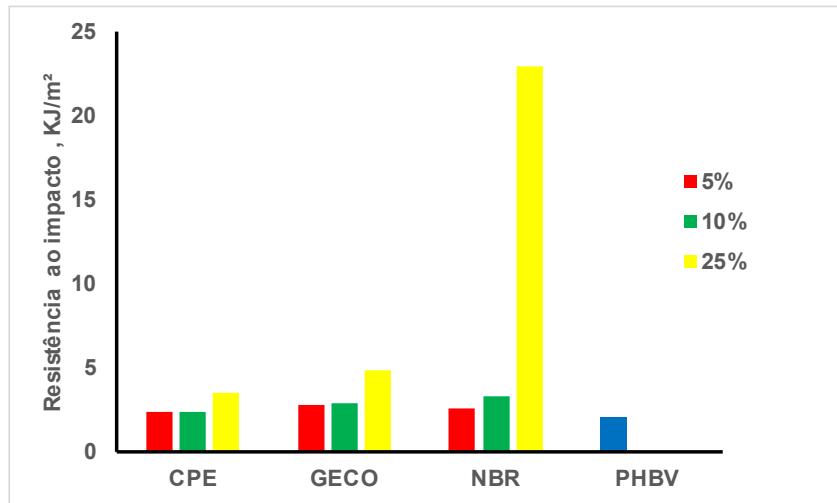


Figura 3: Gráfico de resistência ao impacto do PHBV e blendas PHBV/GECO, PHBV/CPE e PHBV/NBR com 5, 10 e 25% (m/m) elastômeros.

O elastômero NBR apresentou a maior destas variações devido a natureza mais elástica deste polímero, comparadas com CPE e GECO. Observou-se aumento de 1000% na resistência ao impacto Izod para a blenda de PHBV com adição de 25% em massa de NBR comparada ao PHBV puro, sendo uma excelente alternativa para obtenção de um material biodegradável e altamente resistente ao impacto.

## 4 | CONCLUSÕES

A preparação de blendas poliméricas de PHBV com diferentes tipos e teores de elastômeros como o CPE, NBR e GECO é uma alternativa eficiente para obtenção de material biodegradável e altamente resistente ao impacto se utilizado em concentrações ideais.

O deslocamento das temperaturas de transição vítreas das blendas com elastômero GECO e nas blendas de CPE até 10% (m/m) sugerem um comportamento parcialmente miscível. Isto que pode ter contribuído para boa adesão entre as fases, que ocasionou também alterações nas temperaturas de decomposição do PHBV e dos elastômeros.

O processo de cristalização do PHBV também foi afetado com a adição dos elastômeros: as temperaturas de cristalização, as entalpias de fusão e as cristalinidades das blendas poliméricas com adição dos elastômeros reduziram. As blendas de PHBV com adição de GECO apresentaram as maiores reduções, seguidas das blendas com adição de CPE e NBR.

Nos ensaios mecânicos de resistência ao impacto Izod concluiu-se que a presença dos elastômeros proporcionou um aumento na tenacidade das blendas de PHBV com adição de 10 % (m/m) de GECO e CPE. Com a adição de 25% (m/m) de elastômeros todas as blendas obtiveram aumento de resistência ao impacto. Destaca-se PHVB/NBR 25% que apresentou um aumento de 1000 % em relação ao PHBV puro.

Portanto as blendas de PHBV com GECO apresentaram a maior compatibilidade com PHBV e as blendas com NBR proporcionaram a maior resistência ao impacto. Os resultados deste trabalho sugerem que as blendas de PHBV com elastômeros CPE, GECO e NBR possuem uma boa interação entre os polímeros e podem aumentar a tenacidade a fratura do PHBV, ampliando seu campo de aplicações, e proporcionando a obtenção de materiais biodegradáveis e altamente resistentes ao impacto.

## 5 | AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a CAPES, CNPq e FAPESP pelo apoio financeiro.

## REFERÊNCIAS

- Brant, M.C. **Gestão de resíduos plásticos pós consumo: uma perspectiva para o Brasil.** Dissertação (Mestrado em planejamento energético) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2012
- Brito, G. F.; Agrawal, P.; Araújo, E. M.; Melo, T.J.A. **Biopolímeros, Polímeros Biodegradáveis e Polímeros Verdes.** Revista eletrônica de Materiais e Processos, Vol. 6, No. 2, 127-139, 2011
- Calvão, P.S. **Obtenção e caracterização de misturas de polímero biodegradável P[3HB] e seu copolímero P[3HB-co-HV] com elastômeros** Dissertação (doutorado em Engenharia de Materiais) – Escola Politécnica USP, São Paulo, 2009
- Franchetti, S. M. M.; Marconato, J. C, **Biopolímeros, Polímeros Biodegradáveis – uma solução parcial para diminuir a quantidade de resíduos plásticos.** Química Nova, Vol. 29, No. 4, 811-816, 2016
- Gross, R.A.; Kaira, B. **Biodegradable Polymers for Enviroment.** Green Chemistry, Vol. 297, 803-806, 2002
- Hofmann, W. **Rubber Technology Handbook**, New York, Hanser, 1989
- Lima, J. A., Felisberti, M. I. **Poly(hydroxybutyrate) and epichlorohydrin elastomers: phase behavior and morphology,** European Polymer Journal, Vol. 42, 602 – 614, 2006
- Luna, C. e outros. **Desenvolvimento de Blendas Poliméricas visando tenacificação dos**

- polímeros: uma revisão.** Semina: Ciencias Exatas e Tecnologias, Vol. 36, 67 – 80, 2015
- Park, E. e outros. **Compatibility of Poly(butadiene-co-acrylonitrile) with Poly(L-lactide) and Poly(3-hydroxyvalerate-co-3-hydroxyvalerate).** Journal of Applied Polymer Science, Vol. 92, 3508 – 3513, 2004
- Paul, D. R.; Newman, S. **Polymer Blends**, London, Academic Press, 1978
- Morton, M. **Rubber Technology**, 3 ed., New York, Van Nostrand Reinhold, 1989
- Raza, Z.A.; Abid, S.; Bandt I.M. **Polyhydroxyalkanoates, characteristics, production, recent developments and application.** International biodeterioration & biodegradation, Vol. 126, 45-46, 2018
- Silva, L.F.; Gomez, J.G.C. **Produção biotecnológica de polímeros hidroxialcanoatos para geração de polímeros biodegradáveis no Brasil.** Quim. Nova, Vol. 30, No.7, 1732-1743, 2007
- Treloar, L.R.G. **Physics and Rubber Elasticity**. Oxford, Oxford University, 1975
- Verhoogt, H.; Ramsay, B.A.; Favis, B.D. **Polymer blends containing poly(3hydroxyalkanoates).** Polymer, Vol. 34, No. 24, 5155-5160, 1994
- White, J. R., De, S. K. **Rubber Technologist's Handbook**. Shawbury Rapra Technology, 2001
- Yu, L.; Dean K.; Li, L. **Polymer blends and composites from renewable resources.** Prog.Polym.Sci, Vol. 31, 576 – 602, 2006
- Zhang, Y e outros **Biosynthesis of poly-3-hydroxybutyrate with high molecular weight by methanotroph from methane and methanol.** Journal of Natural Gas Chemistry, Vol 17, 103 – 109, 2008

# CAPÍTULO 23

## CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS DE FRUTOS DE TAMARILHO EM FUNÇÃO DO ENSACAMENTO

**Fábio Oseias dos Reis Silva**

Universidade Federal de Lavras, Departamento  
de Agricultura  
Lavras- Minas Gerais

**José Darlan Ramos**

Universidade Federal de Lavras, Departamento  
de Agricultura  
Lavras- Minas Gerais

**Nathalia Vällery Tostes**

Universidade Federal de Lavras, Departamento  
de Biologia  
Lavras- Minas Gerais

**Iago Reinaldo Cometti**

Universidade Federal de Lavras, Departamento  
de Agricultura  
Lavras- Minas Gerais

**Alexandre Dias da Silva**

Universidade Federal de Lavras, Departamento  
de Agricultura  
Lavras- Minas Gerais

**Letícia Gabriela Ferreira de Almeida**

Universidade Federal de Lavras, Departamento  
de Agricultura  
Lavras- Minas Gerais

**Renata Amato Moreira**

Universidade Federal de Lavras, Departamento  
de Agricultura  
Lavras- Minas Gerais

**Miriã Cristina Pereira Fagundes**

Universidade Federal de São João Del-Rei,  
Departamento de Ciências Agrárias

São João del-Rei - Minas Gerais

**Verônica Andrade dos Santos**

Universidade Federal de Lavras, Departamento  
de Agricultura  
Lavras- Minas Gerais

**Giovani Maciel Pereira Filho**

Universidade Federal de Lavras, Departamento  
de Agricultura  
Lavras- Minas Gerais

**RESUMO:** O Tamarilho ou tomate de árvore [*Cyphomandra betacea* (Cav.) Sendtn] pertence à família Solanaceae, originária dos Andes. Com o aumento no consumo de frutas e hortaliças e a busca do mercado por novas culturas com potencial e alto valor nutricional, o tamarilho torna-se opção de cultivo devido a suas características. No Brasil existem plantios comerciais, podendo ser expandidos para demais regiões do país. Contudo, os plantios são geralmente atacados por alguns insetos que deterioram os frutos e, consequentemente, diminuem seu valor de mercado. Dentre os insetos pode-se destacar a mosca-das-frutas e broca pequena do tomateiro. No entanto, algumas medidas podem tornar-se de grande valia quando objetiva-se a produção de tamarilho de qualidade, dentre as quais se destaca o ensacamento de frutos. Diante do exposto, objetivou-se verificar potenciais embalagens no

ensacamento de frutos de tamarilho, visando a melhoria de suas qualidades. O trabalho foi realizado no pomar pertencente ao Departamento de Agricultura da Universidade Federal de Lavras. O delineamento experimental foi inteiramente casualizado, com três tratamentos caracterizados pelos diferentes tipos de embalagens (Testemunha- sem ensacar), TNT e papel Kraft, sendo sete repetições por tratamento, compostas por 4 amostras por parcela. As seguintes variáveis foram analisadas: diâmetro longitudinal, diâmetro transversal, espessura da casca, massa da matéria fresca do fruto, sólidos solúveis, acidez titulável, ratio e percentagem de danos nos frutos causados por insetos. Concluiu-se que as embalagens confeccionadas de papel Kraft apresentaram maior eficiência nas características físico-químicas e controle de insetos, sendo recomendada para o ensacamento de frutos de tamarilho.

**PALAVRAS- CHAVE:** *Cyphomandra betacea*; qualidade de frutos; tomate de árvore.

**ABSTRACT:** Tamarillo tree or tree tomato [*Cyphomandra betacea* (Cav.) Sendtn] belongs to the family Solanaceae, originating in the Andes. With the increase in the consumption of fruits and vegetables and the search of the market for new cultures with potential and high nutritional value, the tamarillo becomes a cultivation option due to its characteristics. In Brazil, there are commercial crops, which can be expanded to other regions of the country. However, the crops are usually attacked by some insects that deteriorate the fruit and, consequently, diminish their market value. Among the insects can be stood out the fruit fly and small tomato borer. However, some measures can become of great value when the production of high quality tamarillo is intended, among which stands out the bagging of fruits. In view of the above, it was aimed to check potential packages in the bagging of tamarillo fruits, aiming the improvement of their qualities. The work was carried out in the orchard belonging to the Department of Agriculture of the Federal University of Lavras. The experimental design was completely randomized, with three treatments characterized by the different types of packages (control-bagging), non-woven fabric and Kraft paper, seven replications per treatment, composed of 4 samples per plot. The following variables were studied: longitudinal diameter, transverse diameter, bark thickness, fresh fruit mass, soluble solids, titratable acidity, ratio and percentage of fruit damage caused by insects. It was concluded that the packaging made of Kraft paper presented greater efficiency in the physical-chemical characteristics and control of insects, being recommended for the bagging of tamarillo fruits.

**KEYWORDS:** *Cyphomandra betacea*; fruit quality; tree tomato.

## 1 | INTRODUÇÃO

O Tamarilho ou tomate de árvore *Cyphomandra betacea* (Cav.) Sendtn é espécie que pertence à família Solanaceae. Há relatos de que essa fruteira é nativa da região dos Andes que inclui o Peru, Chile, Equador e Bolívia (Atkinson e Gardner, 1993). Essa espécie frutífera foi levada para a América Central e posteriormente para

as Ilhas dos Açores e Madeira, ambas localizadas em Portugal (Canhoto et al., 2005). No final do século XIX já estava sendo cultivada na Austrália e Nova Zelândia.

Os maiores produtores de tamarilho são os Estados Unidos, Argentina, Colômbia, Venezuela e Nova Zelândia. Atinge a maturidade após 3 anos de plantio e com boa produção durante 7 a 8 anos (Clark & Richardson, 2002). No Brasil, é cultivado basicamente em quintais, principalmente na Bahia, Minas Gerais e São Paulo (Agroforestrytree, 2007). Os frutos podem atingir entre 4 a 10 cm de comprimento e 3 a 5 cm de largura com coloração variando do roxo, vermelho e laranja.

Com o aumento no consumo de frutas e hortaliças e o mercado buscando novas culturas com potencial e alto valor nutricional, o Tamarilho surge como opção devido a suas características sensoriais, por adaptar as condições edafoclimáticas brasileiras e apresentar relativamente manejo simples em relação a espécies frutíferas tradicionais cultivadas em território nacional. Atualmente, no Estado de São Paulo já existe plantios comerciais e com perspectivas para serem expandidos para demais regiões do Brasil.

Os tamarilheiros são geralmente atacados por alguns insetos que deterioram os frutos e acabam reduzindo a qualidade do fruto o que consequentemente perdem valor de mercado. Dentre os insetos, pode-se destacar a mosca-das-frutas e broca pequena do tomateiro que acomete de forma significativa a cultura. Várias medidas são recomendadas para o controle, sendo o uso de produtos químicos, ainda, o principal método de controle. Uma técnica alternativa aplicada para proteger os frutos contra o ataque de insetos-praga é o ensacamento dos frutos com diferentes embalagens (VILLALOBOS, 1987; CARNEIRO e BEZERRIL, 1993; NIETSCHÉ et al., 2004). O ensacamento dos frutos, além de controlar as pragas, pode oferecer diversos benefícios a qualidade dos frutos. No Japão, por exemplo, ensacam-se maçãs com o objetivo de manejá-la tonalidade da coloração dos frutos (Machuca Neto, 1988). Em uvas, os espanhóis fazem o ensacamento do cacho com finalidade fitossanitária e para manter a uniformidade de coloração, por este motivo, recebem elo de qualidade como medida de distinção durante a comercialização (Rivadulla, 1996). Inúmeros trabalhos mostram que rendimento e qualidade de cachos desenvolvidos no inverno são melhores quando ensacados. As elevações de produtividade são atribuídas ao aumento de peso, à redução entre a emergência da inflorescência e à colheita ou ambos (Robinson, 1995).

Diante do exposto, objetivou-se verificar potenciais embalagens no ensacamento de frutos de tamarilho, visando a melhoria de suas qualidades sensoriais.

## 2 | MATERIAL E MÉTODOS

O trabalho foi desenvolvido no pomar pertencente ao Setor de Fruticultura do Departamento de Agricultura da Universidade Federal de Lavras (UFLA). Os frutos avaliados foram provenientes de plantas matrizes do setor. O delineamento experimental

utilizado foi inteiramente casualizados (DIC), com três tratamentos caracterizados pelos diferentes tipos de embalagens (Testemunha- sem ensacar), Tecido Não Tecido (TNT) e papel Kraft, sendo sete repetições por tratamento, compostas por 4 amostras por parcela. Os frutos foram ensacados no dia 15 de fevereiro de 2017, quando apresentavam 3 cm de diâmetro. O período de avaliação ocorreu de 18/04 ao dia 27/04 quando os frutos atingiam coloração amarelada conforme metodologia proposta por Luiz et al (2016). As seguintes variáveis foram analisadas: diâmetro longitudinal, diâmetro transversal, espessura da casca, massa de matéria fresca do fruto, sólidos solúveis, acidez titulável, ratio e percentagem de danos nos frutos causados por insetos.

Os dados foram submetidos à análise de variância pelo software SISVAR, e as médias comparadas pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade.

### 3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na análise das variáveis físicas diâmetros longitudinais e transversais, espessura da casca e massa da matéria fresca do fruto, todas apresentaram diferenças significativas entre o efeito dos diferentes tipos de embalagens, nas quais, os melhores resultados foram apresentados nos frutos testemunha, ou seja, aqueles não ensacados. Para a variável espessura da casca, os valores mais elevados foram obtidos nos frutos ensacados com TNT e testemunha (Tabela 1). Em relação à testemunha, os bons resultados obtidos para as características físicas citadas anteriormente corroboram com Pantoja et al. (2009) ao trabalharem com Tamarilho no Norte de Minas Gerais. No entanto, vale ressaltar a necessidade de analisar as demais características, visto que o ensacamento proporciona a proteção dos frutos.

Tratamento	DL (mm)	DT (mm)	EC (mm)	MF (g)
TNT	53,05 b*	40,49 b	4,53 a	50,20 b
Kraft	53,75 b	40,44 b	3,63 b	48,82 b
Testemunha	58,54 a	43,76 a	4,81 a	56,99 a
CV(%)	2,30	2,20	5,70	2,55

Tabela 1. Diâmetro longitudinal (DL), diâmetro transversal (DT), espessura da casca (EC) e massa do fruto (MF) de tamarilho em função do ensacamento.

\*Médias seguida de mesma letra na coluna não diferem entre si, pelo teste de Tukey, a 5% de probabilidade

Quanto aos aspectos químicos do fruto, como pH, sólidos solúveis, acidez titulável, não houve diferenças significativas entre os tratamentos, com exceção do ratio. Verificou-se que aqueles ensacados com embalagem de papel Kraft e TNT apresentaram melhores resultados em relação à testemunha (Tabela 2) para o sabor que tem ligação com o ratio.

Resultados semelhantes foram encontrados por Biasi et al. (2007) com caqui

Jiro, em que os sólidos solúveis não apresentaram diferenças de acordo com as embalagens utilizadas no ensacamento. Assim como Faoro & Mondaro (2004) com ensacamento de frutos de pereira cv. Housui, em que as diferentes embalagens testadas não influenciaram o teor de sólidos solúveis e o peso médio dos frutos.

Tratamento	pH	SS (°Brix)	AT (%)	Ratio
TNT	3,85 a*	10,64 a	0,89 a	12,38 ab
Kraft	4,01 a	11,47 a	0,59 a	20,24 a
Testemunha	3,88 a	8,93 a	0,94 a	9,60 b
CV(%)	3,18	10,51	22,41	26,80

Tabela 2. pH, Sólidos solúveis (SS), acidez titulável (AT) e ratio de frutos de tamarilho em função do ensacamento.

\*Médias seguidas das mesmas letra na coluna não diferem entre si, pelo teste de Tukey, a 5% de probabilidade

Entretanto, o ensacamento foi eficiente na defesa contra insetos causadores de danos nos frutos. Como apresentado na Figura 1, praticamente todos os frutos pertencentes a testemunha foram perfurados, enquanto que, naqueles ensacados com Kraft, não houve danos. Já 20% dos frutos ensacados com TNT apresentaram algum tipo de deterioração. Vale ressaltar que as embalagens confeccionadas com TNT não apresentaram danos após o período do experimento. Dessa forma, infere-se que os frutos danificados, possivelmente já haviam sido ovopositados no momento em que foi feito o ensacamento. Esses resultados assemelharam-se aos encontrados por Toledo Pereira et al. (2009) com estudos de ensacamento de frutos de atemoeira visando a qualidade dos frutos e a menor incidência de brocas, em que ao utilizarem o TNT como ensacamento também encontraram 20% de frutos brocados.

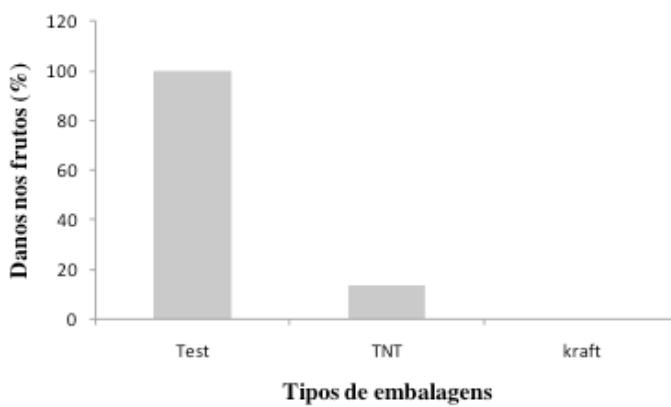


Figura 1. Percentagem de danos em frutos de tamarilho em função do tipo de ensacamento.

## 4 | CONCLUSÕES

As embalagens confeccionadas de papel Kraft apresentaram maior eficiência nas características físico-químicas e controle de insetos, sendo recomendada para o ensacamento de frutos de tamarilho.

## AGRADECIMENTOS

As autores agradecem o apoio financeiro e estrutural a UFLA, CNPq, CAPES e FAPEMIG.

## REFERÊNCIAS

- Atkinson RG, Gardner RC. Regeneration of transgenic tamarillo plants. **Plant Cell Rep.** V.12, p. 347-351, 1993.
- Biasi, L. A., Peressuti, R. A., Telles, C. A., Zanette, F., & May de Mio, L. L. (2007). Qualidade de frutos de caqui'Jiro'ensacados com diferentes embalagens. **Semina: Ciências Agrárias**, 28(2).
- Canhoto JM, Lopes ML, Cruz GS. Protocol of somatic embryogenesis: tamarillo (*Cyphomandra betacea* (Cav.) Sendtn.). Em: SM Jain, PK Gupta (Eds.) **Protocol for Somatic Embryogenesis in Woody plants**, Dordrecht, **Springer**. p. 379-389, 2005.
- CLARK, C.J.; RICHARDSON, A. C.. Biomass and mineral nutrient partitioning in a developing Tamarillo (*Cyphomandra betacea*) crop. **Scientia Horticulturae**, Amsterdam, v.94, n. 1, p.41-51, 2002.
- FAORO, I. D., & MONDARDO, M. (2004). Ensacamento de frutos de pereira cv. Housui. **Revista Brasileira de Fruticultura, Jaboticabal**, 26(1), 86-88.
- LUIZ, P. H. D. Caracterização fenológica reprodutiva e características físicas de frutos de Tamarilho em Lavras, Minas Gerais. In: XXIX Congresso de Iniciação Científica da UFLA, 2016, Lavras, Minas Gerais.
- MACHUCA NETO, M. Aspectos gerais da cultura da macieira no estado de Aomori - Japão. Florianópolis: M. Machuca Neto, 1988. 105p.
- PANTOJA, L., Pinto, N. A. V. D., Lopes, C., Gandra, R., & Santos, A. S. D. Physical and physicochemical characterization of fruits of two varieties of tamarillo originated from the North of Minas Gerais. **Revista Brasileira de Fruticultura**, v. 31, n. 3, p. 916-919, 2009.
- PROHENS, J.; NUEZ, F. The Tamarillo (*Cyphomandra betacea*). Small Fruits Review. **Valencia**, v.1, n. 2, p.43-68, 2005.
- RIVADULLA, P.S. Presente y futuro del sector de la uva de mesa embolsada del Vinalopó. **Fruticultura Profesional**, v.83, p.35-39, 1996. SCHRECK.
- Robinson, J.C. 1995. Systems of cultivation and management. In: Gowen, S. (Ed.). **Bananas and Plantains**. Chapman & Hall. London. p.15-65.
- TOLEDO PEREIRA, M. C., Bandeira, N., Antunes Júnior, R. C., Nietsche, S., Oliveira Júnior, M. X. D., Alvarenga, C. D., ... & RIBEIRO OLIVEIRA, J. A. N. A. Í. N. A. (2009). Efeito do ensacamento na qualidade dos frutos e na incidência da broca-dos-frutos da atemoieira e da pinheira. **Bragantia**, 68(2).
- VILLALOBOS, E. Use of endosulfan and polyethylene bags to control Bephrrata sp. Ashmead, the Annona seed borer (*Annona cherimolia*). San Jose, 1987. 41p. Dissertação (Mestrado em Entomologia) – Universidad Nacional de Costa Rica, San Jose.

## CARACTERIZAÇÃO BIOMÉTRICA E QUALIDADE FISIOLÓGICA EM SEMENTES DE JACARANDÁ-DA-BAHIA (*Dalbergia nigra* (VELL.) FR. ALL. EX BENTH.)

### Tatiana Reis dos Santos Bastos

Discente em agronomia na Universidade estadual do Sudoeste da Bahia/Vitória da Conquista-BA,  
tatianaagroambiental@gmail.com

### Jacqueline Rocha Santos

Discente em agronomia na Universidade estadual do Sudoeste da Bahia/Vitória da Conquista-BA  
jac.eliners@gmail.com

### Cleidiane Barbosa dos Santos

Discente em agronomia na Universidade estadual do Sudoeste da Bahia/Vitória da Conquista-BA  
cleidianebarbosa77@hotmail.com

### Jerffson Lucas Santos

Doutorando em Agronomia na Universidade estadual do Sudoeste da Bahia/Vitória da Conquista-BA  
je.lucas@hotmail.com

### Otoniel Magalhães Moraes

Professor em Agronomia na Universidade estadual do Sudoeste da Bahia/Vitória da Conquista-BA  
otoniels@uesb.br

Bahia coletadas diretamente na árvore e após a deiscência dos frutos no solo. Para qualidade fisiológica das sementes foram realizados os testes de peso de mil sementes, teor de umidade e condutividade elétrica e para a caracterização biométrica as medidas do comprimento, largura e espessura. Os dados foram analisados de acordo a frequência em que estavam distribuídos para os dados referente a caracterização biométrica e os dados obtidos para qualidade fisiológica das sementes suas médias foram comparadas pelo teste F a 5% de probabilidade. Houve variação nas características de qualidade fisiológica e biométricas das sementes coletadas na árvore em relação as coletadas ao solo.

**PALAVRAS-CHAVE:** Biometria; espécies florestais; jacarandá; peso de mil sementes.

BIOMETRIC CHARACTERIZATION AND PHYSIOLOGICAL QUALITY OF JACARANDÁ-DA-BAHIA SEEDS (*Dalbergia nigra* (VELL.) FR. ALL. EX BENTH.)

**RESUMO:** O Jacarandá-da-bahia como é popularmente conhecida, é uma espécie de grande importância, por ser utilizada em mobiliário e amplamente empregada em paisagismo e para recuperação do solo. A presente pesquisa teve como objetivo, realizar a caracterização biométrica e a qualidade fisiológica de sementes de Jacarandá-da-

**ABSTRACT:** The Jacaranda-da-bahia as it is popularly known, is a species of great importance, because it is used in furniture and widely used in landscaping and for soil recovery. The present research had as objective to perform the biometric characterization and the physiological quality of Jacarandá-da-Bahia

seeds collected directly in the tree and after the dehiscence of the fruits in the soil. For the physiological quality of the seeds were carried out the tests of thousand seed weight, moisture content and electrical conductivity and for the biometric characterization the measurements of the length, width and thickness. The data were analyzed according to the frequency in which they were distributed to the data regarding the biometric characterization and the data obtained for physiological quality of the seeds their means were compared by the F test at 5% probability. There were variations in the physiological quality and biometric characteristics of the seeds collected in the tree in relation to those collected to the soil.

**KEYWORDS:** Biometry; Forest species; jacarandá; thousand seed weight.

## 1 | INTRODUÇÃO

O Jacarandá-da-bahia (*Dalbergia nigra* (Vell.) Fr. All ex Benth.), como é popularmente conhecida, é uma árvore da família Fabaceae - Faboideae (Leguminosae), de ocorrência de São Paulo à Bahia, na floresta pluvial atlântica (Lorenzi, 2010). É uma espécie utilizada em mobiliário de luxo e amplamente empregada em paisagismo, recomendada para recuperação do solo, por depositar razoável camada de folhas e apresentar amplitude de tolerância ambiental. Conhecida comercialmente há mais de trezentos anos, por ser uma das espécies madeireiras com alto valor de ocorrência no Brasil, é considerada uma das árvores símbolo da Bahia, sendo alvo de muitos projetos visando à produção de mudas, por estar ameaçada de extinção, devido à exploração indiscriminada em virtude da madeira ser de ótima qualidade (Carvalho, 2003; Lorenzi, 2010; Pacheco *et al.*, 2013).

O emprego de sementes de alta qualidade é um fator fundamental e de grande valia no estabelecimento dos cultivos, portanto é de essencial importância a caracterização da qualidade fisiológica das sementes (Lima *et al.*, 2007). A classificação das sementes por tamanho, para determinação da qualidade fisiológica, tem sido bastante empregada na multiplicação das diferentes espécies vegetais (Alves *et al.*, 2005). A biometria da semente também está relacionada às características da dispersão e do estabelecimento de plântulas (Fenner, 1993), sendo também utilizada para diferenciar espécies pioneiras e não pioneiras em florestas tropicais (Baskin e Baskin, 1998). De acordo com Carvalho e Nakagawa (2012), em geral, as sementes de maior tamanho foram mais bem nutridas durante o seu desenvolvimento, possuindo embrião bem formado e com maior quantidade de substâncias de reserva sendo, consequentemente, as mais vigorosas.

Para avaliação da qualidade fisiológica de sementes de Jacarandá-da-Bahia, bem como de espécies florestal em geral, grande parte dos testes empregados foram desenvolvidos a partir da utilização de sementes de espécies agrícolas, com alto grau de domesticação e melhoramento, muitas vezes utilizados sem um ajuste adequado da metodologia de avaliação, de forma que os resultados obtidos podem

não corresponder à verdadeira qualidade fisiológica dos lotes avaliados (Marques *et al.*, 2002).

A padronização desses métodos deve ser constantemente reavaliada mediante aplicação de testes de referência, de testes alternativos e da determinação de novas metodologias. O presente estudo teve como objetivo realizar a caracterização biométrica e a qualidade fisiológica de sementes de Jacarandá-da-Bahia coletadas diretamente na árvore e após a deiscência dos frutos no solo.

## 2 | MATERIAL E MÉTODOS

O estudo foi realizado no Laboratório de tecnologia e produção de sementes da Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia – UESB, no mês de setembro de 2016. As sementes utilizadas para a realização do estudo foram da espécie *Dalbergia nigra* (Vell.) Fr. All. ex Benth. conhecida popularmente como Jacarandá-da-Bahia, colhidas no Campus de Vitória da Conquista-BA, no mês de agosto de 2016, de árvores matrizes. Foram colhidas sementes após a deiscência dos frutos no solo e com o auxílio de um podão foram coletadas as sementes na árvore. Depois de colhidas foram acondicionadas em sacos plásticos e levadas ao laboratório para realização de testes de qualidade de teor de água, condutividade elétrica e peso de mil sementes, além da caracterização biométrica. As sementes foram separadas em dois tratamentos: sementes coletadas na árvore e semente colhidas após a deiscência dos frutos no solo.

O teor de água foi realizado com 4 repetições de 25 sementes cada, em estufa a  $105 \pm 3$  °C, durante 24 horas, (Brasil, 2009). A condutividade elétrica foi determinada a partir de 4 repetições com 25 sementes, colocadas em um recipiente com 75 mL de água destilada e deixadas em BOD a 25 °C por 24 horas. Após esse tempo, a solução foi submetida a leitura em condutivímetro. O peso de mil sementes foi determinado utilizando 8 repetições de 100 sementes, cuja massa foi aferida em balança analítica, utilizando metodologia de Brasil (2009).

Para a caracterização biométrica das sementes foi realizada com o uso de paquímetro digital obtendo-se, da média de 100 sementes, as medidas do comprimento (C), largura (L) e espessura (E). Os dados foram analisados de acordo a frequência em que estavam distribuídos para os dados referente a caracterização biométrica e os dados obtidos para qualidade fisiológica das sementes foram submetidos à análise de variância e as médias comparadas pelo teste F a 5% de probabilidade através do programa estatístico Assistat.

## 3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

Houve diferença para o peso de mil sementes e o teor de umidade entre os

lotes estudados (Tabela 1). As sementes colhidas após a deiscência dos frutos no solo apresentaram um maior peso de mil sementes, ao contrário foi verificado para o teor de umidade na qual as sementes coletadas na árvore apresentou-se uma maior porcentagem de umidade. Essa diferença observada deve-se ao fato que as sementes coletadas no solo após a deiscência apresentavam o seu máximo de acúmulo de massa seca. Segundo Carvalho e Nakagawa (1988), durante o processo de maturação as sementes acumulam matéria seca, e o seu grau de umidade se mantém alto, ocorrendo apenas um leve decréscimo. Em seguida, a semente atinge um máximo de conteúdo de matéria seca, e deste ponto em diante a semente não recebe fotoassimilados da planta e o grau de umidade cai acentuadamente. A diferenças verificadas no grau de umidade das sementes de Jacarandá-da-Bahia, provenientes da árvore se deve provavelmente ao maior teor de umidade das sementes no processo de maturação. Para a condutividade elétrica não houve diferença significativa entre os dois tratamentos.

<b>Coletas</b>	<b>PMS</b>	<b>TU (%)</b>	<b>CE</b>
Árvore	54,53b	10,60 a	149,87 a
Solo	88,21a	9,63 b	167,10 a
Média	71,37	10,12	158,49
CV(%)	4,06	2,49	15,87

Tabela 1. Peso de mil sementes (PMS), teor de umidade (TU) e condutividade elétrica (CE) de sementes de Jacarandá da Bahia coletados na árvore e no solo. Vitória da Conquista-BA (2016).

\*Médias seguidas de letras diferentes na coluna diferem entre si, a 5% de probabilidade.

O comprimento médio das sementes foi de 10,189 mm para as sementes da árvore, e 12,078mm para as sementes coletadas no solo. A variabilidade entre as sementes nos dois tratamentos pode ser verificada pelos valores dos coeficientes da variação (Tabela 1).

	Comprimento (mm)		Largura (mm)		Espessura (mm)	
	Árvore	Solo	Árvore	Solo	Árvore	Solo
Média	10,189	12,078	5,668	6,172	1,392	1,306
Moda	10,090	12,640	5,870	6,170	1,450	1,300
Desvio	0,571	0,992	0,447	0,598	0,165	0,116
CV(%)	5,602	8,212	7,890	9,686	11,825	8,894

Tabela 2. Valores de média, moda, desvio padrão e coeficiente de variação para o comprimento, largura e espessura de sementes de Jacarandá da Bahia coletados na árvore e no solo, Vitória da Conquista-BA (2016).

A largura das sementes foi de 5,668 e 6,172, respectivamente, para as sementes pertencentes da árvore e da coleta no solo. Paoli (1991) observou para sementes da mesma espécie, em média 11,0 mm de comprimento por 5,0mm de largura. Para

espessura das sementes a diferença entre os tratamentos com maior (na arvore) e menor espessura (no chão). De acordo com Piña-Rodrigues e Aguiar (1993), o tamanho e o peso das sementes de determinada espécie são características extremamente plásticas, variando de local para local, de ano para ano e entre e dentro de indivíduos.

Sobre os dados biométricos das sementes, verificou-se comprimento variando de 8,48 a 12,02 mm, espessura 1,4 a 4,9 mm e largura de 11,0 a 17,8 mm. As diferenças podem ocorrer devido as variações ambientais como também a própria diversidade genotípica das populações, o que pode resultar em diferentes características fenotípicas para a espécie.

## 4 | CONCLUSÃO

Sementes coletadas ao solo apresentaram características de maior peso de sementes e menor umidade. As características avaliadas evidenciam variabilidade na qualidade fisiológica das sementes entre os dois métodos de coleta. Houve variação nas características biométricas das sementes coletadas na árvore em relação as coletadas ao solo

## REFERÊNCIAS

- ALVES, E. U.; BRUNO, R. de L. A.; OLIVEIRA, A. P. de; ALVES, A. U.; ALVES, A. U.; PAULA, R. C. de. Influência do tamanho e da procedência de sementes de *Mimosa caesalpiniifolia* Benth. sobre a germinação e vigor. *Revista Árvore*, Viçosa-MG, v.29, n.6, p.877-885, 2005.
- BASKIN, C. S.; BASKIN, J. M. *Seeds: ecology, biogeography, and evolution of dormancy and germination*. Academic Press: London, 1998. 666 p.
- BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. *Regras para Análise de Sementes*. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Secretaria de Defesa Agropecuária. Brasília, DF: Mapa/ACS, 2009.
- CARVALHO, P. E. R. *Espécies arbóreas brasileiras*. Embrapa Informações Tecnológicas. Colombo: Embrapa Floresta, 2003.
- CARVALHO, N.M.; NAKAGAWA, J. *Sementes: Ciência, tecnologia e produção*. 5.ed. Jaboticabal-SP:UNESP, 2012, 590p.
- FENNER, M. *Seed ecology*. London: Chapman Hall, 1993. 151p.
- LIMA, M. da G. de S.; MENDES, C. R.; MORAES, D. M. de; LOPES, N. F.; RODRIGUES, M. A. V. Caracterização da qualidade fisiológica de sementes de mamona cultivar Guarani. *Revista Brasileira de Biociências*, v. 5, n. s2, p. 675-677, 2007.
- LORENZI, H. 2010. Árvores Brasileiras: manual de identificação e cultivo de plantas arbóreas nativas do Brasil, v.1. 5 ed. Nova Odessa: Instituto Plantarum, 384 p.
- MARQUES, A. M.; PAULA, R. C.; RODRIGUES, T. J. D. Efeito do número de sementes e do volume de água na condutividade elétrica de sementes de *Dalbergia nigra* (Vell.) Fr. All. ex Benth. *Revista*

*Brasileira de Sementes*. v. 24, n. 1, p. 254- 262, 2002.

PACHECO, F. V.; PEREIRA, C. R.; SILVA, R. L. da; ALVARENGA, I. C. A. Crescimento inicial de *Dalbergia nigra* (Vell.) Allemão ex. Benth. (Fabaceae) e *Chorisia speciosa* A. St.-Hil (Malvaceae) sob diferentes níveis de sombreamento. *Revista Árvore*. v. 37, n. 5, p. 945-953, 2013.

PAOLI, A.A.S. Morfo-anatomia e aspectos da germinação das sementes de *Dalbergia nigra* (Vell.) Fr.All. ex Benth. (Leguminosae-Papilionoideae). *Ecossistema*, Espírito Santo do Pinhal, v.16, p.28-36, 1991.

PIÑA-RODRIGUES, F.C.M. & AGUIAR, I.B. *Maturação e dispersão de sementes*. In: AGUIAR, I.B.; PIÑA-RODRIGUES, F.C.M. & FIGLIOLIA, M.B. (coords.). Sementes florestais tropicais. Brasília: ABRATES, 1993.

## ESTUDO COMPARATIVO DE PEROVSKITAS CATALÍTICAS OBTIDAS POR MÉTODOS QUÍMICOS MOLHADOS PARA CONVERSÃO DOS COVS

**Cássia Carla de Carvalho**

Universidade Federal do Rio Grande do Norte

**Anderson Costa Marques**

Universidade Federal do Rio Grande do Norte

**Alexandre de Souza Campos**

Universidade Federal do Rio Grande do Norte

**Felipe Olobardi Freire**

Universidade Federal do Rio Grande do Norte

**Filipe Martel de Magalhães Borges**

Universidade Federal do Rio Grande do Norte

**Juan Alberto Chavez Ruiz**

Centro de Tecnologias do Gás e Energias  
Renováveis

substituída e pelo método gelatina e combustão apresentaram não substituição e formação de fases de óxidos nas duas temperaturas. Os resultados do MEV apresentaram materiais porosos e homogêneos para todas as rotas. A avaliação catalítica a 800°C para síntese de Pechini mostrou uma conversão na reação de combustão de metano em CO e H<sub>2</sub>O em torno de 99%, e com rampas de aquecimento e resfriamento similares, não havendo desativação do catalisador durante o processo, e por gelatina mostrou um conversão de 77% a 800°C na rampa de aquecimento e resfriamento, com diminuição da estabilidade com o passar do tempo reacional. A amostra de combustão apresentou características semelhantes, sendo favorável à conversão catalítica de COVs.

Palavras chaves: Perovskita, COV's, Método, Catalise.

**ABSTRACT:** Materials with perovskite structure have good properties and can be applied to minimize the emission of volatile organic compounds (VOCs) such as methane, which are harmful to human health. Therefore, the need to reduce these gases arises and the perovskite acts by converting VOCs into CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O. In this study, the perovskites RE<sub>(1-x)</sub> Ca<sub>x</sub>(Mn or Co)O<sub>3</sub> (RE= La, Pr or Gd) (x=0.2) were obtained by different composition control methods: Pechini, gelatin and combustion, in

**RESUMO:** Materiais com estrutura de perovskita têm boas propriedades e podem ser aplicados para minimizar a emissão de compostos orgânicos voláteis (COVs), como o metano, que são prejudiciais à saúde humana. Portanto, surge a necessidade de reduzir esses gases e a perovskita atua convertendo VOC's em CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O. Neste estudo, as perovskitas RE<sub>(1-x)</sub> Ca<sub>x</sub>(Mn ou Co) O<sub>3</sub> (RE = La, Pr ou Gd) (x = 0,2) foram obtidas por diferentes métodos com controle de composição: Pechini, gelatina e combustão, nesta ordem. Os materiais obtidos foram calcinados a 700°C e 900°C / 4h para caracterização estrutural e morfológica por DRX, MEV e avaliação da atividade catalítica. O DRX via o método Pechini apresentou a fase

this order. The obtained materials were calcined at 700°C and 900°C/4h for structural and morphological characterization by XRD, SEM and evaluation of the catalytic activity. The XRD by Pechini presented the substituted phase and by gelatin and combustion presented non-substitution and formation of oxides phases at both temperatures. SEM results presented porous and homogeneous materials for all routes. The catalytic evaluation at 800°C for Pechini synthesis showed a conversion in the combustion reaction of methane in CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O around 99%, and with similar heating and cooling ramps, there being no deactivation of the catalyst during the process, and by gelatin showed a conversion of 77% to 800°C in the heating and cooling ramp, with a decrease of stability with the passing of the reaction time. The combustion sample presented similar characteristics, being favorable for catalytic conversion of VOCs.

**KEYWORDS:** Perovskite, VOC's, Method, Catalysis.

## 1 | INTRODUÇÃO

Um dos maiores problemas das grandes cidades é a grande emissão de compostos orgânicos voláteis (COV's) provenientes da queima de combustíveis fósseis (M. BOSOMOIU, et al, 2008). Os COV's são importantes tipos de poluentes atmosféricos que são emitidos por diversas fontes industriais e domésticas (M. KAMAL, et al, 2016). Esses COV's, quando em contato com o homem, podem causar sérios danos à saúde humana, pois os mesmos são considerados poluentes tóxicos, contendo alta pressão de vapor, baixo ponto de ebulação e forte reatividade, os quais podem causar problemas de visão, pele, respiratórios, podendo levar o indivíduo a óbito (SOUZA LEAL et al, 2013). A tabela 1 mostra os principais COV's e os efeitos que eles causam no corpo humana. Em busca de minimizar esses efeitos, surgiram diferentes tecnologias para reduzir a emissão de COV's e uma delas foi os catalisadores automotivos. Segundo Voorhoeve (1976), um dos catalisadores que apresentaram bom desempenho é o de estrutura perovskita, a qual, quando substituída parcialmente, contém boas propriedades catalíticas, podendo ser aplicados para minimizar a emissão dos COV's (MERINO, et al, 2005). Portanto, este trabalho tem como objetivo sintetizar perovskitas com composições RE<sub>(1-x)</sub>Ca<sub>x</sub>(Mn or Co)O<sub>3</sub> (RE= La, Pr or Gd) (x=0,2) por três métodos químicos úmidos, Pechini, Gelatina como Precursor orgânico e Combustão, respectivamente (ISUPOVA et al, 2018), (DUTRA et al, 2018), (SILVA et al, 2012) e a realização de caracterizações das mesmas como difração de raios-X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e avaliação catalítica em reações de combustão de metano.

Poluente	Ação sobre o corpo humano
Gás carbônico	Reduz a capacidade de oxigenação do sangue
Monóxido de Carbono	Causa a perda dos glóbulos vermelhos do sangue e afeta os pulmões
Óxidos de Nitrogênio	Causa irritação sensorial e respiratória, sendo altamente corrosivo
Hidrocarbonetos	Causa irritação sensorial e respiratória, podendo ser cancerígeno

Tabela 1: Principais COV's e os efeitos que causam no corpo humano.

Fonte: [www.unicore.com.br](http://www.unicore.com.br)

## 2 | MATERIAIS E MÉTODOS

Neste trabalho foi sintetizada três perovskitas com composições  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ,  $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$  e  $\text{Gd}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ , sintetizado pelos seguintes métodos químicos úmidos: Pechini, Gelatina e combustão, respectivamente. Para a síntese via Pechini e precursor orgânico foram feitas a partir de  $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  - cloreto de La à base do  $\text{La}_2\text{O}_3$  - (98%, Dinâmica) e dos nitratos metálicos  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  - (99%, Vetec),  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  – (98%, Vetec),  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  – (97%, Vetec). No método Pechini foi utilizado como complexante etilenoglicol  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$  - (99%, Vetec) e como polimerizante ácido cítrico  $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$  - (99%, Vetec), já para o método precursor orgânico, foi usando gelatina comercial (Farmafórmula). Para o método de combustão, os sais precursores utilizados, foram:  $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (sigma-aldrich 99%),  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (99%, Vetec),  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (98%, Vetec), e o combustível utilizado foi a ureia ( $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ ) (99%, Vetec). As massas de reagentes necessários, para obtenção das amostras foram obtidas a partir da realização de cálculos estequiométricos. Para o método combustão o cálculo foi realizado a partir das valências dos elementos reativos, levando em conta, os mols da ureia estequiométrica (CUNHA, 2009). Para ambos os métodos de síntese, houve a dissolução dos seus respectivos sais precursores. Em seguida, o material obtido via Pechini e precursor orgânico foram levadas para pré calcinação a  $300^\circ\text{C}/4\text{h}$  com taxa de aquecimento  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  para formação do pó precursor. Para o método combustão, este pó precursor é obtido após a queima dos sais precursores com o combustível ureia, havendo observação de uma chama alaranjada. Os materiais obtidos foram calcinados a temperaturas de  $700^\circ\text{C}$  e  $900^\circ\text{C}/4\text{h}$  mantendo-se uma taxa de aquecimento constante, de  $10^\circ\text{C min}^{-1}$ , em um forno mufla. Após calcinação, os pós-precursores foram desaglomerado por maceração manual e realizado

caracterizações como difração de raios-X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e avaliação catalítica.

## 2.1 Difração de raios-X (DRX)

A difração de raios-X é utilizada para determinar as fases cristalinas presentes em diversos materiais. Isso acontece porque os átomos organizam-se em planos cristalinos separados entre si por distâncias da mesma ordem de grandeza do comprimento de onda do raios-X. Quando se incide um feixe de raios X em um cristal, o mesmo interage com os átomos presentes, gerando o fenômeno de difração de raios X (FILHO, LOPES, 2013). A difração ocorre segundo a Lei de Bragg, que estabelece a relação entre os planos que a originaram (característicos para cada fase cristalina). Neste trabalho foi utilizada radiação CuKa ( $\lambda=1,54 \text{ \AA}$ ) com  $2\theta$  variando de 10 a 80° e velocidade de varredura de 1°/min em equipamento XRD-6000, do fabricante Shimadzu. Para estudo das cartas, foi utilizado o software Crystallographica Search-Match

## 2.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A técnica MEV tem como finalidade avaliar as características morfológicas como porosidade e homogeneidade das superfícies do material (DUARTE, et al, 2013). O princípio de funcionamento do MEV consiste na emissão de feixes de elétrons por um filamento capilar de tungstênio (eletrodo negativo), mediante a aplicação de uma diferença de potencial que pode variar de 0,5 a 30 KV. Essa variação de voltagem permite a variação da aceleração dos elétrons, e também provoca o aquecimento do filamento. Aparte positiva em relação ao filamento do microscópio (eletrodo positivo) atrai fortemente os elétrons gerados, resultando numa aceleração em relação ao eletrodo positivo. A correção do percurso dos feixes é realizada pelas lentes condensadoras que alinham os feixes em direção à abertura da objetiva. A objetiva ajusta o foco dos feixes de elétrons antes que eles atinjam a amostra analisada. O equipamento utilizado para microscopia foi o Hitachi TM3000 com aumento de imagem entre 1000 a 4000 vezes.

## 2.3 Avaliação catalítica

O teste catalítico foi realizado num micro reator tubular de leito fixo na forma de “U”. Os reagentes foram adicionados sob fluxo de 100mL/min da mistura reacional de 2,5% de metano e 10% de oxigênio, ambos diluídos em nitrogênio, onde a razão molar do O<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> = 4. A avaliação catalítica foi realizada a partir da análise da estabilidade, como também a conversão em CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O das reações de combustão de metano (MARQUES, et al, 2018). As curvas de estabilidade com tempo reacional de 30 minutos e as rampas de aquecimento e resfriamento foram analisadas na faixa de temperatura de 200°C a 800°C.

### 3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

A partir das figuras 1, 2 e 3, podemos analisar os resultados dos difratogramas de raios-x. Na figura 1, referente à amostra via método Pechini, calcinada a 700 e 900° C / 4h, houve formação da fase perovskita substituída, que pode ser observada pico de perovskita característico formado com variação de  $2\theta$  entre 30 e 35. Para essas amostras, houve formação apenas da perovskita substituída, com ausência de fases secundárias. Para os difratogramas das amostras sintetizadas pelo método da gelatina e combustão, figura 2 e 3, as amostra apresentaram formação da perovskita não substituída, bem como a formação de fases secundárias, em ambas as temperaturas de calcinação.

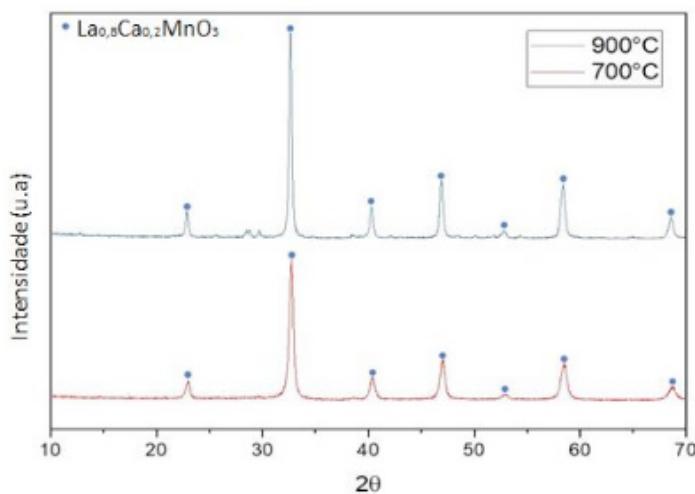


Figura 1: Difratogramas de raios-X das amostras calcinadas a 900 e 700°C/4h via método Pechini.

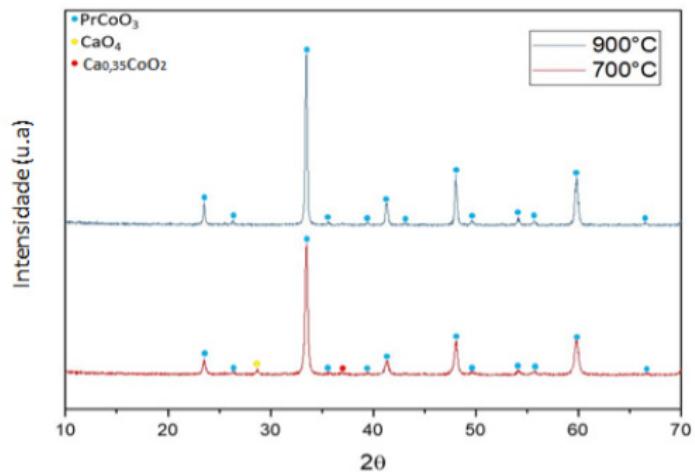


Figura 2: Difratogramas de raios-X das amostras calcinadas a 900 e 700°C/4h via método Gelatina.

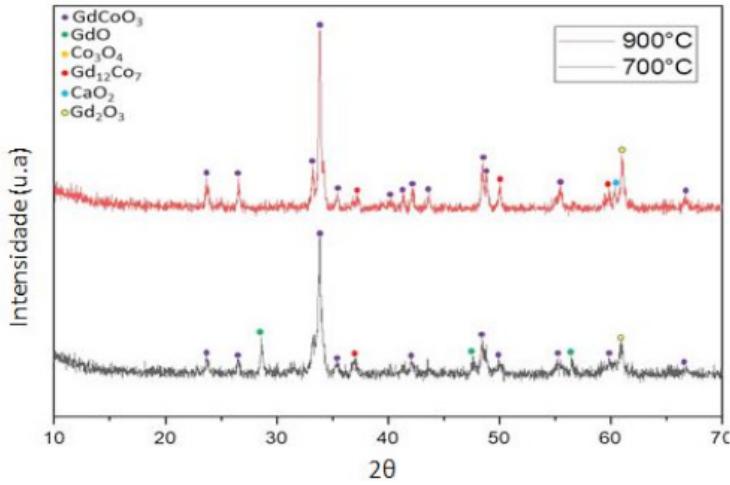


Figura 3: Difratogramas de raios-X das amostras calcinadas a 900 e 700°C/4h via método Combustão.

A tabela 2 apresenta as fases características e suas respectivas cartas obtidas pelo software Crystallographica Search-Match.

Método / Amostra	Temperatura	Fase	Carta/Literatura
Pechini / $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ( $x=0,2$ )	700 e 900°C	$\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{MnO}_3$	44-1040
	700°C	$\text{PrCoO}_3$	25-1069
Gelatina / $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ ( $x=0,2$ )	900°C	$\text{CaO}_4$	21-155
		$\text{Ca}_{0,35}\text{CoO}_2$	52-1550
		$\text{GdCoO}_3$	ROBERT(1989)
	700°C	$\text{Gd}_2\text{O}_3$	96-101-0339
		$\text{Co}_3\text{O}_4$	96-153-8532
		CaO	96-100-0045
Combustão / $\text{Gd}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ ( $x=0,2$ )		$\text{GdCoO}_3$	ROBERT(1989)
	900°C	$\text{Gd}_2\text{O}_3$	96-101-1289
		$\text{Co}_3\text{O}_4$	96-153-8532
		CaO	96-101-1328

Tabela 2: Fases das amostras e respectivas cartas em função da temperatura de calcinação.

Os resultados das micrografias mostraram que as amostras obtidas por Pechini apresentaram-se porosas e homogêneas. A mesma morfologia é visualizada nas amostras obtidas por gelatina e combustão. Estas propriedades são importantes porque favorecem a possibilidade de conversão de gases tóxicos através de uma catálise oxidativa que ocorre na superfície do catalisador, promovendo a dessorção e adsorção, de modo a realizar a conversão dos gases poluentes (REIS, 2018).

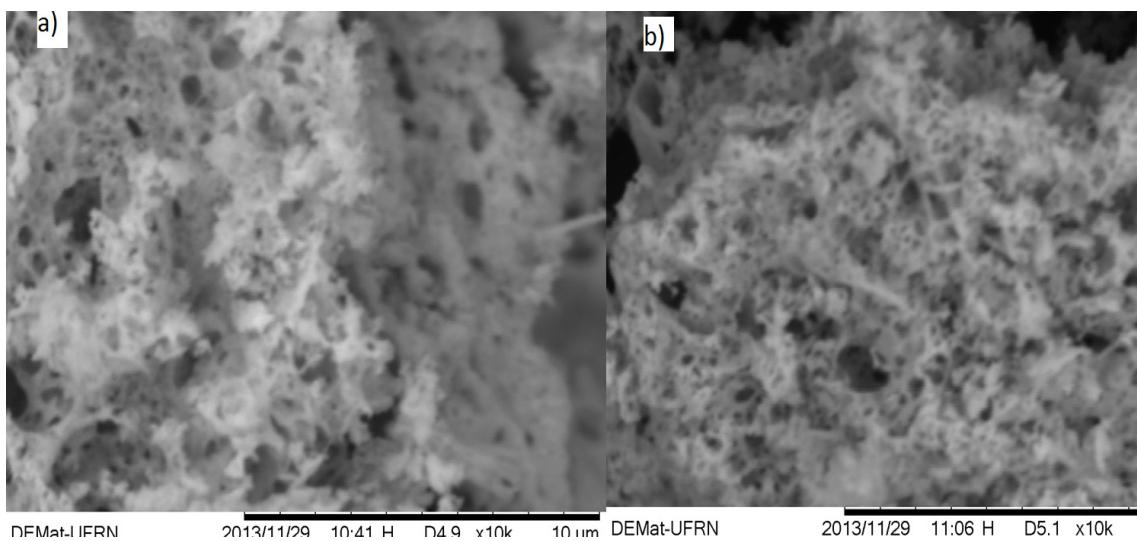


Figura 4: Imagens das amostras composição de La via Pechini calcinadas a: a) 700 e b) 900°C.

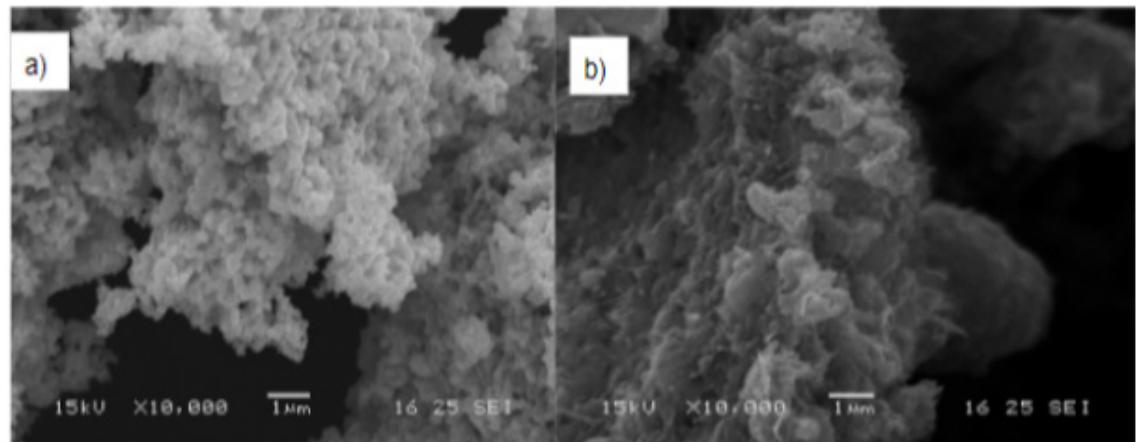


Figura 5: Imagens das amostras composição de Pr via gelatina calcinadas a: a)700°C; b)900°C.

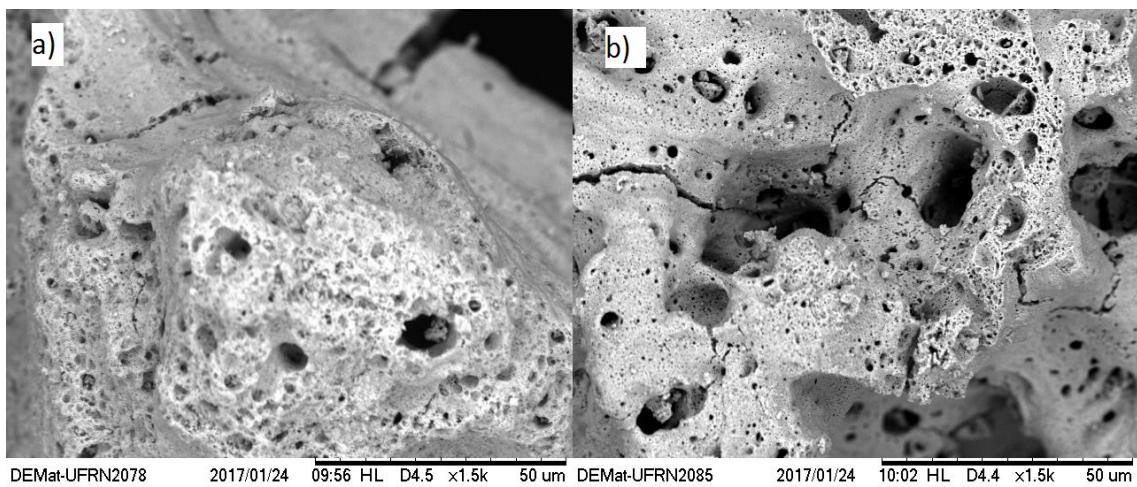


Figura 6: Imagens das amostras da composição de Gd via combustão, calcinadas a: a)700°C; b)900°C.

Para análise da avaliação catalítica para os materiais em estudo foram realizados dois testes, Análise de rampas de aquecimento e resfriamento e curvas de estabilidade. Na avaliação catalítica através das rampas de aquecimento e resfriamento da amostra

via Pechini, a qual foi obtida a substituição parcial, obteve uma alta atividade catalítica (WANG, et al, 2018), apresentando uma conversão de 99%. A amostra de gelatina apresentou uma atividade catalítica mais baixa, em torno de 77% da conversão de gases poluentes. Além disso, a amostra via Pechini apresentou uma maior taxa de conversão em toda faixa de temperatura. Esses resultados podem ser vistos na figura 7. Em relação à amostra de combustão, devido às características favoráveis à catálise, podemos inferir que ela se comporta como potencial catalisador de reações de conversão dos COV's. É possível observar a sobreposição das rampas mais pronunciadas para a amostra sintetizada via Pechini, enquanto as rampas da amostra gelatina apresenta uma defasagem, passando informação da desativação do catalisador.

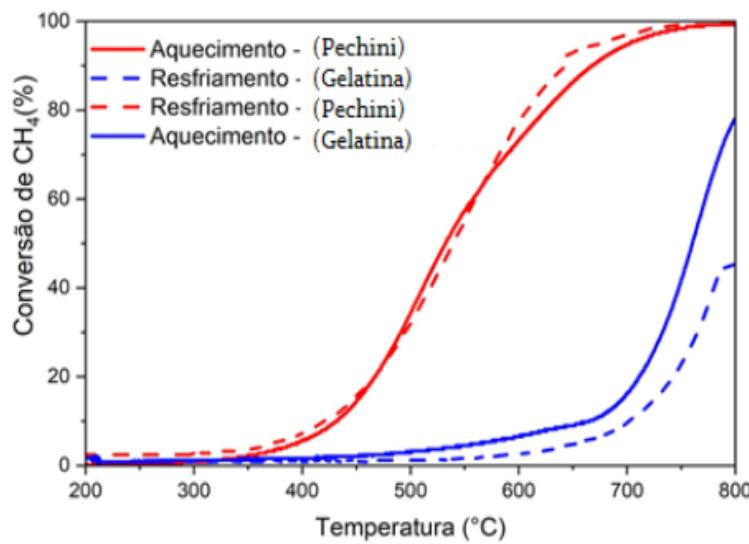


Figura 7: Rampas de aquecimento e resfriamento das amostras calcinadas a 900 °C/4h via métodos Pechini e Gelatina.

Em relação às curvas de estabilidade, podemos observar que a rampa para a composição via Pechini, se comporta estável ao longo do tempo reacional, confirmado assim sua estabilidade durante o ensaio. A rampa de estabilidade para amostra via método gelatina, tem uma queda de estabilidade o que pode ser explicado devido a não substituição da perovskita e a formação de fases secundárias.

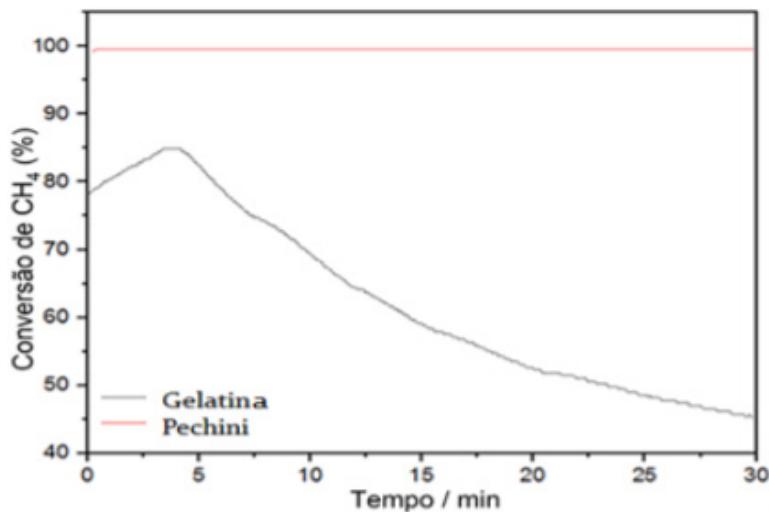


Figura 8: Curvas de estabilidade das amostras via método Pechini e Gelatina calcinadas a 900°C / 4h.

## 4 | CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os métodos de síntese mostraram-se vantajosos, pois são métodos rápidos e simples que permitem a obtenção da fase perovskita. Neste trabalho foi possível a obtenção de material com estrutura de perovskita substituído pelo método de Pechini com características necessárias para conversão de VOC's o qual apresentou uma boa conversão da reação de combustão do metano, apresentando conversão em torno de 99% em altas temperaturas sendo possível a redução de poluentes gasosos, reduzindo assim os efeitos negativos na saúde humana.

## 5 | AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN), à Escola de Ciências e Tecnologia da UFRN (ECT/UFRN), ao Instituto de química da UFRN (IQ-UFRN), ao Núcleo de Processamento Primário e Reuso de Água Produzida e Resíduo (NUPPRAR), ao Departamento de Engenharia de Materiais da UFRN (DEMat-UFRN), à Pró-reitoria de Pesquisa da UFRN e ao Centro de Tecnologias do Gás e Energias Renováveis (CTGás-ER).

## REFERÊNCIAS

- A. L. A. DA SILVA; L. DA CONCEIÇÃO; A. M. ROCCO; M. M. V. M. SOUZA “**Synthesis of Sr-doped LaMnO<sub>3</sub> and LaCrO<sub>3</sub> powders by combustion method: structural characterization and thermodynamic evaluation**”, Cerâmica, 01 (2012), Vol.58, p.521-528
- CUNHA, FERNANDO, “**Ferritas de Níquel como Catalisadores para Reação de Combustão do Metano na Modelagem para Aplicação em Combustores de Gás Natural**”, (2009), p. 1-131.

DE SOUZA LEAL, Cleverson; DA SILVA, Adriano Willian. “**2º Simpósio de Integração Científica e Tecnológica do Sul Catarinense**”, (2013). p. 248-260.

DUTRA, J.L.S; DANTAS, G.C.B. PIMENTEL, P.M. AQUINO, F.M. COSTA, A.F, LIMA, A.C. OLIVEIRA, R.M.P.B.” Caracterização óptica e estrutural de ortoferritas de lantânio dopadas com cromo e alumínio” Cerâmica, (2018), Vol.64. p.413-417

H. FILHO, G. LOPES. “**Avanços em caracterização de amostras sólidas cristalinas através de Difratometria de Raios-X**”. Estação Científica (UNIFAP), (2013). P. 31-45.

ISUPOVA, L. A. KULIKOVSKAYA, N. A. SAPUTINA, N. F. GERASIMOV, E. YU. “Catalytic Activity of La<sub>1-x</sub>CaxCoO<sub>3</sub> – δ Perovskites (x = 0–1) Prepared by the Pechini Method in the” KINETICS & CATALYSIS, (2018), VOL.59 (4), P.489-498

L. C. DUARTE, P. J. JUCHEM, G. M. PULZ, T. M. M, DE BRUM, N. CHODUR, A. LICCARDO, A. C. FISCHER, R. B. ACAUAN, “**Aplicações de microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), e Sistema de Energia Dispersiva (EDS) no estudo de Gemas: exemplos brasileiros**”. Pesquisa em geociências. (2003). P.3-15.

MARQUES, A.C. et al. “**Ciência e engenharia de materiais**”. V.1, Ponta Grossa (PR): Atena Editora, (2018). P. 1- 159.

MERINO, NA, BARBERO, BP ; GRANGE, P ; CADUS, “La<sub>1-x</sub>CaxCoO<sub>3</sub> perovskite-type oxides: preparation, characterisation, stability, and catalytic potentiality for the total oxidation of propane”. Le Journal Of Catalysis, (2005), Vol.231, p.232-244

M. BOSOMOIU, G. BOZGA, D. BERGUER, C. MATEI;” **Studies on combustion catalytic activity of some pure and doped lanthanum cobaltites**” Applied Catalysis B: Environmental, 84. (2008). 758–765.

M. KAMAL, S. RAZZAK, A. SHAIKH , M. M. HOSSAIN, ” **Catalytic oxidation of volatile organic compounds (VOCs) e A review**” 117. Atmospheric Environment. (2016). P. 117 -134.

REIS, J.V. et al. “**Synthesis of CeNb<sub>3</sub>O<sub>9</sub> perovskite by Pechini method**”. Materials Letters (2018). v. 227, p. 261–263,

ROBERT H. Borgwar. “**Sintering of nascent calcium oxide energy**”. Engineering Resarch Laboratory. (1989). p. 53-60.

VOORHOEVE, R. J. H.; PATEL, C. K. N.; TRIMBLE, L. E.; KERL, R. J.; GALLAGHER, P. K. “**HCN from the reduction of NO over platinum, palladium, ruthenium, monel and perovskite catalysts**”. Journal of Catalysis vol. 45, (1976), p. 297-304.

WANG, Y.; WANG, J.; DU, B.; WANG, Y.; XIONG, Y.; YANG, Y.; ZHANG, X. “**Synthesis of hierarchically porous perovskite-carbon aerogel composite catalysts for the rapid degradation of fuchsin basic under microwave irradiation and an insight into probable catalytic mechanism**”. Applied Surface Science, Shanghai, (2018), v. 439, p. 475-487.

## AVALIAÇÃO DE METAIS EM SEDIMENTOS DA MICRO BACIA TIETÊ BATALHA POR MEIO DO SISTEMA DE INFORMAÇÃO GEOGRÁFICA (SIG)

**Ana Maria Taddei Cardoso de Barros**

UNESP, Faculdade Engenharia de Bauru

Bauru – SP

**Paulo Cesar Lodi**

UNESP, Faculdade Engenharia de Bauru

Bauru – SP

**José Eduardo Taddei Cardoso**

UNESP, Faculdade Engenharia de Bauru

Bauru – SP

as concentrações dos metais foram obtidos através de coleta em triplicata de amostras de sedimentos em pontos próximos à margem e a jusante dos afluentes próximos a barragem da Usina Hidrelétrica de Promissão. As principais conclusões mostram que a ferramenta SIG mostrou-se muito eficiente no propósito de auxiliar na avaliação ambiental da qualidade dos sedimentos da micro bacia do Tietê-Batalha. Dentre os pontos analisados, dois (ponto 2 e o ponto 6) apresentaram-se como os mais vulneráveis a contaminação devido às proporções elevadas em todos os elementos analisados. O tipo de solo e o uso e ocupação da região contribuem com o aumento da concentração de metais nos sedimentos.

**PALAVRAS-CHAVE:** Sistema de informação geográfica. Bacia hidrográfica Tietê Batalha. Análise de metais.

**ABSTRACT:** This research evaluated the environmental quality of the Tietê Batalha micro basin using the Geographic Information System (GIS) through which it was possible to monitor the amount of metals present in the sediments. All procedures involved in data entry, manipulation and storage were performed using specific equipment (such as GPS receivers with sonar for planialtimetric surveys). Digital images were used to enable the combination of the location of the points and the concentration

**RESUMO:** Este trabalho avaliou a qualidade ambiental da micro bacia do Tietê Batalha utilizando o Sistema de Informação Geográfica (SIG) por meio do qual foi possível monitorar a quantidade de metais presentes nos sedimentos. Todos os procedimentos envolvidos para a entrada, manipulação e armazenamento dos dados foram realizados através de equipamentos específicos (como por exemplo, receptores GPS com sonar para os levantamentos planialtimétricos). Imagens digitais foram utilizadas para possibilitar a combinação da localização dos pontos e da concentração de cada elemento analisado. A área de estudo situa-se na bacia Tietê Batalha, próxima à cidade de Lins (SP). Foram definidos os corpos hídricos que seriam monitorados, os pontos e a frequência das coletas. No total foram sete córregos definidos e os pontos de coleta foram marcados por GPS. Os dados com

of each element analyzed. The study area is located in the Tietê-Batalha basin, near the city of Lins (SP). The water bodies that were to be monitored, the points and the frequency of the collections were defined. In total there were seven defined streams and the collection points were marked by GPS. The data with the concentrations of the metals were obtained by means of triplicate collection of sediment samples at points near the margin and downstream of the tributaries near the dam of the Promissão Hydroelectric Plant. The main conclusions show that the GIS tool was very efficient in the purpose of assisting in the environmental evaluation of the sediment quality of the Tietê Batalha micro basin. Among the analyzed points, Point 2 and Point 6 were the most vulnerable to contamination due to the high proportions in all the elements analyzed. The type of soil and the type of use and occupation of the region contribute to the increase of the concentration of metals in the sediments.

**KEYWORDS:** Geographic Information System. Tietê Batalha hydrographic basin. Analysis of metals.

## 1 | INTRODUÇÃO

A gestão de recursos ambientais, principalmente de recursos hídricos, tem sua evolução galgada na soma de modelos de desenvolvimento sustentáveis com a avaliação de impactos cumulativos e sinergéticos das intervenções antrópicas, facilitando a compreensão das interações entre diversos fatores, bem como a dinâmica dos processos naturais. A divisão das bacias hidrográficas surgiu como ferramenta facilitadora para o planejamento urbano e rural, bem como no cuidado com os recursos naturais (TUCCI, 2006). Cada bacia possui características econômicas, sociais e ambientais que interagem entre si nas inúmeras atividades que acontecem em seu território, resultando em diversos aspectos ambientais negativos que podem vir a deteriorar a sua qualidade hídrica.

Os impactos ambientais mais comuns causados pelas atividades antrópicas dentro da bacia hidrográfica estão intimamente ligados a perda de solo devido às mudanças do uso e ocupação, ausência de matas ciliares, utilização de agroquímicos sem planejamento, manejo do solo inadequado, entre outras. Desde a antiguidade, registros sobre poluição ambiental com metais são identificados em vários tipos de depósitos naturais, especialmente em camadas de gelo polar e sedimentos aquáticos. Os apontamentos ambientais de contaminação antrópica mais utilizados na atualidade são os sedimentos aquáticos devido a propriedade de agregar em si componentes de contaminação provenientes de diferentes meios como água, atmosfera e solo (NASCIMENTO, 2008). De acordo com POLETO (2005), metais são contaminantes ambientais estáveis e persistentes uma vez que não podem ser degradados ou destruídos no meio em que se encontram.

O Brasil possui diversas áreas em que a disponibilidade de recurso hídrico para abastecimento humano e industrial estão comprometidos devido às altas quantidades

de substâncias tóxicas presentes nas águas subterrâneas, mananciais e lagos. Estudos realizados por Nascimento (2008) mostram que a bacia do rio Tietê possui várias áreas com problemas de contaminação devido a elevada atividade industrial, fato que compromete uma importante fonte de abastecimento de muitos municípios do estado de São Paulo. As causas de contaminação por metais nas águas do estado de São Paulo variam de acordo com a atividade econômica de cada região, podendo notar que no interior o maior impacto é proveniente de atividades agrícolas e uso de fertilizantes; e na grande São Paulo são os pólos industriais os que mais influenciam. Toda a carga poluidora gerada na capital é transportada pelo rio Tietê, afetando a qualidade das águas e consequentemente, dos sedimentos dos seus afluentes. Para auxiliar na avaliação ambiental utilizaram-se Sistemas de Informação Geográfica (SIG), que combinam ferramentas eficientes com a tecnologia das imagens de satélites, resultando em mapas temáticos que auxiliam no monitoramento das concentrações de contaminantes. Através do processamento de imagens de satélites realizadas por SIG é possível fazer com que a bacia hidrográfica se torne um excelente meio de se analisar e avaliar as condições ambientais de uma região, minimizando os impactos resultantes do processo de exploração, visando a sustentabilidade ambiental da área estudada.

## 1.1 Qualidade ambiental associada aos sedimentos

As associações dos metais com os sedimentos podem ocorrer de diversas maneiras como por adsorção nas partículas de superfície, ligação com carbonatos, podem estar isolados nos hidróxidos de ferro ou de manganês e associados a matéria orgânica e a sulfetos (SALOMONS & FORSTNER, 1980).

A composição mineralógica de cada formação geológica é naturalmente variável, de maneira que a abundância dos elementos estará condicionada a formação das rochas que compõem a região estudada. Chama-se de geodisponibilidade a fração da espécie química de uma rocha que é passível de ser liberada na superfície terrestre por processos físicos, químicos ou biológicos, sendo esse valor dependente de fatores como topografia, clima e a estrutura geológica (LIMA, 2008).

Em trabalhos de monitoramento de contaminação em sedimentos deve-se analisar a composição geológica da região para posterior conclusão de índices dos contaminação. No Brasil existe uma regulamentação sobre critério de qualidade de sedimentos para fins de dragagem (Resolução CONAMA nº 344/2004 – CONAMA, 2004) mas ainda não existem, apesar dos frequentes problemas com contaminação de sedimentos em rios e reservatórios, orientações específicas para diagnosticar o impacto de uma contaminação, formas de gerenciamento, bem como de minimização, estando a cargo do responsável pela poluição essas definições (ALMEIDA, 2010).

## **1.2 Caracterização da área de estudo: bacia hidrográfica tietê- batalha**

O reservatório estudado faz parte da bacia hidrográfica denominada de Tietê-Batalha e, situa-se no centro do Estado de São Paulo, é identificada como Unidade de Gerenciamento de Recursos Hídricos 16 (UGRHI 16), agrupa 36 municípios e possui áreas de outros 14 municípios, cujas sedes localizam-se em UGRHIs vizinhas (CARDOSO, 2014).

Segundo o Plano de recursos hídricos da UGRHI 16, esta bacia ocupa área de 13.149 Km<sup>2</sup> e disponibiliza água de ótima qualidade e em quantidade abundante para o estado, fatores que favorecem o interesse de altos investimentos. Dois pontos fortes são a Hidrovia Tietê Paraná que faz parte do trecho estudado e a malha ferroviária, ambas utilizadas tanto para transportar minérios e combustíveis, quanto cargas em geral. Os cursos d’água que se destacam na região são os rios Tietê, Batalha, Dourado, dos Porcos e Ribeirão Barra Mansa (CBH Tietê-Batalha, 2010).

De acordo com levantamento realizado pelo Comitê de Bacia Hidrográfica Tietê Batalha, a característica dos sítios rochosos da região são de rochas sedimentares e vulcânicas, situados em uma fração transitória entre a formação da Serra Geral (basaltos) e Formação Adamantina (arenitos). A composição da litologia é basicamente de arenitos e argilitos com latossolo vermelho amarelo com distribuição generalizada, além de frações com podzólico vermelho-amarelo, características essas que classificam a área como de alta susceptibilidade aos processos erosivos (CBH TIETÊ-BATALHA, 2010).

Os principais usos e ocupações do solo são de atividades urbanas, industriais e agroindustriais. Os municípios são de pequeno e médio porte, com indústrias nas áreas de produtos alimentícios como frigoríficos e laticínios, produção de matéria prima como usinas de açúcar e álcool e curtumes. Nas áreas rurais há cultivo de culturas que alimentam as indústrias como cana de açúcar, laranja, além de criação de bovinos, sendo alguns por confinamento.

Os impactos ambientais causados pelas atividades antrópicas dentro da bacia hidrográfica estão intimamente ligados a perda de solo devido às mudanças do uso e ocupação, ausência de matas ciliares, utilização de agroquímicos sem planejamento, manejo do solo inadequado, entre outras.

## **1.3 Sistema de informação geográfica (sig) em estudos ambientais**

O surgimento dos SIG em estudos ambientais e agronômicos trouxe uma facilidade na compilação de dados e no monitoramento de áreas, uma vez que os fenômenos estudados e/ou avaliados normalmente ocorrem em extensas áreas, de maneira que levaria muito tempo para realizar os levantamentos, coletar os dados e compilá-los conjuntamente. Os SIGs são softwares que permitem armazenar, gerenciar, combinar dados espaciais, além de fornecerem ferramentas de análise para o usuário, sendo que alguns deles são de livre acesso e de fácil manipulação. Pode-se definir um SIG

como um conjunto de programas cuja finalidade básica é coletar, armazenar, processar e analisar dados geográficos, possibilitando a interpretação do usuário de acordo com as necessidades do estudo realizado (CÂMARA, 1988).

Os SIG são compostos de hardware, software, dados e pessoas, que juntos permitem a representação do mundo real em planos de informações. São muito utilizados para referenciar geograficamente um acontecimento e visualizar espacialmente variáveis como, por exemplo, um fenômeno natural ou antrópico através de uma análise espacial completa.

Os dados gerados por um monitoramento ambiental podem ser armazenados e trabalhados de acordo com os interesses do usuário permitindo, por exemplo, apresentar a quantificação e a situação em que se encontra determinado estudo através de registros anteriores. A Figura 1 ilustra as interfaces possíveis na combinação de camadas com diferentes informações.

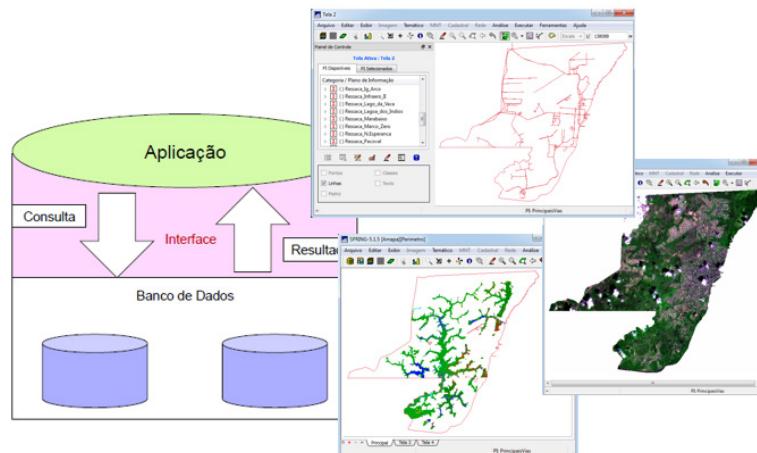


Figura 1: Interfaces possíveis na combinação de camadas com informações diferentes.

Fonte: CÂMARA, 2011.

## 2 | OBJETIVO

Avaliar a qualidade ambiental dos sedimentos da micro bacia do Tietê Batalha por meio do Sistema de Informação Geográfica (SIG).

## 3 | METODOLOGIA

### 3.1 Equipamentos

Neste estudo todos os procedimentos envolvidos para a entrada, manipulação e armazenamento dos dados foram realizados através dos seguintes equipamentos:

- Receptor GPS Garmin Echomap 50dv com sonar para os levantamentos planialtimétricos;
- Receptor GPS Garmin Etrex 20;

- Software para processamento Quantum GIS versão 2.18.9;
- Computador compatível com IBM-PC, com processador intel i5, 4 Gb de memória RAM, 500Gb de HD e placa de vídeo Nvidia 9700.
- Sistema operacional Windows 7.

### 3.2 Cartas topográficas

As imagens digitais utilizadas foram obtidas através do satélite Landsat 8, bandas 3,4 e 5, referentes ao ano de 2015, cedidas gratuitamente pelo INPE – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais através da plataforma Toposat. As imagens do Google Earth possibilitaram a combinação da localização dos pontos e da concentração de cada elemento analisado.

### 3.3 Método de análise

O estudo iniciou-se com a realização de monitoramento da qualidade dos sedimentos de uma região, dentro da bacia Tietê-Batalha. Foram definidos os corpos hídricos que seriam monitorados, os pontos e a frequência das amostras. No total foram sete córregos definidos e os pontos de coleta foram marcados por GPS. A amostras de sedimentos foram coletadas em pontos próximos à margem e a jusante dos afluentes próximos a barragem da Usina Hidrelétrica de Promissão (Figura 2). Nota-se que as escolhas dos pontos nos monitoramentos seguiram o fluxo natural das correntes e consideraram as mudanças hidrossedimentológicas avaliando as contribuições que cada região, com o objetivo de obter amostras reais dos corpos hídricos. Para o georreferenciamento da localização dos pontos de amostragens foi utilizado um Receptor GPS Garmin Etrex 20.

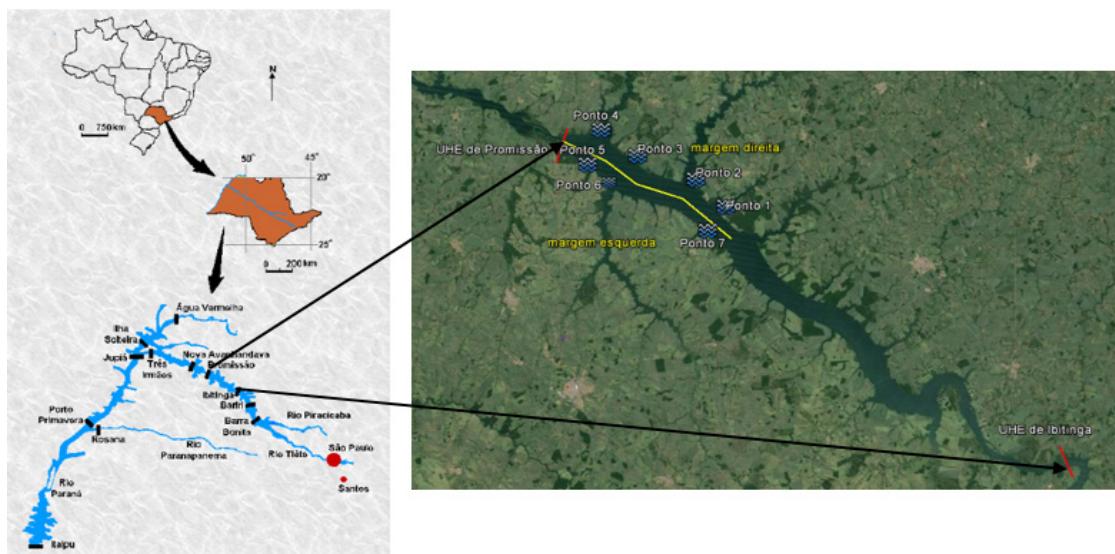


Figura 2: Locais de retiradas de amostras na Bacia Hidrográfica Tietê-Batalha, próximo à barragem de Promissão.

Fonte: Adaptação elaborada pelo autor utilizando imagem do *GoogleEarth*,

As amostragens de sedimentos foram obtidas nos meses de setembro e dezembro de 2013, todas no período matutino, com a preocupação de manter-se um padrão no horário das coletas. A Tabela 1 apresenta a descrição dos pontos de coletas de ambos os materiais e suas respectivas coordenadas geográficas.

Margem	Ponto	Local de amostragem	Coordenadas aproximadas (UTM)	
			Latitude	Longitude
Direita	P1	Córrego do Pinheiro	651281,37 E	7633064,30 S
	P2	Rio Barra Mansa	646506,49E	7638755,15 S
	P3	Ribeirão dos Bagres	638417,95E	764076,95 S
	P4	Rio da Fartura	633518,65 E	7644931,98 S
Esquerda	P5	Córrego da Queixada	630630,93 E	7639868,48 S
	P6	Rio Dourado	634411,68 E	7636100,81 S
	P7	Córrego do Esgotão	648469,39 E	7630199,65 S

Tabela 1: Descrição dos pontos de coletas e suas respectivas coordenadas geográficas.

Fonte: CARDOSO, 2014.

O primeiro passo foi a tabulação de todos os valores gerados pelos monitoramentos de sedimentos. Os resultados das coletas foram separados por ano, mês e ponto para, posteriormente, serem criadas tabelas utilizando o *software Microsoft Excel* contendo a localização dos pontos e os valores dos parâmetros amostrados. Após a criação das tabelas, pode-se lançar essas informações no *software* versão QGIS 2.18.9 e assim combiná-las com a imagem georreferenciada de satélite da região estudada.

Com os dados carregados dentro do *software*, pode-se fazer várias combinações e comparações entre os elementos monitorados associando-os com a influência do escoamento superficial nas concentrações dos elementos, com o relevo da área, o uso e ocupação do solo, a presença de impactos ambientais, atividades econômicas da região, assim como a verificação dos limites dos parâmetros nas legislações ambientais.

### 3.4 Análise de metais

As contaminações por metais no meio ambiente têm como principais fontes os pesticidas, queima de combustíveis fósseis, fertilizantes agrícolas e resíduos industriais, que possuem em suas composições o zinco (Zn), cobre (Co), chumbo (Pb), níquel (Ni), cádmio (Cd), entre outros, sendo que alguns representam maiores riscos ambientais como o mercúrio, chumbo, arsênio e cádmio, devido à frequência de

uso industrial e a alta toxicidade (BELLUTA et al., 2008). Estes elementos são dispersos na atmosfera ou lixiviados nos corpos d'água e findam na deposição nos sedimentos, se bioacumulando e transformando assim, concentrações conhecidas como normais em concentrações tóxicas ao homem e a biota; e seus efeitos permanecem ao longo do tempo, mesmo após cessar as emissões (TAVARES et al., 1992). Neste contexto, o presente estudo processou os dados obtidos através do monitoramento dos seguintes parâmetros: Al, Cd, Pb, Zn, Cr, Co, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni e K. Adicionou-se o elemento potássio devido a vocação sucroalcooleira da região estudada, considerando o uso indiscriminado de adubos químicos e o reuso da vinhaça na fertirrigação pode elevar os níveis de potássio na água e consequentemente, nos sedimentos (CARDOSO, 2014).

## 4 | RESULTADOS

A Tabela 2 ilustra os resultados analíticos dos sedimentos da primeira e da segunda coleta. Foram considerados como padrão os limites estabelecidos pela Resolução CONAMA 344/2004 para as amostras de sedimento.

Os valores encontrados para o alumínio, ferro, manganês, níquel, potássio e zinco foram os únicos detectados e permaneceram abaixo do Limite de Detecção (L.D.) do método para todas as amostras de sedimentos. Os que não foram estão apresentados como Não Detectáveis (N.D.).

À partir do lançamento desses dados no QGIS, aplicou-se as ferramentas do programa que auxiliaram na avaliação ambiental e na qualidade dos sedimentos. Na Figura 3 é exibido o Modelo Digital de Elevação do Terreno (MDT) e representa a magnitude altimétrica da área de estudo.

Ressalta-se que esta imagem 3D do relevo foi extrapolada no eixo z em 15 vezes para facilitar a visualização da áreas mais íngremes da bacia, por se tratar de uma área com pouca variação de cotas. Nota-se as áreas em vermelho são as principais contribuintes de escoamento superficial, sendo importantes pontos de observação de uso e ocupação do solo, de taxas de escoamento superficial, sendo quanto maior o índice de escoamento, menor é a taxa de infiltração no solo. Se essas áreas apresentarem ausência de cobertura vegetal ou manejo do solo inadequado ocorrerá o arraste das camadas superficiais do solo, que incorporarão no sedimentos do corpo hídrico respectivo de cada ponto.

Metais (mg kg <sup>-1</sup> )	Coleta	Pontos amostrais							VMP (mg kg <sup>-1</sup> )
		P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	
Alumínio	1	2495,90	19750,00	6370,70	5810,10	4410,20	32874,00	2958,20	
	2	632,10	10796,00	7714,90	2293,50	5608,70	5922,70	1601,80	
Cádmio	1	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0,60
	2	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	
Chumbo	1	1,57	1,41	1,79	2,06	1,68	2,13	1,58	35,00
	2	N.D.	4,60	3,10	1,80	3,20	2,50	N.D.	
Cobalto	1	N.D.	4,67	1,42	1,34	2,49	8,39	N.D.	
	2	N.D.	4,00	1,90	1,00	1,50	4,00	4,10	
Cobre	1	0,93	11,60	2,39	1,91	2,63	21,70	0,93	34,70
	2	0,50	7,20	5,00	1,60	2,30	5,20	1,60	
Crômio	1	7,22	45,84	28,24	22,39	16,21	58,73	3,81	
Total	2	3,80	40,70	21,60	21,30	14,00	25,50	11,60	37,30
Ferro Total	1	2045,50	15164,00	5333,60	4293,90	6299,00	20183,00	2218,40	
	2	1920,00	23162,00	12304,00	7822,20	5694,80	15011,00	5313,50	
Manganês	1	33,21	188,40	69,61	69,85	184,70	408,49	37,79	
	2	28,40	140,30	75,20	62,90	70,50	242,50	54,40	
Mercúrio	1	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0,17
	2	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	
Níquel	1	0,61	13,84	1,76	1,22	1,86	21,89	1,07	18,00
	2	0,90	9,10	5,70	2,30	3,00	9052,00	3,00	
Potássio	1	54,09	985,15	113,24	58,13	310,52	733,95	56,85	
	2	27,40	445,10	158,50	53,60	181,60	1120,50	234,40	
Zinco	1	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	123,00
	2	0,90	7,30	4,70	22,30	4,10	7,00	2,60	

Tabela 2 – Resultados analíticos de metais das amostras de sedimento das duas coletas realizadas. Legenda: N.D.- Não Detectado.

VMP = Valor Máximo Permitido.

Primeira coleta realizada em 24/09/2014.

Segunda coleta realizada em 23/12/2014.

Fonte: CARDOSO, 2014.

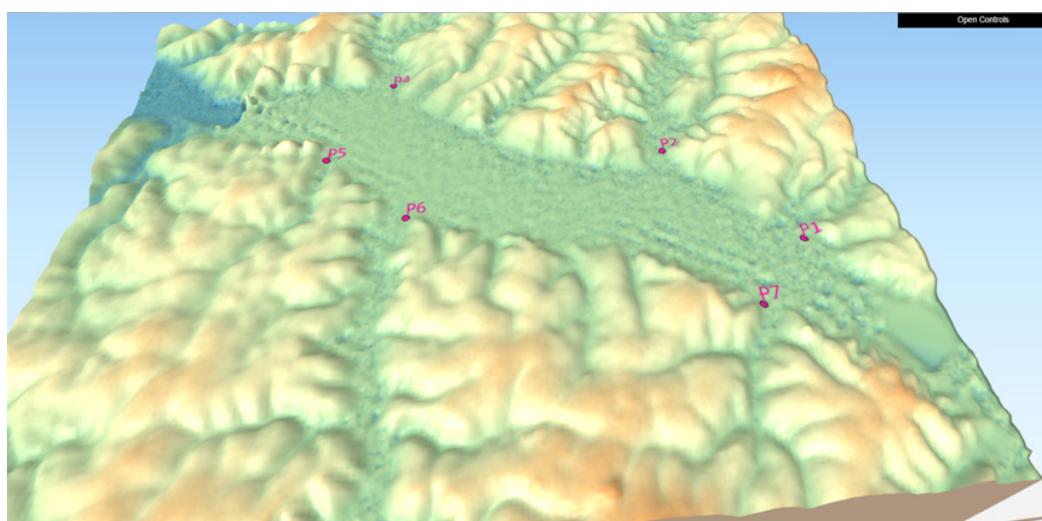


Figura 3: Modelo Digital de Elevação do Terreno (MDT) e os pontos de coletas.

Os resultados apontaram que o níquel aumentou sua concentração no Ponto

2 e no Ponto 6, sendo que somente no ponto 6 o Valor Máximo Permitido (VMP) de 18 mg kg<sup>-1</sup> foi excedido com 21,9 mg kg<sup>-1</sup>. Os processos erosivos dos solos e rochas, lançamento de efluentes industriais e chorume são as formas mais comuns do níquel ser carreado para os rios e córregos. As partículas são transportadas para os rios juntamente com material orgânico e se depositam nos sedimentos, permanecendo no meio e podendo agregar-se à biota local. Deve-se lembrar que o níquel está presente de forma natural na biosfera, no ar, na água e no solo. A Figura 4 exibe o comportamento do níquel nas amostras, sendo que na maioria dos pontos a concentração apresentou-se inferior ao VMP, sendo exceção o ponto 6, que variou de forma inesperada entre as duas coletas. Esta discrepância de valores pode ter sido gerada por uma aplicação de fertilizantes nos dias anteriores à coleta, pois a atividade econômica é fortemente sucroalcooleira, e o níquel presente nesses produtos pode ter sido carreado para o leito do rio e se depositado na superfície sedimentar. Uma característica fundamental é que os afluentes dos Pontos 6 e 7 são constituídos de Argissolo Vermelho Escuro, ou seja, solos argilosos suscetíveis à erosão.



Figura 4: Comparação entre os valores do níquel (azul) e o respectivo limite estabelecido pela legislação (vermelho).

As análises apontaram um alto nível de alumínio em todas as amostras coletadas, sendo possível associá-las com o tipo de rocha da região, tornando-se disponível no ambiente na forma de material particulado muito provavelmente devido aos processos naturais como erosões naturais no solo, mineração, atividades agrícolas, combustão de carvão e gases vulcânicos; o alumínio fica disponível em forma de material particulado.

O crômio foi outro parâmetro que excedeu o VMP tanto no ponto 2 quanto no ponto 6, conforme ilustra a Figura 5. O crômio pode ser proveniente de lançamentos de esgoto sem tratamento, uma vez que é característico dos lodos das Estações de tratamento conterem altos níveis desse elemento. Ou seja, toda a carga de esgoto sem tratamento das cidades, a montante, chegam até esses pontos e as partículas se

depositam ao longo do percurso.



Figura 5: Comparação entre cromo total (azul) e o respectivo limite estabelecido pela legislação (rosa).

## 5 | CONCLUSÕES

A ferramenta QGIS mostrou-se muito eficiente no propósito de auxiliar na avaliação ambiental da qualidade dos sedimentos da micro bacia do Tietê Batalha. Com as imagens de satélites foi possível expandir o campo de visão no que diz respeito às características do relevo, tipos de culturas cultivadas, contribuições do escoamento superficial para os níveis de metais.

Dentre os pontos analisados, o Ponto 2 e o Ponto 6 apresentaram-se como os mais vulneráveis a contaminação devido às proporções elevadas em todos os elementos analisados.

Todas as análises revelaram a presença de metais nos sedimentos, mas todos com os valores abaixo dos níveis críticos estabelecidos para sedimentos e encontram-se distribuídos em formas químicas pouco disponíveis, portanto há pouca transferência para as plantas e peixes da micro bacia.

A característica da região como sucroalcooleira contribui para o maior uso de defensivos agrícolas, cujo efeito na acumulação de metais nos sedimentos se faz presente devido ao arraste periódico da camada do solo pela erosão.

E finalmente, é importante considerar que o tipo de solo e o uso e ocupação da região contribuem com o aumento da concentração de metais nos sedimentos.

## REFERÊNCIAS

- ALMEIDA, D.F., 2010. Gestão Ambiental dos Sedimentos de Corrente do Rio São Francisco na Região de Três Marias/ Minas Gerais. Tese de Doutorado. UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS. 2010.

BELLUTA, Ivalde et al. Impactos provocados por metais potencialmente tóxicos dissolvidos em água e em sedimentos no Córrego do Cintra – Botucatu-SP. Salusvita, Bauru. 2008

BOSSLE, Renato Cabral. QGIS e geoprocessamento na prática. São José dos pinhais: Edição do Autor, 2015. 232. 2015.

CARDOSO, A.M.T. Verificação da qualidade da água e dos sedimentos no rio Tietê entre as barragens de Promissão e Ibitinga / Ana Maria Taddei Cardoso, 2014.77 f.

CÂMARA, G. et al. Introdução à Ciência da Geoinformação.2001. Disponível em: <<http://www.dpi.inpe.br/gilberto/livro/introd/>> , Acesso em 27 Abr 2016.

CÂMARA, G.; ORTIZ, M. J. Sistemas de informação geográfica para aplicações ambientais e cadastrais: uma visão geral. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA AGRÍCOLA: CARTOGRAFIA, SENSORIAMENTO E GEOPROCESSAMENTO, 27., 1998, Poços de Caldas. Anais... Lavras: UFLA, 1998. p. 59-88.

CBH Tietê-Batalha. Relatório de Situação dos Recursos Hídricos da UGRHI-16. Comitê da Bacia Hidrográfica do Tietê-Batalha, 2010. Disponível em: <<http://www.comitetb.sp.gov.br/index.php?tab=1&acao=com12>>, Acesso em 14 Out de 2017.

CONAMA, Conselho Nacional do Meio Ambiente, Resolução nº454, de 01 de novembro de 2012. Estabelece as diretrizes gerais e os procedimentos mínimos para a avaliação do material a ser dragado em águas jurisdicionais brasileiras e dá outras providências, 2012.

LIMA, E. de A. M. Avaliação da qualidade dos sedimentos e prognóstico geoquímico ambiental da zona estuarina do rio Botafogo, Pernambuco. 2008. Tese de doutorado.

M. Casanova, G. Câmara, C. Davis, L. Vinhas, G. Ribeiro (org), “Bancos de Dados Geográficos”. São José dos Campos, MundoGEO, 2005.

NASCIMENTO, W. M.; VILLAÇA, M. G. Bacias hidrográficas: planejamento e gerenciamento. Revista Eletrônica da Associação dos Geógrafos Brasileiros- Seção Três Lagoas, v. 01, n. 07, p. 102-120, 2008.

POLETO, C. Fontes potenciais e qualidade dos sedimentos fluviais em suspensão em ambiente urbano. Porto Alegre. 2005. 137f. Tese (Doutorado em Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul. 2005.

W Salomons, U Förstner . Trace metal analysis on polluted sediments.Part II: Evaluation of environmental impact. Editora Krumbein,1980.

TUCCI, C.M; MENDES, A.C. Avaliação ambiental integrada de bacia hidrográfica / Ministério do Meio Ambiente / SQA. – Brasília: MMA, 2006. 302 p. : 302 p. :

TAVARES, T.M, CARVALHO, F.M. Quim, Nova, Vol.15, No.2, 1992. Avaliação d exposição de populações humanas a metais pesados no meio ambiente: exemplo do recôncavo Baiano. 1992.

TUCCI, C. E. M. 1997. Hidrologia: ciência e aplicação. 2.ed. Porto Alegre: ABRH/Editora da UFRGS, 1997.

VILLELA, Swami Marcondes; MATTOS, Arthur. Hidrologia Aplicada. São Paulo: McGraw-Hill do Brasil, 1975.

## AVALIAÇÃO DOS IMPACTOS AMBIENTAIS NA ZONA INDUSTRIAL DO MENDANHA, CAMPO GRANDE, RJ

**Ana Cláudia Pimentel de Oliveira**

Universidade Castelo Branco – Escola da Saúde e Meio Ambiente – Centro de Pesquisas Biológicas  
Av. Santa Cruz, 1631, Realengo, Rio de Janeiro,  
RJ

**Alessandra Matias Alves**

Universidade Castelo Branco – Escola da Saúde e Meio Ambiente – Centro de Pesquisas Biológicas  
Av. Santa Cruz, 1631, Realengo, Rio de Janeiro,  
RJ

**Aron da Silva Gusmão**

Universidade Castelo Branco – Escola da Saúde e Meio Ambiente – Centro de Pesquisas Biológicas  
Av. Santa Cruz, 1631, Realengo, Rio de Janeiro,  
RJ

**Devyd de Oliveira da Silva**

Universidade Castelo Branco – Escola da Saúde e Meio Ambiente – Centro de Pesquisas Biológicas  
Av. Santa Cruz, 1631, Realengo, Rio de Janeiro,  
RJ

**Tatiane Vieira de Menezes Coelho**

Universidade Castelo Branco – Escola da Saúde e Meio Ambiente – Centro de Pesquisas Biológicas  
Av. Santa Cruz, 1631, Realengo, Rio de Janeiro,  
RJ

**RESUMO:** Impactos ambientais são definidos como quaisquer alterações físicas, químicas e biológicas que ocorram em ecossistemas oriundos da atividade humana. A atividade industrial é responsável por grande parte desses impactos, gerando resíduos. O objetivo

do trabalho foi listar as principais empresas da Zona Industrial do Mendanha, RJ e classificá-las quanto ao potencial poluidor, além de avaliar a qualidade da água do rio da Prata do Mendanha. A identificação das empresas foi feita por pesquisa em sites de busca e a avaliação da qualidade hídrica do rio através de ensaio ecotoxicológico com *Danio rerio*. A Zona Industrial do Mendanha contempla duas atividades consideradas de impacto insignificante e o mesmo para as classificadas como de baixo e médio potencial poluidor. Para as atividades de alto potencial poluidor foram identificadas nove indústrias/fábricas. Os principais resíduos destas atividades são metais pesados, óleos e graxas. Nos ensaios, do tipo agudo, não foram verificados a morte dos organismos-teste, portanto à unidade de toxicidade é UT=1. A Zona Industrial do Mendanha merece um plano de monitoramento mais ponderado. Portanto, mais ensaios ecotoxicológicos devem ser realizados, assim como ensaios com outros organismos-teste mais sensíveis se fazem necessários para uma melhor compreensão dos efeitos dos efluentes industriais à biota aquática.

**PALAVRAS-CHAVE:** Impacto ambiental, Ecotoxicologia, Zona Industrial, Mendanha.

**ABSTRACT:** Environmental impacts are defined as any physical, chemical and biological

changes that occur in ecosystems from human activity. Industrial activity is responsible for most of these impacts, generating waste. The objective of this work was to list the main companies in the Industrial Zone of Mendarha, RJ and classify them as potential pollutants, as well as to evaluate the water quality of the Mendarha river. The identification of the companies was done by search in sites and the evaluation of the water quality of the river through an ecotoxicological test with *Danio rerio*. The Mendarha Industrial Zone contemplates two activities considered insignificant impact and more two classified as low and medium potential polluter. For the activities of high polluting potential, nine industries / factories were identified. The main residues of these activities are heavy metals, oils and greases. In the acute-type tests, the death of the test organisms was not verified, so the unit of toxicity is UT = 1. The Mendarha Industrial Zone deserves a more thoughtful monitoring plan. Therefore, more ecotoxicological testing should be carried out, as well as tests with other more sensitive test organisms are necessary for a better understanding of the effects of industrial effluents on aquatic biota.

**KEYWORDS:** Environmental impacts, Ecotoxicological, Industrial Zone, Mendarha.

## 1 | INTRODUÇÃO

Meio ambiente é o espaço em que ocorrem as interações dos seres vivos entre si e com o meio em que vivem. Há pouco tempo, tendiam-se considerar o ambiente apenas como a vizinhança, os arredores. No entanto, nas últimas décadas, os profundos desequilíbrios e acrescente degradação ambiental provocado pela intervenção humana levaram o homem a compreender que o mundo é um só e que o desequilíbrio e a devastação ocorridos em determinados pontos do planeta podem comprometer o ambiente como um todo. Sabe-se também que os problemas globais, como as mudanças climáticas e a destruição da camada de ozônio, acabam por atingir direta ou indiretamente vários pontos da Terra. Por isso, as questões ecológicas passaram a fazer parte de todos os projeto e programas de desenvolvimento global, nacional, regional ou local (OLIVEIRA, 2003).

A natureza dos problemas ambientais é parcialmente atribuída à complexidade dos processos industriais utilizados pelo homem. Todo produto, não importa de que material seja feito ou finalidade de uso, provoca um impacto no meio ambiente, seja em função de seu processo produtivo, das matérias-primas que se consome, ou devido ao seu uso ou disposição final (CHEHEBE, 1997).

A comunidade pode contribuir na proteção e preservação ambiental com a elaboração de planos de desenvolvimento auto-sustentáveis, dependendo tanto da obtenção dos conhecimentos científicos, como também da sua divulgação ao público em geral. Para isso, deve-se permitir que toda a sociedade tenha conhecimento, através de uma educação ambiental, para que a mesma seja capaz de escolher o melhor caminho para solucionar o

problema (MADEIRA, 2010).

Impacto ambiental pode ser definido como qualquer alteração das propriedades físicas, químicas e biológicas do meio ambiente resultantes de atividades humanas que, direta ou indiretamente afetem a saúde, a segurança, e o bem-estar da população; as atividades sócias e econômicas; a biota; as condições estéticas e sanitárias do meio ambiente e a qualidade dos recursos ambientais (Resolução CONAMA nº 01/86).

Conforme Adas (2002), o crescimento da geração de resíduos e a alteração das suas características se devem a combinação do aumento populacional aliado ao avanço industrial, à mudança nos hábitos de consumo da população bem como a melhoria na qualidade de vida. O autor ainda afirma que a produção de resíduos está relacionada com classe social, pois quanto maior a renda do consumidor maior será a quantidade de lixo gerada por essa pessoa. Isto ocasiona um sério problema ambiental, pois as pessoas consomem visando o seu bem estar sem se preocupar com o destino do seu resíduo. Portanto, o modo de produção do lixo, a sua composição, a quantidade de reaproveitamento e o destino final indicam o desenvolvimento e a cultura de uma sociedade.

Os resíduos industriais também são agentes causadores de sérios impactos ambientais. A Política Nacional de Meio Ambiente (Lei 6.938/81) no art. 9º estabelece como instrumentos dessa política o zoneamento ambiental, que consiste na divisão de determinado território em áreas onde “se autorizam determinadas atividades ou restringe-se, de modo absoluto ou relativo, o exercício de outras” em razão das características ambientais e sócio-econômicas do local. Pelo zoneamento ambiental são instituídos diferentes tipos de zonas, nas quais o poder público estabelece regimes especiais de uso na busca da melhoria e recuperação da qualidade ambiental e do bem-estar da população. Para atender a Lei foi criado um espaço territorial no qual se agrupam uma série de atividades industriais ou empresariais que podem ou não estarem relacionadas entre si, as Zonas Industriais. Na cidade do Rio de Janeiro tem-se como exemplo duas Zonas Industriais que abrangem indústrias de diversos setores. A Zona industrial do Mendanha, mais conhecida como o Distrito Industrial de Campo Grande também foi criado para impulsionar a saída de indústrias dos bairros da Zona Norte e do Centro do Rio de Janeiro. Esse é o segundo maior distrito industrial da cidade com uma área total de 2.602.537,67 m<sup>2</sup>, sendo que 2.006.326,32 m<sup>2</sup> separados para o uso industrial. Está situado no quilometro 43 da Avenida Brasil, que o divide em duas partes. Além de estar próxima de outra rodovia federal, a antiga estrada Rio - São Paulo (DAMAS, 2008).

Diante do exposto, o trabalho tem como objetivo listar as principais indústrias/fábricas presentes na Zona industrial do Mendanha e avaliar os possíveis impactos ambientais decorrentes dessas atividades industriais, assim como avaliar a qualidade hídrica do Rio da Prata do Mendanha, que corta a Zona industrial e recebe todo o efluente da região.

## 2 | MATERIAL E MÉTODOS

O trabalho consistiu em duas etapas: A primeira incidiu na identificação das indústrias/fábricas localizadas na Zona Industrial do Mendanha. Esta etapa foi realizada através de pesquisa bibliográfica com auxílio de sites de busca, como o google.com. Após a identificação, a atividade industrial foi correlacionada com o seu potencial poluidor (CONEMA 42/2012) e tipo de resíduo. A segunda etapa teve a finalidade de avaliar o impacto dos efluentes das empresas da Zona Industrial do Mendanha no Rio da Prata do Mendanha, que corta a região. O Rio da Prata do Mendanha tem uma extensão de 6,5 Km, nascendo na Serra do Mendanha, em Campo Grande, Zona Oeste do município do Rio de Janeiro, desaguando no Rio Guandu Mirim, corpo hídrico que pertence a sub-bacia secundária do Rio da Prata do Mendanha. Está localizado em uma região de alta atividade industrial onde se encontram, por exemplo, empresas classificadas com potencial poluidor alto, como concreteiras, que dentre os resíduos pode-se encontrar metais pesados, dioxinas, furanos, mercúrio, cádmio, arsênio, chumbo, antimônio e cromo (INEA, 2010).

A avaliação da qualidade hídrica do rio é feita através de ensaios de toxicidade aguda, seguindo a Norma da ABNT-NBR 15088, utilizando como organismo bioindicador o peixe *Danio rerio*. Para cada ensaio realizado foram utilizados quatro (4) fatores de diluições: 100% da amostra, 50%, 25%, 12,5%, mais a condição controle 100% água de diluição. Os organismos-teste utilizados tinham tamanho aproximado de 1 a 3 cm, adulto. Estes organismos foram expostos à amostra por 48 horas. Os parâmetros analisados durante os ensaios foram pH e oxigênio dissolvido, nos tempos amostrais de 0h (início), 24h e 48h.

Para a realização dos ensaios ecotoxicológicos, preliminarmente foram feitas as coletas de amostras de água superficiais. O ponto de amostragem foi próximo à Estrada do Pedregoso, a jusante do Distrito Industrial do Mendanha (Figura 1). As coletas foram realizadas nos meses de março e maio de 2016, períodos caracterizados por semana sem chuva e com chuva, respectivamente. As coletas foram feitas de cima de ponte, com auxílio de uma corda e balde. Os testes foram considerados válidos quando a sobrevivência dos organismos-teste na condição controle foi igual ou maior que 90%.



Figura 1 – Ilustração do curso do Rio da Prata do Mendanha, com sinalização do ponto de

### 3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

A tabela 1 apresenta a listagem das indústrias e fábricas localizadas na Zona Industrial do Mendanha. Esta permite verificar que na área há 15 indústrias/fábricas com diferentes áreas de atuação e tipos de resíduos. Todas as atividades foram classificadas de acordo com o CONEMA 42/2012.

INDÚSTRIA / FÁBRICA	ÁREA DE ATUAÇÃO	RESÍDUO	POTENCIAL POLUIDOR
1. Hermes SA	Vendas de catálogos de variedades	Não possui	I
2. SH Formas	Equipamentos para construção civil	Madeira e derivados	B
3. Art-Latex LTDA	Artefato de látex	Enxofre	M
4. Multiambiental: Coleta e Transportes LTDA	Coleta e remoção de resíduos	Não possui	I
5. Brastêmpera Beneficiamento de Metais LTDA	Metalúrgico	Óleos e graxas	A
6. Quaker Chemical Indústria e Comércio S.A	Produtos químicos industriais	Não possui	A
7. Acrox Processos Químicos de Metais LTDA	Metalúrgico	Óleos e graxas	A
8. Craft Engenharia LTDA	Construção civil	Entulho, tintas, metais, resinas e colas.	A
9. Construtora Metropolitana S.A	Construção civil	Entulho, tintas, metais, resinas e colas	A
10. Concrerio	Materiais de construção e artefatos de cimento	Metais pesados, dioxinas, furanos, mercúrio, cádmio, arsênio, chumbo, antimônio e cromo	A
11. Supermix Concreto S.A.	Concreteira	Metais pesados, dioxinas, furanos, mercúrio, cádmio, arsênio, chumbo, antimônio e cromo.	A
12. Polimix	Concreteira	Metais pesados, dioxinas e furanos, mercúrio, cádmio, arsênio, chumbo, antimônio e cromo.	A
13. Queiroz Galvão	Construção civil	Entulho, tintas, metais, resinas e colas.	A

<b>14. Refrigerantes Convenção</b>	Bebidas	Elevada carga orgânica, sólidos em suspensão nos efluentes e rótulos e vasilhames danificados.	B
<b>15. Usina de Asfalto da Prefeitura</b>	Mobilidade urbana	Óxido de enxofre, óxido de nitrogênio, monóxido de carbono, poeira, fuligem e partículas de óleo.	M

Tabela 1 – Listagem das Indústrias/Fábricas localizadas na Zona Industrial do Mendanha, suas áreas de atuação, tipos de resíduos e classificação do potencial poluidor.

Fonte própria

De acordo com a classificação dos impactos ambientais (INEA, 2011) foi possível correlacionar as atividades industriais e os resíduos dessas atividades com o seu potencial poluidor que está classificado como: alto, baixo, médio e insignificante. Estes foram simbolicamente representados por A, B, M e I, respectivamente.

Conforme evidencia a tabela 1, a Zona Industrial contempla duas atividades consideradas de impacto insignificante (I), e o mesmo para as classificadas como de baixo (B) e médio (M) potencial poluidor, ou seja atividades que geram impactos ambientais considerados de pouca a média magnitude. O mesmo não é caracterizado para as empresas classificadas como de alto potencial poluidor (A). Estas estão em maior número e representam 60% das atividades da Zona Industrial do Mendanha, atuam principalmente na construção civil e metalúrgica, tendo como resíduos, especialmente os metais pesados, óleos e graxas.

A figura 1 evidencia os valores de pH verificados durante os ensaios ecotoxicológicos. De forma geral, os valores de pH demonstram uma condição neutra ou próxima a neutralidade, variando de pH 6,1 a pH 7,2, tanto nas amostras (100%) como nas diferentes diluições (50%, 25% e 12,5%). O mesmo foi observado para a condição controle. Estes resultados estão de acordo com o descrito na Resolução CONAMA Nº 430, de 13 de maio de 2011, o valor aceitável de emissão de efluentes, em relação ao pH deve ser entre 5 e 9.

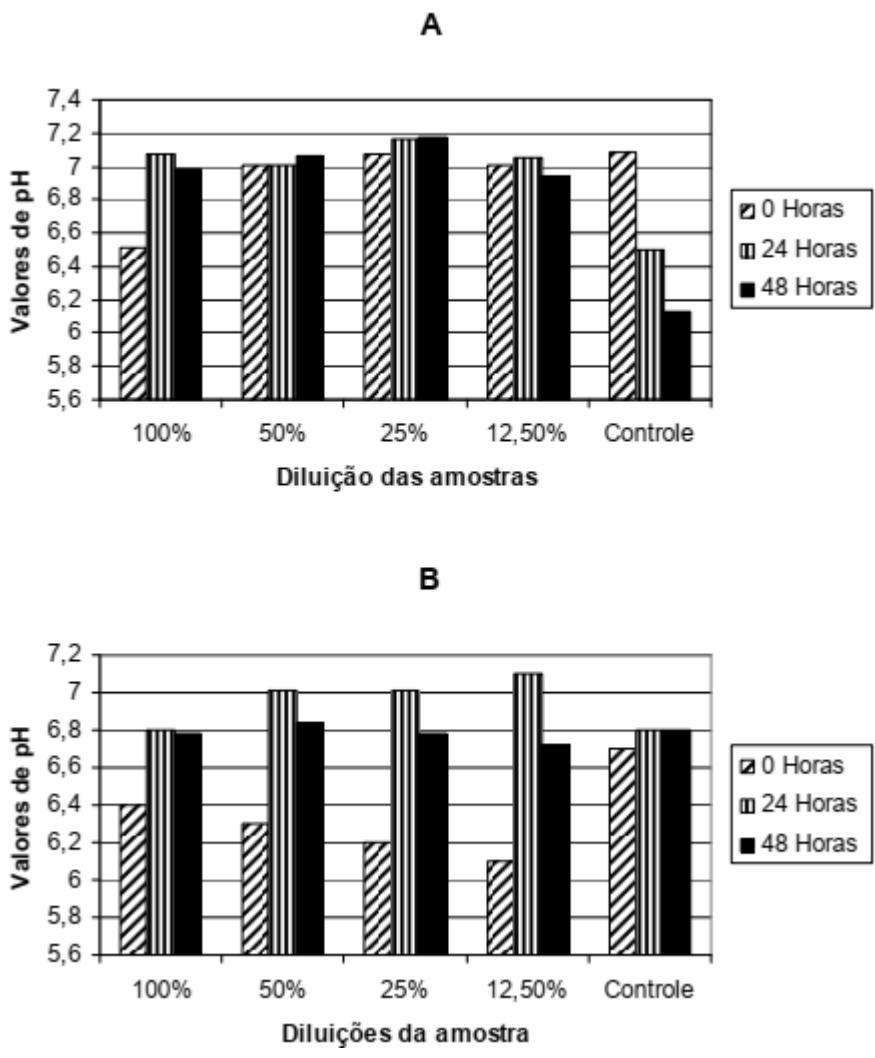


Figura 1: Valores de pH determinados durante os ensaios ecotoxicológicos realizados com o organismo-teste, o *Danio rerio*, com as amostras de água do Rio da Prata do Mendanha coletadas nos meses de abril (A) e de maio (B) de 2016.

A figura 2 apresenta as concentrações de oxigênio dissolvido (OD - mg/L) determinadas durante o ensaio ecotoxicológico. Na amostra do mês de abril (A), a condição controle assim como as amostras sem diluição (100%) e a diluída (12,5%) apresentaram durante todo o período de ensaio, a concentração de OD igual a 6 mg/L. Nas demais condições foi verificado a concentração de 4 mg/L; tais concentrações não caracterizam um ambiente anóxico e estão dentro da faixa recomendada pela norma ABNT NBR 15088. A mesma variação nas concentrações de OD foi conferida nos ensaios realizados com a amostra do mês de maio.

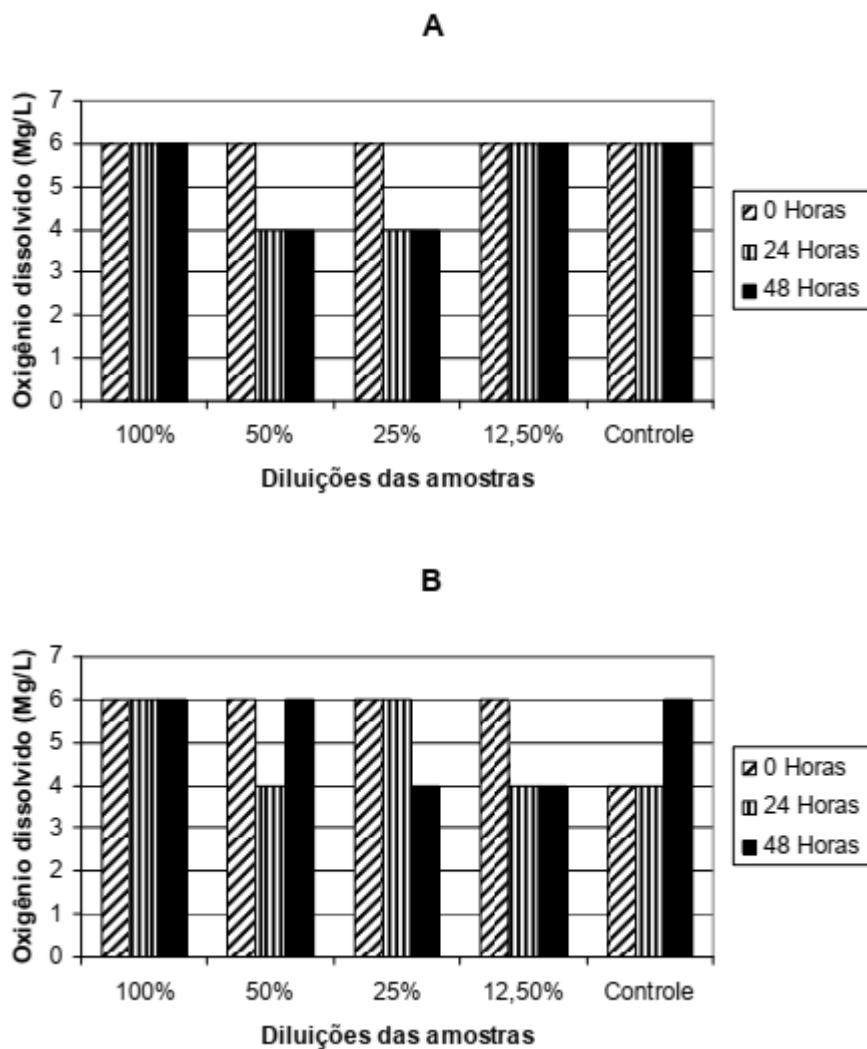


Figura 2: Concentrações de Oxigênio dissolvido (OD - mg/L) determinadas durante os ensaios ecotoxicológicos realizados com o organismo-teste, o *Danio rerio*, com as amostras de água do Rio da Prata do Mendenha coletadas nos meses de abril (A) e de maio (B) de 2016.

Enquanto, o CONAMA Nº 357, de 17 de março de 2005, determina que a concentração de oxigênio dissolvido não pode ser inferior a 6 mg/L, nos ensaios ecotoxicológicos, em qualquer amostra de água doce, sendo esta uma concentração mínima para que não cause danos ao bioindicador. Nos dois ensaios ecotoxicológicos realizados (amostras dos meses de abril e maio) não foram verificadas letalidade dos organismos-teste, *Danio*, portanto, a unidade de toxicidade de ambos é igual a UT = 1

De acordo com Castro (2008), a toxicidade de um efluente pode variar, provavelmente, por depender do tipo de processo realizado. Comprovando a dificuldade de interpretação de trabalhos e até a divergência de alguns autores com relação a um mesmo resultado.

Segundo Tomasella (2015), a argila, dentre outros compostos naturais, pode auxiliar na remoção de metais pesados, como o chumbo em efluentes industriais, evidenciado através de ensaios ecotoxicológicos principalmente. O que prova o sucesso do tratamento de resíduos e a importância dos ensaios ecotoxicológicos, de forma geral.

De acordo com Lundstedt (2003), deve ocorrer um controle mais efetivo de efluentes emitidos em rios, de modo que esses efluentes não prejudiquem a biota dos rios. Confirmado, que se o efluente for tóxico pode desestabilizar o ecossistema onde ele foi lançado.

## 4 | CONCLUSÃO

A Área Industrial do Mendanha é caracterizada por apresentar predominantemente atividades consideradas de alto potencial poluidor. Entretanto, os ensaios ecotoxicológicos realizados indicam que a qualidade da água do Rio da Prata do Mendanha, que corta essa Zona Industrial não compromete a biota aquática, uma vez que não foram observados mortes dos organismos-teste. O que permite concluir que nas amostras analisadas de água, desse corpo hídrico, não haviam poluentes que pudessem configurar danos ao ecossistema.

Contudo, mais ensaios ecotoxicológicos devem ser realizados a fim de estabelecer um monitoramento mais ponderado. Ensaios com outros organismos-teste, como *Daphnia* também se fazem necessários para uma melhor compreensão da sensibilidade e dos efeitos de diferentes contaminantes à biota aquática.

## REFERÊNCIAS

ADAS, M. **Geografia: Os impasses da globalização e o mundo desenvolvido**. 4.ed. São Paulo: Moderna. 2002.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. 2011. ABNT NBR 15088 - Ecotoxicologia aquática – Toxicidade aguda – Método de ensaio com peixes.

BRASIL. MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE. Política Nacional do Meio Ambiente – Lei Nº 6.938, de 31 de agosto de 1981. Disponível em: <http://www2.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=313>, acesso em 04/05/2016.

CASTRO, A.A.S. **Avaliação ecotoxicológica de efluentes industriais utilizando *Danio rerio* Hamilton Buchanan, 1822 (Teleostei, Cyprinidae)**. Natal. Departamento de Oceanografia e Limnologia da Universidade Federal do Rio Grande do Norte. 2008. Disponível em: <http://www.repositorio.ufrn.br:8080/jspui/bitstream/123456789/12481/1/AnaAASC.pdf>, acesso em 04/05/2016.

CHEHEBE, J. R. **Análise do ciclo de vida de produtos: ferramenta gerencial da ISO 14000**. Rio de Janeiro: Qualitymark,CNI. 1997.

CONSELHO ESTADUAL DE MEIO AMBIENTE DO RIO DE JANEIRO - CONEMA. **Resolução Nº. 42 de 17 de agosto de 2012**, disponível em: <http://download.rj.gov.br/documentos/10112/1052411/DLFE-53946.pdf>/Res\_CONEMA\_42\_12.pdf, acesso em 29/04/2016.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE - CONAMA. **Resolução Nº 1, de 23 de Janeiro de 1986**. Disponível em: [http://www.mma.gov.br/port/conama/legislacao/CONAMA\\_RES\\_CONS\\_1986\\_001.pdf](http://www.mma.gov.br/port/conama/legislacao/CONAMA_RES_CONS_1986_001.pdf), acesso em 04/05/2016.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE - CONAMA. **Resolução nº 357**, de 17 de março de 2005. Disponível  
em:<http://www.mma.gov.br/port/CONAMA/res/res05/res35705.pdf>, acesso em 23/05/2016.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE - CONAMA. **Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011**. Disponível  
em: <Http://www.mma.gov.br/port/CONAMA/legiabre.cfm?codlegi=646>, acesso em 23/05/2016.

DAMAS, E. T. **Distritos industriais da cidade do Rio De Janeiro: Gênese e desenvolvimento no bojo do espaço industrial carioca**. Monografia de conclusão de curso - Universidade Federal Fluminense, Rio de Janeiro, 144p. 2008.

INSTITUTO ESTADUAL DO AMBIENTE – INEA. **Resolução INEA nº 12 de 08 de junho de 2010**. Disponível em:  
[http://www.inea.rj.gov.br/cs/groups/public/@inter\\_pres\\_aspres/documents/document/zwff/mda2/~edisp/inea\\_006713.pdf](http://www.inea.rj.gov.br/cs/groups/public/@inter_pres_aspres/documents/document/zwff/mda2/~edisp/inea_006713.pdf), acesso em 28/05/2016.

INSTITUTO ESTADUAL DO AMBIENTE - INEA. **Resolução INEA nº 32 de 15 de abril de 2011**. Disponível em:  
<http://www.macaе.rj.gov.br/midia/conteudo/arquivos/1354963279.pdf>, acesso em 28/05/2016.

LUNDSTEDT, R. **Utilização de testes de toxicidade em peixes TELEOSTEI PAULISTINHA (*Danio rerio*) nos efluentes do rio Sarapuí**. Augustus, Rio de Janeiro, v.08, n.16, 2003.

MADEIRA, R. P. **Caracterização revitalização da nascente da Biquinha no bairro Bromélias, Timóteo – Minas Gerais**. 2010. Disponível em:  
<http://www.meuartigo.brasilescola.com.br>, acesso em 04/05/16.

OLIVEIRA, M. V. C. **Princípios básicos do saneamento do meio**. São Paulo, Editora Senac, São Paulo. 2003.

TOMASELLA, R.C. **Avaliação do potencial de compostos naturais (argila, turfa e carvão) na remoção de chumbo e toxicidade de um efluente industrial**. São Paulo. Engenharia Sanitária e Ambiental. 2015. Disponível em:  
[http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S141341522015000200251&script=sci\\_arttext](http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S141341522015000200251&script=sci_arttext), acesso em 04/05/2016.

## AVALIAÇÃO ECOTÓXICOLOGICA DE EFLUENTES NA ZONA INDUSTRIAL DE SANTA CRUZ, RJ

**Ana Cláudia Pimentel de Oliveira**

Universidade Castelo Branco – Escola da Saúde e Meio Ambiente – Centro de Pesquisas Biológicas  
- Av. Santa Cruz, 1631, Realengo, Rio de Janeiro,  
RJ

**Tatiane Vieira de Menezes Coelho**

Universidade Castelo Branco – Escola da Saúde e Meio Ambiente – Centro de Pesquisas Biológicas  
- Av. Santa Cruz, 1631, Realengo, Rio de Janeiro,  
RJ

**Sirléia Conceição de Medeiros**

Universidade Castelo Branco – Escola da Saúde e Meio Ambiente – Centro de Pesquisas Biológicas  
- Av. Santa Cruz, 1631, Realengo, Rio de Janeiro,  
RJ

**RESUMO:** A grande diversidade das atividades industriais gera efluentes de diversas naturezas, os quais podem poluir o solo e a água. O objetivo deste trabalho foi identificar as principais indústrias/fábricas localizadas na Zona Industrial de Santa Cruz (RJ) e avaliar a qualidade hídrica do Canal de São Francisco, corpo receptor dos efluentes. O potencial poluidor e tipo de resíduo das indústrias/fábricas foram determinados conforme a Resolução CONEMA nº 30. A qualidade de água foi avaliada através de ensaio de ecotoxicidade aguda com *Danio rerio*, seguindo a ABNT NBR 15088. A zona industrial contempla 17 indústrias/fábricas. Destas, 01 é classificada

como potencial poluidor não determinado (ND), 01 como insignificante (I), 04 como de baixo potencial poluidor (B), 08 como médio (M) e 03 de alto potencial poluidor (A). Nos ensaios ecotoxicológicos realizados com as amostras A e B não foram verificados letalidade ou imobilidade dos organismos-teste, o *Danio rerio*, portanto, as amostras não são consideradas tóxicas, ou seja, não promoveram danos à vida aquática. A toxicidade de um efluente têxtil pode variar de acordo com o tipo de efluente gerado a depender do tipo de processo realizado. Os ensaios indicam que a qualidade da água do canal não compromete a biota aquática, uma vez que não foram observados mortes dos organismos-teste. O que permite concluir que nas águas analisadas não havia poluentes que pudessem configurar danos ao ecossistema. Ensaio com outro organismo mais sensível, como *Daphnia* se faz necessário.

**PALAVRAS-CHAVE:** Impacto Ambiental, Ensaios, *Danio rerio*.

**ABSTRACT:** The great diversity of the industrial activities generates effluents of diverse natures, which can pollute the soil and the water. The objective of this work was to identify the main industries / factories located in the Santa Cruz Industrial Zone (RJ) and to evaluate the water quality of the São Francisco Canal, the effluent receiving body. The pollutant potential and type

of waste from the plants / factories were determined according to CONEMA Resolution N° 30. The water quality was evaluated through an acute ecotoxicity test with *Danio rerio*, following the ABNT NBR 15088. The industrial area comprises 17 industries / factories. Of these, 01 is classified as polluting potential not determined (ND), 01 as insignificant (I), 04 as low polluting potential (B), 08 as medium (M) and 03 high polluting potential (A). In the ecotoxicological tests carried out with water samples A and B no lethality or immobility of the test organisms was verified, the *Danio rerio*, therefore, the samples are not considered toxic, that is, they did not damage aquatic life. The toxicity of effluent may vary according to the type of effluent generated depending on the type of process performed. The tests indicate that the water quality of the canal does not compromise the aquatic biota, since no deaths of the test organisms were observed. This leads to the conclusion that in the analyzed waters there were no pollutants that could damage the ecosystem. Essay with more sensitive organism, as *Daphnia*, becomes necessary.

**KEYWORDS:** Environmental Impact, Essays, *Danio rerio*

## 1 | INTRODUÇÃO

A natureza dos problemas ambientais é parcialmente atribuída à complexidade dos processos industriais utilizados pelo homem. Todo produto, não importa de que material seja feito ou finalidade de uso, provoca um impacto no meio ambiente, seja em função de seu processo produtivo, das matérias-primas que se consome ou devido ao seu uso ou disposição final (CHEHEBE, 1997).

Adas (2002) afirma que o crescimento da geração de resíduos e as alterações das suas características se devem a combinação do aumento populacional aliado ao avanço industrial, a mudança nos hábitos de consumo da população bem como a melhoria na qualidade de vida. A produção de resíduos está relacionada com classe social, pois quanto maior a renda do consumidor maior será a quantidade de lixo gerada por essa pessoa. Isto ocasiona um sério problema ambiental, pois as pessoas consomem visando o seu bem estar sem se preocupar com o destino do seu resíduo. Portanto, o modo de produção do lixo, a sua composição, a quantidade de reaproveitamento e o destino final indicam o desenvolvimento e cultura de uma sociedade.

Moraes & Jordão (2002) mencionam que ainda se pode observar vários problemas ambientais não resolvidos, como a precariedade do sistema de água e de esgotos sanitários e industriais; uso abusivo de defensivos agrícolas, a inadequação das soluções utilizadas para o destino do lixo, níveis de poluição e contaminação hídrica, atmosférica, do solo, do subsolo e alimentar.

A grande diversidade das atividades industriais ocasiona durante o processo produtivo, a geração de efluentes de diversas naturezas, os quais podem poluir ou contaminar o solo e a água. De acordo com a norma ABNT NBR 9800/1987, que estabelece os Critérios para lançamento de efluentes líquidos industriais no sistema coletor público de esgoto sanitário, efluente líquido industrial é o despejo líquido

proveniente do estabelecimento industrial, compreendendo emanações de processo industrial, águas de refrigeração poluída, águas pluviais poluídas e esgoto doméstico. Por muito tempo não existiu a preocupação de caracterizar a geração de efluentes líquidos industriais e de avaliar seus impactos no meio ambiente. No entanto, a legislação vigente e a conscientização ambiental fazem com que algumas indústrias desenvolvam atividades para quantificar a vazão e determinar a composição dos efluentes industriais.

A Resolução CONAMA 357 de março de 2005 estabelece que “os efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados, direta ou indiretamente, nos corpos d’água, após o devido tratamento e desde que obedecam as condições, padrões e exigências dispostos nesta Resolução e em outras normas aplicáveis”.

As técnicas de tratamento para efluente geralmente estão associadas aos processos tradicionais que combinam tratamento físico (ou físico-químico) com tratamento biológico. A combinação destes tratamentos permite a remoção de matéria orgânica e de compostos eutrofizantes, permitindo atingir os padrões de qualidade para lançamento de efluentes exigidos pela legislação ambiental.

A Resolução CONAMA 430 de 13 de maio de 2011 dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, onde estabelece que ensaios ecotoxicológicos com organismos aquáticos façam parte das exigências da legislação Federal e Estadual na avaliação da qualidade ambiental visando à preservação da vida aquática. Estes ensaios também são utilizados no controle do lançamento de efluentes industriais e de materiais dragados, tanto em ambientes marinho, estuarino ou de água doce, para assegurar a manutenção das condições e padrões de qualidade previamente estabelecidos para um determinado corpo d’água.

O termo ecotoxicologia foi introduzido por Truhaut em 1977, sendo derivado das palavras ecologia e toxicologia, sua introdução reflete a crescente preocupação sobre o efeito de compostos químicos ambientais sobre as espécies, além do homem. Embora os primeiros testes de toxicidade com despejos industriais tenham sido realizados entre 1863 e 1917, somente na década de 30 foram realizados testes de toxicidade aguda com organismos aquáticos, com objetivo de estabelecer a relação causa/efeito de substâncias químicas e despejos líquidos (SILVA et al., 2015). De acordo com Jardim (2004), o teste de toxicidade aquática é uma ferramenta para o estudo dos efeitos dos agentes tóxicos sobre organismos aquáticos e está fundamentado no princípio de que a resposta dos organismos vivos depende da dose do tóxico a que foram submetidos. São vários os estudos na área e já estão em vigor várias normas e protocolos nacionais e internacionais que definem como devem ser realizados os testes, sendo assim, há um maior grau de confiabilidade nos resultados expressos nas análises ecotoxicológicas. Diante do exposto, o objetivo do trabalho foi identificar as principais indústrias/fábricas localizadas no Distrito Industrial de Santa Cruz (RJ) e avaliar a qualidade hídrica do Canal de São Francisco, corpo receptor dos efluentes industriais.

## 2 | MATERIAL E MÉTODOS

O trabalho proposto foi realizado em duas etapas: Na primeira parte foi feita uma pesquisa bibliográfica com base de dados do google.com, a fim de identificar as indústrias/fábricas localizadas na Zona Industrial de Santa Cruz, no município do Rio de Janeiro. Após a identificação, a atividade industrial foi correlacionada com o seu potencial poluidor e tipo de resíduo através do MN-050.R-5 – Classificação de Atividades Poluidoras citada na Resolução CONEMA 30, de 04 de abril de 2011. O potencial poluidor (PP) foi classificado como alto, baixo, médio e insignificante e foram representados simbolicamente pelas letras A, B, M e I, respectivamente (INEA, 2011). Na etapa seguinte foi avaliada a qualidade hídrica do Canal de São Francisco, localizado no distrito de Santa Cruz, que recebe as águas do rio Guandu-Mirim e deságua na Baía de Sepetiba. O canal de São Francisco apresenta uma extensão de 0.6 km, liga o Rio Guandu à Baía de Sepetiba, corpo hídrico que pertence ao Sub-bacia do Rio Cação Vermelho e Canais da Baixada de Santa Cruz, Rio de Janeiro. A avaliação da qualidade de água do Canal foi realizada através de ensaio de toxicidade aguda, seguindo a metodologia determinada na norma ABNT NBR 15088. Para a realização dos ensaios ecotoxicológicos, preliminarmente foi realizada uma coleta de águas superficiais em dois pontos amostrais do Canal de São Francisco, no mês de Outubro de 2016. A amostragem foi feita em período caracterizado por semana sem chuva, em horário de acordo com a maré vazante.

Os dois pontos amostrais foram denominados de (A) e (B). O ponto A está localizado na direção da Avenida João XXIII. A amostragem foi feita de cima de ponte com auxilio de uma corda e balde. O ponto (B) está localizado próximo a Avenida Canal de São Francisco, esta coleta foi realizada nas margens do rio, utilizando também corda e balde (Figura 1).

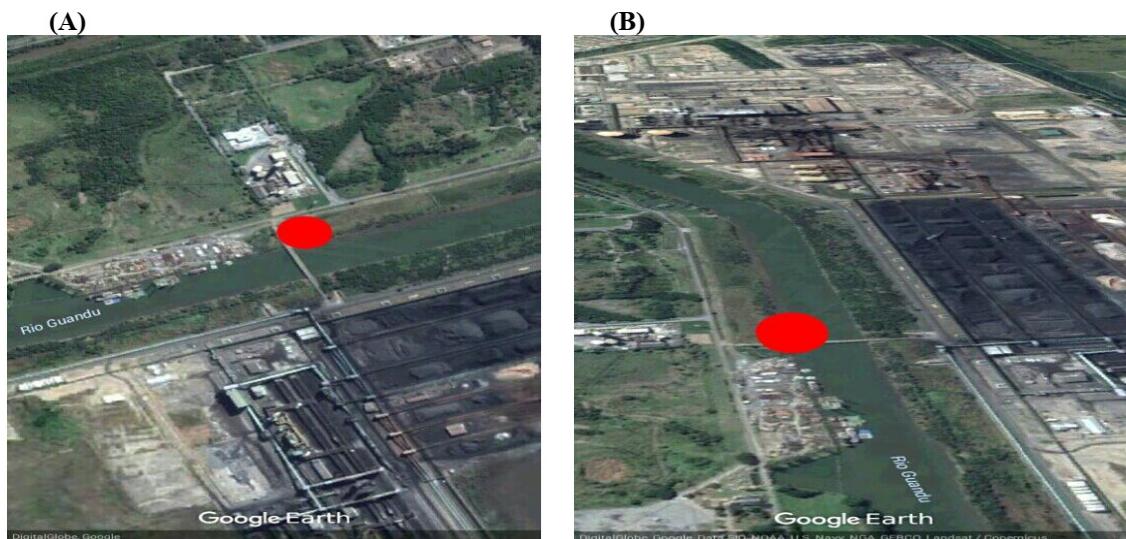


Figura 1 – Localização dos pontos de coletas de água no curso do Canal de São Francisco, com sinalização dos pontos de amostragens (A) e (B) em vermelho.

Fonte: Google Earth

A avaliação da qualidade hídrica do canal foi feita através de ensaio de toxicidade aguda, seguindo a norma da ABNT-NBR 15088, utilizando como organismo bioindicador o peixe *Danio rerio*. Para cada ensaio realizado foram utilizados quatro (4) fatores de diluições: 100% da amostra, 50%, 25%, 12,5%, mais a condição controle 100% água de diluição. Os organismos-teste utilizados tinham tamanho aproximado de 1 a 3 cm, adulto. Estes organismos foram expostos à amostra por 48 horas. Os parâmetros analisados durante os ensaios foram pH, oxigênio dissolvido e temperatura, nos tempos amostrais de 0h (início), 24h e 48h.

O teste foi considerado válido quando a sobrevivência dos organismos-teste na condição controle foi igual ou maior que 90%.

### 3 | RESULTADOS E DISCUSSÕES

A Tabela 1 apresenta a listagem das indústrias e fábricas localizadas na Zona Industrial de Santa Cruz (RJ). Esta permite verificar que na área há 17 empreendimentos com diferentes áreas de atuação e tipos de resíduos. Todas as atividades foram classificadas de acordo com o CONEMA 42 (2012).

INDÚSTRIA / FÁBRICA	ÁREA DE ATUAÇÃO	RESÍDUO	PP
1. Casa da Moeda do Brasil – CMB.	A empresa possui três unidades industriais: - Departamento de Cédulas. - Departamento de Moedas e Medalhas. - Departamento de Gráfica Geral.	Metais nobres como: o ouro, prata, outras ligas, aço inoxidável. Tintas fiduciárias, ofsete e calcográfica, laminado.	M
2. Morganite Brasil Ltda.	Isolamento térmico, acústico e também refratário.	Lã de fibra cerâmica, concretos refratários, grânulos de vermiculita, sílica de diatomáceas.	M
3. Rexam Beverage Can South America S/A.	Fabricação de latas de alumínio.	Bobinas de alumínio, verniz interno, verniz externo, tintas e produtos químicos da lavadora, e óleos lubrificantes.	B
4. Liarte Metalquímica Ltda.	Indústria química atua nos setores de construção civil, têxtil, plástico, couro, adesivo e manutenção industrial.	Resina acrílica, Acrílica estirenadas, acrílica-vinílica, resinas poliuretanicas, adesivo acrílicos.	M
5. Sicpa Brasil Indústria de Tintas e Sistemas Ltda.	Indústria de Tintas e vernizes de impressão em cédulas.	VOC (composto orgânico volátil).	B

6. Pan-Americanas A.S.A. Indústrias Química.	Indústria química.	Cloro e soda, sulfeto de sódio por via eletrolítica, resinas arilsulfonamidas para esmalte de unhas, hidróxido e carbonato de potássio, cloro líquido, soda cáustica, potassa cáustica, sulfeto de sódio, carbonato de potássio, ácido clorídrico, policloreto de alumínio e resimpol.	M
7. Fabrica Carioca de Catalisadores S.A.	Fabricação dos catalisadores de craqueamento catalítico.	Silicato de sódio, sílica em solução, soda cáustica, cloreto de terras raras, ácido sulfúrico, ácido clorídrico, ácido nítrico e ácido fosfórico, amônia anidra e diluição de amônia.	M
8. Transcor Indústria de Pigmentos e Corantes Ltda.	Pigmentos e corantes.	Concentrados a base d'água, mono pigmentados, concentrados a base de resina, alquídica longa em óleo em aguarrás, mono pigmentados. Concentrados a base de resina alquídica. Curta em óleo de Coco em Xanol, mono pigmentados. Concentrados a base de resina alquídica média em óleo de Soja em Xanol, mono pigmentados. Concentrados mono pigmentados para uso industrial, compostos com uma resina Aldeídica Cetônica.	M
9. Gerdau aços longos s/a	Fabricação de produtos em aço.	Carvão como combustível, permite alcançar altas temperaturas, necessárias à fusão do minério. Tipos de aço: Aço CarbonoLigados / Especiais: Para construção mecânica: Aços ferramenta:	A
10. Tkcsa - Thyssenkrupp Companhia Siderúrgica do Atlântico Ltda.	Fabricação de placas de aço.	Carvão, carvão metalúrgico, minério de ferro, escória granulada de alto-forno, graxas e lubrificantes, ferro gusa (fase líquida) e sucata de aço e/ou de gusa (fase sólida), sínter de minério de ferro e pelotas de minério de ferro.	A

11. Linde Gases Ltda.	Gases industriais.	Produtos químicos gasosos, amônia, monóxido de carbono, etileno, óxido de etileno, cloreto de hidrogênio, dióxido de enxofre e hexafluoreto de enxofre.	B
12. Rolls-Royce Brasil Ltda.	Fornecimento de sistemas de energia e serviços para uso em terra, mar e ar.	Derivados do petróleo.	A
13. Aciquímica Industrial Ltda.	Químicos industriais.	Sulfato de manganês; Zinco, óxido de cobre; vapor, águas residuais.	M
14. Ecolab Química Ltda.	Produtos químicos.	Acetona, etanol, ácidos, papel, cartão, embalagem.	M
15. Furnas-Centrais Elétricas S.A.	Geração de energia elétrica. Empresa estatal vinculada ao Ministério de Minas e Energia.	Gera energia elétrica a partir da queima de óleo combustível e do gás natural de petróleo.	B
16. Misel Engenharia Eireli.	Construção, montagem e manutenção industrial.	Não tem	I
17. Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial - Senai.	Cursos e aperfeiçoamento profissional.	Não tem	ND

Tabela 1 – Listagem das Indústrias/Fábricas localizadas na Zona Industrial de Santa Cruz (RJ), áreas de atuações, tipos de resíduos e classificação do potencial poluidor (PP).

PP (potencial poluidor): A (Alto); M (médio), B (baixo); I (insignificante) e ND (não determinado).

A classificação dos impactos ambientais permite correlacionar às atividades industriais e os tipos de resíduos dessas atividades com o seu potencial poluidor.

O complexo industrial contempla um total de 17 indústrias/fábricas operando, destas somente uma (01) atividade é considerada de potencial poluidor insignificante (I), e outra não determinada (ND). Estas empresas atuam na área de construção, montagem e manutenção industrial e na oferta de cursos e aperfeiçoamento profissional. Estas classificações estão de acordo com os resíduos da produção (CONEMA nº 42, 2012).

Para as demais, 04 indústrias/fábricas estão classificadas como de baixo potencial poluidor (B), 08 classificadas como médio (M) e 03 como de alto potencial poluidor (A). Conforme já mencionado, a classificação do potencial poluidor está de acordo com o grupo de atividade estabelecido na MN-050.R, porte do empreendimento e tipo de resíduo gerado na linha de produção.

As indústrias/fábricas classificadas como de baixo potencial poluidor (B) atuam na fabricação de latas de alumínio, tintas e vernizes para impressão, gases industriais e geração de energia elétrica.

As indústrias/fábricas classificadas como de médio potencial poluidor (M), representam 47% das atividades. Estas apresentam como resíduo de

suas atividades metais pesados, tintas, verniz, resinas, compostos orgânicos voláteis, cloro, soda entre outros.

As atividades que tem área de atuação na fabricação de produtos em aço e fornecimento de energia, como a Gerdau aços, Tkcsa Thyssenkrupp e a Rolls-Royce Brasil são classificadas como potencial poluidor A, representam apenas 17% das atividades da zona industrial de Santa Cruz.

A figura 2 evidencia os valores de pH determinados durante os ensaios ecotoxicológicos. De forma geral, os valores variaram de pH 6,1 a pH 7,2. Estes resultados estão de acordo com o descrito na Resolução CONAMA 430, o valor aceitável de emissão de efluentes, em relação ao pH deve ser entre 5 e 9.

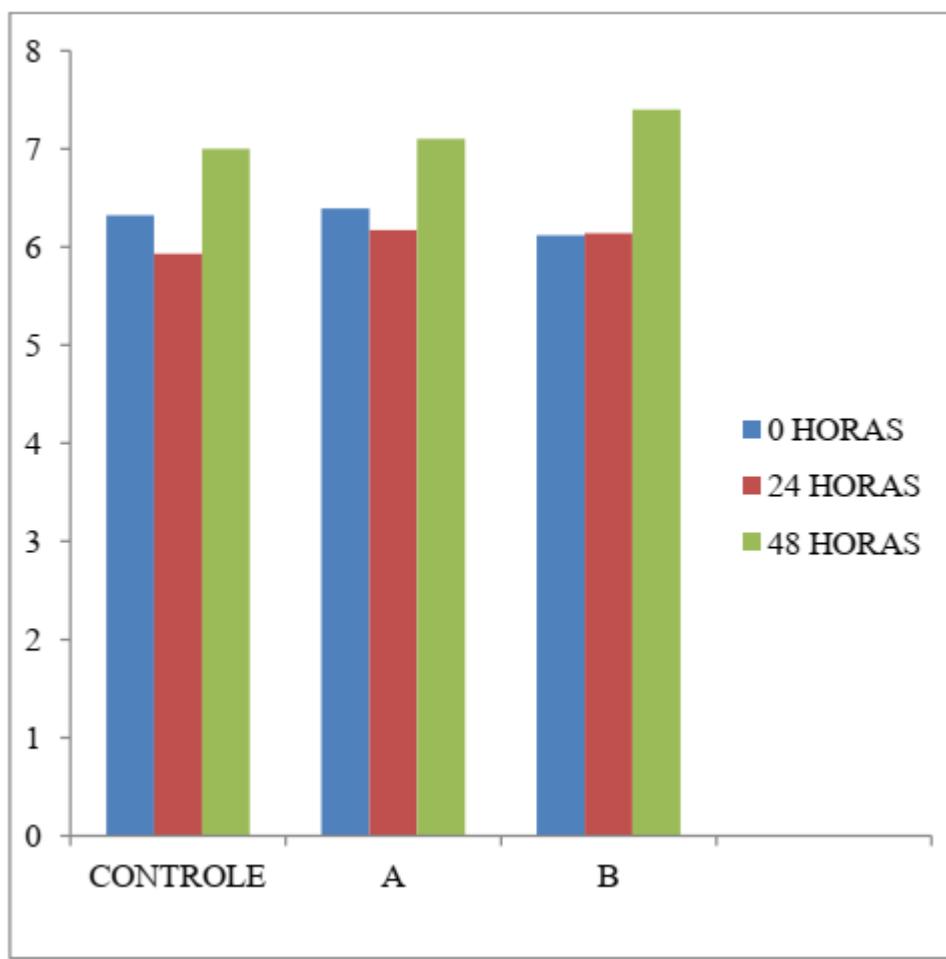


Figura 2: Valores de pH determinados durante os ensaios ecotoxicológicos nas amostras dos pontos A e B do Canal de São Francisco da Zona Industrial de Santa Cruz (RJ) realizados com o organismo-teste, *Danio rerio*.

A figura 3 apresenta as concentrações de oxigênio dissolvido (OD - mg/L). As concentrações variaram de 3mg/L a 6mg/L, tais concentrações não caracterizam um ambiente anóxico e estão dentro da faixa recomendada pela ABNT NBR 15088. Enquanto, o CONAMA Nº 357 determina que a concentração de oxigênio dissolvido não pode ser inferior a 6 mg/L, nos ensaios ecotoxicológicos, em qualquer amostra de água doce,

sendo esta uma concentração mínima para que não cause danos ao bioindicador.

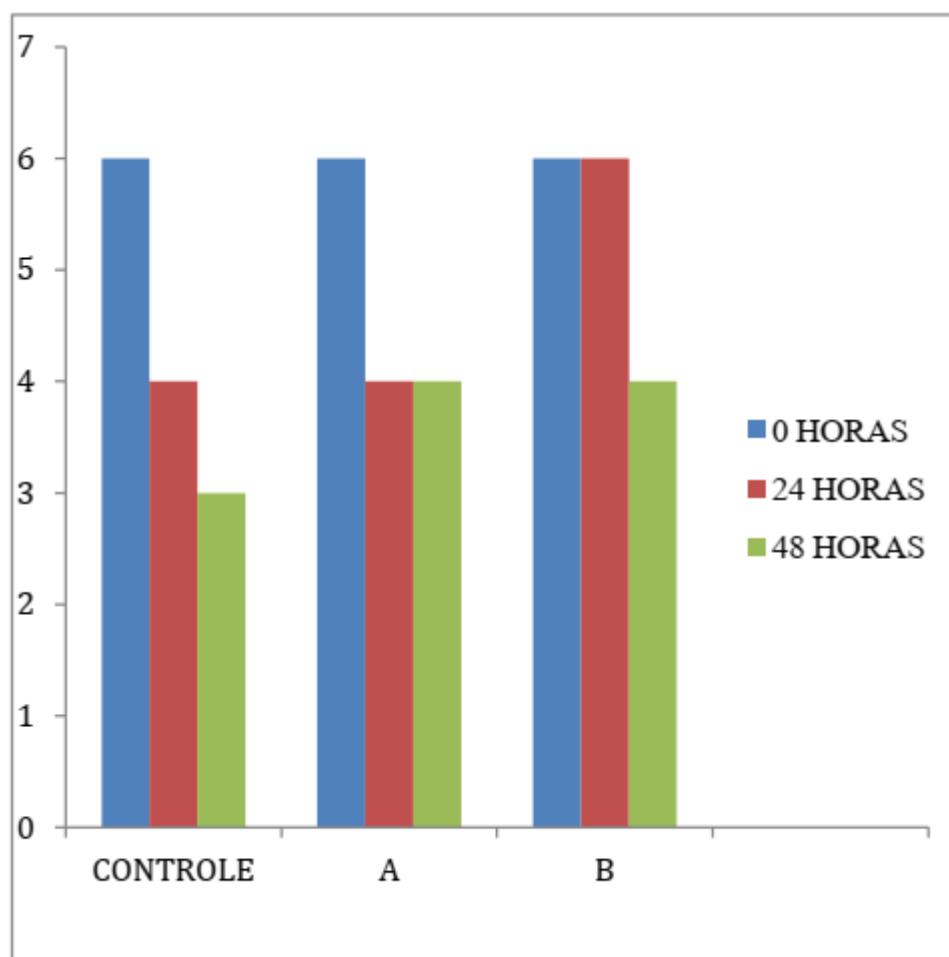


Figura 3: Concentrações de Oxigênio dissolvido (mg/L) determinadas durante os ensaios ecotoxicológicos nas amostras dos pontos A e B do Canal de São Francisco da Zona Industrial de Santa Cruz (RJ)realizados com o organismo-teste, *Danio rerio*.

Os valores de temperatura tiveram mínima de 22°C e máxima de 25,7°C (Figura 4). Estes valores também estão dentro da faixa recomendada pela ABNT NBR 15088.

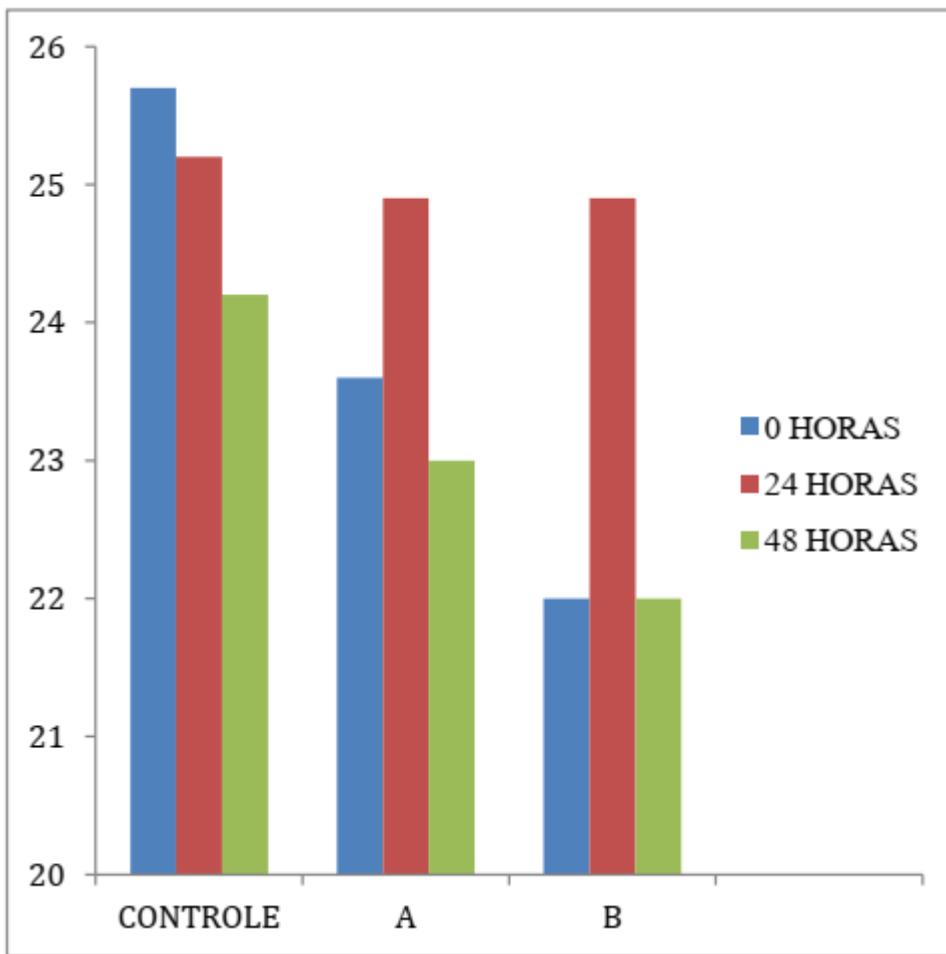


Figura 4: Valores de Temperatura (°C) determinados durante os ensaios ecotoxicológicos nas amostras dos pontos A e B do Canal de São Francisco da Zona Industrial de Santa Cruz (RJ) realizados com o organismo-teste, *Danio rerio*.

Nos ensaios ecotoxicológicos realizados com as duas amostras do Canal de São Francisco (pontos A e B) não foram verificadas letalidade ou imobilidade dos organismos-teste, *Danio rerio*, portanto, a amostra é considerada não tóxica, ou seja não promoveu danos a vida aquática.

Castro (2008) relata que verificou que a toxicidade de um efluente têxtil variou entre as diversas coletas realizadas, tanto para o efluente bruto como o tratado. Isso provavelmente se deve ao fato de o tipo de efluente gerado pela indústria depender do tipo de processo realizado, o que evidencia a dificuldade de interpretação de trabalhos e até a divergência de alguns autores com relação a um mesmo resultado.

De acordo com Lundstedt (2003), deve ocorrer um controle mais efetivo de efluentes emitidos em rios, de modo que esses efluentes não prejudiquem a biota dos rios. Confirmado, que se o efluente for tóxico pode desestabilizar o ecossistema onde ele foi lançado.

## 4 | CONCLUSÃO

A Zona Industrial de Santa Cruz é caracterizada por apresentar, predominantemente atividades consideradas de médio potencial poluidor. Entretanto, os ensaios ecotoxicológicos realizados indicam que a qualidade da água do Canal São Francisco, que recebe o efluente da Zona Industrial de Santa Cruz (RJ) não compromete a biota aquática, uma vez que não foram observados mortes dos organismos-teste. O que permite concluir que nas amostras analisadas de água desse corpo hídrico não haviam poluentes que pudessem configurar danos ao ecossistema.

Contudo, mais ensaios ecotoxicológicos devem ser realizados a fim de estabelecer um monitoramento mais ponderado. Ensaios com outros organismos-teste, como *Daphnia* também se fazem necessários para uma melhor compreensão da sensibilidade e dos efeitos de diferentes contaminantes à biota aquática.

## REFERÊNCIAS

- ADAS, M. **Geografia: Os impasses da globalização e o mundo desenvolvido.** 4.ed. São Paulo: Moderna, 2002.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT NBR 15088 (2011). **Ecotoxicologia aquática – Toxicidade aguda – Método de ensaio com peixes.**
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT NBR 9800 (1987). **Critérios para lançamento de efluentes líquidos industriais no sistema coletor público de esgoto sanitário.**
- CASTRO, A. A. S. **Avaliação ecotoxicológica de efluentes industriais utilizando *Danio rerio* Hamilton Buchanan, 1822 (Teleostei Cyprinidae).** Dissertação de Mestrado do Departamento de Oceanografia e Limnologia da Universidade Federal do Rio Grande do Norte. 2008. Disponível em:<http://www.repositorio.ufrn.br:8080/jspui/bitstream/123456789/12481/1/AnaAASC.pdf>. Acesso em 14/11/2016.
- CHEHEBE, J. R. **Análise do ciclo de vida de produtos: ferramenta gerencial da ISO 14000.** Rio de Janeiro: Qualitymark,CNI. 1997.
- CLASSIFICAÇÃO DE ATIVIDADES POLUIDORAS - **MN-050.R-5.** Disponível em: <http://www.macae.rj.gov.br/midia/conteudo/arquivos/1354950722.pdf>. acesso em 14/11/2016.
- CONSELHO ESTADUAL DO MEIO AMBIENTE DO RIO DE JANEIRO – CONEMA. **Resolução nº 30, de 04 de abril de 2011.** Disponível em: [http://www.rj.gov.br/c/document\\_library/get\\_file?uuid=141dddf3-b079-4189-bb70-5005ae94d356&groupId=132946](http://www.rj.gov.br/c/document_library/get_file?uuid=141dddf3-b079-4189-bb70-5005ae94d356&groupId=132946). Acesso em 14/11/2016.
- CONSELHO ESTADUAL DE MEIO AMBIENTE DO RIO DE JANEIRO – CONEMA. **Resolução Nº. 42 de 17 de agosto de 2012,** disponível em: [http://download.rj.gov.br/documents/10112/1052411/DLFE-53946.pdf/Res\\_CONEMA\\_42\\_12.pdf](http://download.rj.gov.br/documents/10112/1052411/DLFE-53946.pdf/Res_CONEMA_42_12.pdf) . Acesso em 14/11/2016.
- CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE – CONAMA. **Resolução Nº. 357, de 17 de março de 2005.** Disponível em: <HTTP://www.mma.gov.br/port/CONAMA/res/res05/res35705.pdf>. Acesso em 14/11/2016.
- CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE - CONAMA. **Resolução Nº. 430, de 13 de maio de 2011.** Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646>. Acesso em 14/11/2016.

INSTITUTO ESTADUAL DO AMBIENTE DO RIO DE JANEIRO - INEA. **Resolução INEA nº 32 de 15 de abril de 2011.** Disponível em: <http://www.macae.rj.gov.br/midia/conteudo/arquivos/1354963279.pdf>. Acesso em 26/10/2016.

JARDIM, G. M. **Estudos ecotoxicológicos da água do sedimento do Rio Corumbataí, SP.**

Dissertação de Mestrado da Escola superior de Agricultura Luiz de Queiroz da Universidade de São Paulo, Piracicaba. 2004.

LUNDSTEDT, R. **Utilização de testes de toxicidade em peixes TELEOSTEI PAULISTINHA (*Danio rerio*) nos efluentes do rio Sarapuí.**

Augustus, Rio de Janeiro, v.08, n.16, 2003.

MORAES, D. S. L.; JORDÃO, B. Q. **Degradação de recursos hídricos e seus efeitos sobre a saúde humana.** Revista Saúde Pública, v.36. n.3, p. 370-374. 2002.

SILVA D. C. V. R.; POMPÉO M.; PAIVA T. C. B. **A Ecotoxicologia no contexto atual no Brasil –** Pompêo,M.; MOSCHINI-CARLOS, V.; NISHIMURA, P. Y.; SILVA, S. C.; DOVAL, J. C. L. (Orgs.). Ecologia de reservatórios e interfaces, São Paulo: Instituto de Biociências da Universidade de São Paulo. 2015.

TRUHAUT, R. **Eco-Toxicology – Objectives, principles and perspectives. Ecotoxicology and Environmental Safety**, Vol.1, Nº2. 1977.

## INFLUENCE OF DIFFERENT PERCENTAGES OF ALUMINA ADDITION IN THE HIGH ENERGY BALL MILLING PROCESS OF THE AISI 52100 STEEL

**Bruna Horta Bastos Kuffner**

Universidade Federal de Itajubá – UNIFEI

Itajubá – MG

**Gilbert Silva**

Universidade Federal de Itajubá – UNIFEI

Itajubá – MG

**Carlos Alberto Rodrigues**

Universidade Federal de Itajubá – UNIFEI

Itajubá – MG

**Geovani Rodrigues**

Universidade Federal de Itajubá – UNIFEI

Itajubá – MG

de alumina, pode ser considerado vantajoso, não só para o meio ambiente, mas também para a indústria em geral. Esta pesquisa visou estudar a influência da adição de diferentes porcentagens de alumina (1, 3 e 5 %) no processo de MAE do aço AISI 52100, durante 15 horas de moagem, a fim de determinar a porcentagem ideal de adição. A caracterização microestrutural destas partículas foi realizada via microscopia eletrônica de varredura (MEV) e granulometria a laser. Os resultados obtidos indicaram que a adição de 3 % de alumina resultou em menores tamanhos de partícula do aço AISI 52100, quando comparado ao aço moído puro ou com 1 e 5 % de adição.

**PALAVRAS-CHAVE:** Moagem de alta energia, Aço AISI 52100, Alumina, Caracterização microestrutural.

**ABSTRACT:** The high energy ball milling process (HEBM) has been employed in the academic field and in industry for several purposes, since the production of alloys and composites, till the obtainment of particles with reduced granulometry. It is a route that can be used for different materials, from the most ductile to the hardest. The AISI 52100 is a steel with high carbon content, used normally in the manufacturing of bearings, being this way considered quite resistant to wear. However,

**RESUMO:** O processo de moagem de alta energia (MAE) tem sido empregado no campo acadêmico e na indústria para diversos fins, que vão desde a produção de ligas e compósitos até a obtenção de partícula com granulometria reduzida. É uma rota que pode ser utilizada para diferentes materiais, dos mais dúcteis aos mais duros. O aço AISI 52100 é um aço com alto teor de carbono, utilizado normalmente na fabricação de rolamento, sendo assim considerado bastante resistente ao desgaste. Entretanto, quando atinge o final da sua vida útil, não possui um método de reciclagem adequado. Já a alumina é um material cerâmico aplicado em diferentes áreas, devido a sua alta dureza. A confecção de um novo material a partir dos pós de rolamentos desgastados, com o uso

when it reaches the end of its useful life, it does not have an adequate recycling method. The alumina itself is a ceramic material used in different areas, due to its high hardness. The manufacturing of a novel material from the powders of worn out bearing, with the use of alumina, can be considered advantageous, not only for the environment, but also for the industry in general. This research aimed to study the influence of different percentages of alumina (1, 3 and 5 %) in the HEBM of the AISI 52100 steel, during 15 hours of milling, in order to determine the ideal percentage of addition. The microstructural characterization of these particles was performed through scanning electron microscopy (SEM) and laser granulometry. The results obtained indicated that the addition of 3 % of alumina resulted in smaller particles size of the AISI 52100 steel, when compared with the steel milled pure or with 1 and 5 % of addition.

**KEYWORDS:** High energy ball milling, AISI 52100 steel, Alumina, Microstructural characterization.

## 1 | INTRODUÇÃO

Os moinhos de bola têm sido utilizados há vários anos para diversas aplicações, que incluem a produção de ligas, processos de moagem e de homogeneização de compósitos. A moagem de alta energia (MAE) destaca-se dentre as demais, pois incide grandes velocidades de rotação e grande impacto sob o material, o que é considerado muito vantajoso em aplicações que demandam grande energia no processo (SURYANARAYANA, 2001).

Além do tradicional uso na formação de novos materiais, o processo de MAE pode ser utilizado na reciclagem daqueles que foram descartados. Através de usinagem, é possível obter cavacos (no caso de metais) que podem ser submetidos ao processo de cominuição, até que atinjam a forma de pó com partículas em escala submicrométrica e/ou nanométrica. Desta forma, é possível obter um novo produto a partir de outro que não tinha mais utilização (FULLENWIDER *et al.*, 2019; AFSHARI & GHAMBARI, 2016).

Dentre os diversos aços que existem na fabricação de rolamentos, o aço AISI 52100 é um dos mais utilizados, pois resistem a altas solicitações de desgaste. Quando estes rolamentos atingem o final da sua vida útil, as únicas possíveis destinações incluem a refusão, que é considerado um processo oneroso, ou o descarte em depósitos, considerado um processo gerador de poluição ambiental (BHADESHIA, 2012; KUFFNER *et al.*, 2018)

A alumina, por sua vez, é uma cerâmica amplamente utilizada, devido a sua alta resistência térmica e ao desgaste, proveniente da sua alta dureza. Quando inserida em processos de moagem de materiais metálicos dúcteis, pode auxiliar no processo de cominuição devido a sua ação como propagador de tensões (LACH *et al.*, 2011; TORRES & SHAEFFER, 2010).

Desta forma, associando o aço AISI 52100 a alumina no processo de MAE,

pode-se obter um novo material final com partículas de aço AISI 52100 em menor granulometria do que se fosse moído puro, assim como um compósito em pó com perfeita homogeneização entre ambos os constituintes (aço e alumina). Além disso, os rolamentos em aço AISI 52100 desgastados são reaproveitados, o que é considerado vantajoso para o meio ambiente e para a indústria, visto que os mesmos seriam estocados em depósitos sem nenhuma possível destinação.

## 2 | MATERIAIS E MÉTODOS

O aço AISI 52100 foi obtido na forma de tarugo, sendo usinado sob rotação lenta (45 rpm) para evitar o aquecimento e consequente oxidação dos cavacos. Após a usinagem, os cavacos foram submetidos ao processo de MAE em um moinho de alta energia Noah-Nuoya modelo NQM 0,2 L da UNIFEI. Os parâmetros utilizados na moagem foram: Velocidade de rotação de 400 rpm, relação massa/esfera de 1:15, tempo de moagem de 15 horas e atmosfera inerte de argônio N2, para evitar a oxidação dos cavacos. Foram realizadas 4 moagens, sendo uma com aço AISI 52100 puro (sem alumina), e outras 3 com adições de 1, 3 e 5 % de alumina na forma de pó. Para análise microestrutural das composições, foram utilizados um microscópio eletrônico de varredura Carl Zeiss EVO MA15 nos modos elétron secundário (SE) para avaliar a morfologia dos pós, no modo elétron retroespalhado (BSD) e espectroscopia por energia dispersiva (EDS) para identificar a dispersão das partículas de alumina na superfície do pó do aço AISI 52100. Para análise granulométrica dos pós, foi utilizado um granulômetro a laser Malvern Mastersizer 2000. Ambos os equipamentos pertencem a UNIFEI.

## 3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1 mostra as micrografias do aço AISI 52100 moído durante 15 horas, com ampliação de 1000x. É possível observar pela Figura 1a que o aço moído puro (sem adição de alumina) apresenta partículas muito maiores do que os aços moídos com adição de alumina (Figuras 1b, 1c e 1d). Dentre todas as composições, observa-se que aquela onde o aço foi moído com adição de 3 % de alumina (Figura 3c), as partículas apresentam maior formação de aglomerados, que decorrem da maior tendência que pós com granulometria reduzida têm de se aglomerarem umas sobre as outras para atingirem o equilíbrio (FENG *et al.*, 2017). Além do aço moído puro apresentar tamanhos maiores de partículas, o mesmo apresenta também menor porcentagem de aglomerados, o que atesta novamente a tendência de aglomeração de partículas menores. Com relação à morfologia, é possível observar que em todas as composições, as partículas apresentam morfologia irregular.

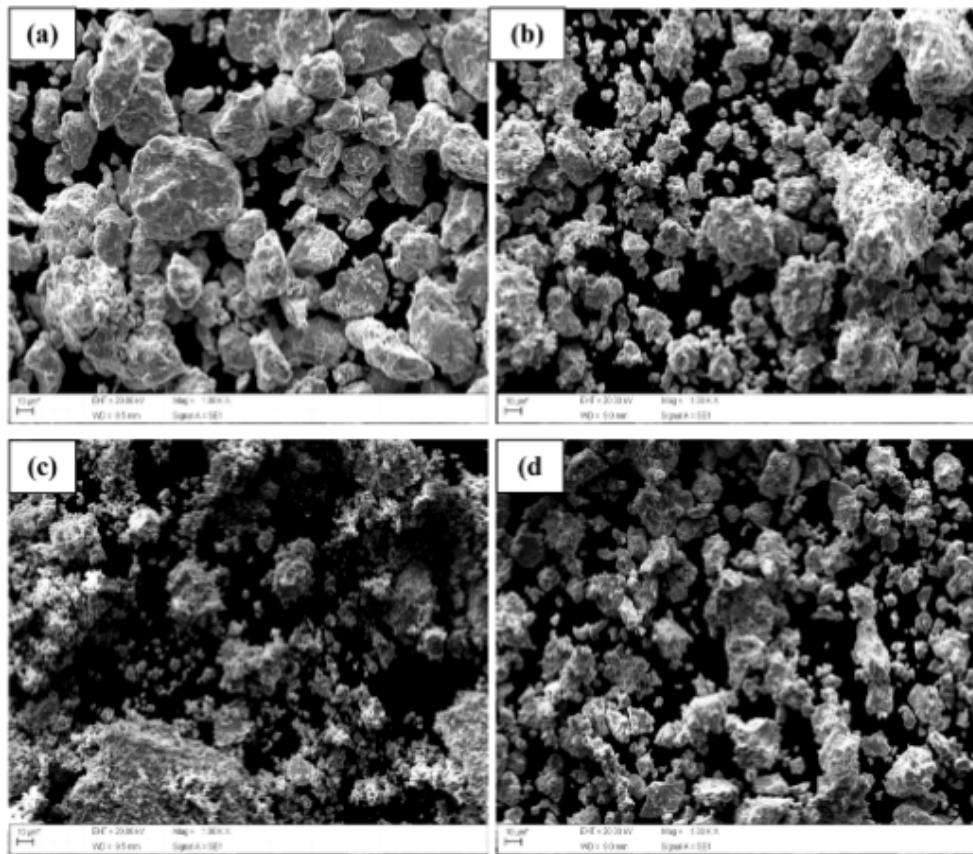


Figura 1: Micrografias do aço AISI 52100 moído durante 15 horas, com ampliação de 1000 x (a) Puro (b) 1 % de alumina (c) 3 % de alumina (d) 5 % de alumina

A distribuição das partículas de alumina sob as partículas do aço AISI 52100 podem ser vistas na Figura 2. Em análise geral (Figura 2a), observa-se que o elemento alumínio aparece na micrografia como pontos azuis e o elemento oxigênio aparece como pontos roxos, sendo ambos correspondentes aos elementos constituintes da alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Pode-se notar que ambos estão distribuídos homogeneamente ao longo das partículas do aço AISI 52100. Isto é observado de forma mais nítida através da análise individual de cada elemento (oxigênio, Figura 2b e alumínio, Figura 2c). A boa distribuição das partículas de alumina sob as partículas de aço AISI 52100 indica que o processo de MAE foi satisfatório na obtenção deste compósito em pó. Com isto, é possível atestar que a adição de alumina exerce influência positiva no processo de MAE do aço AISI 52100, pois não houve ocorrência de aglomerados nem de regiões pobres em  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

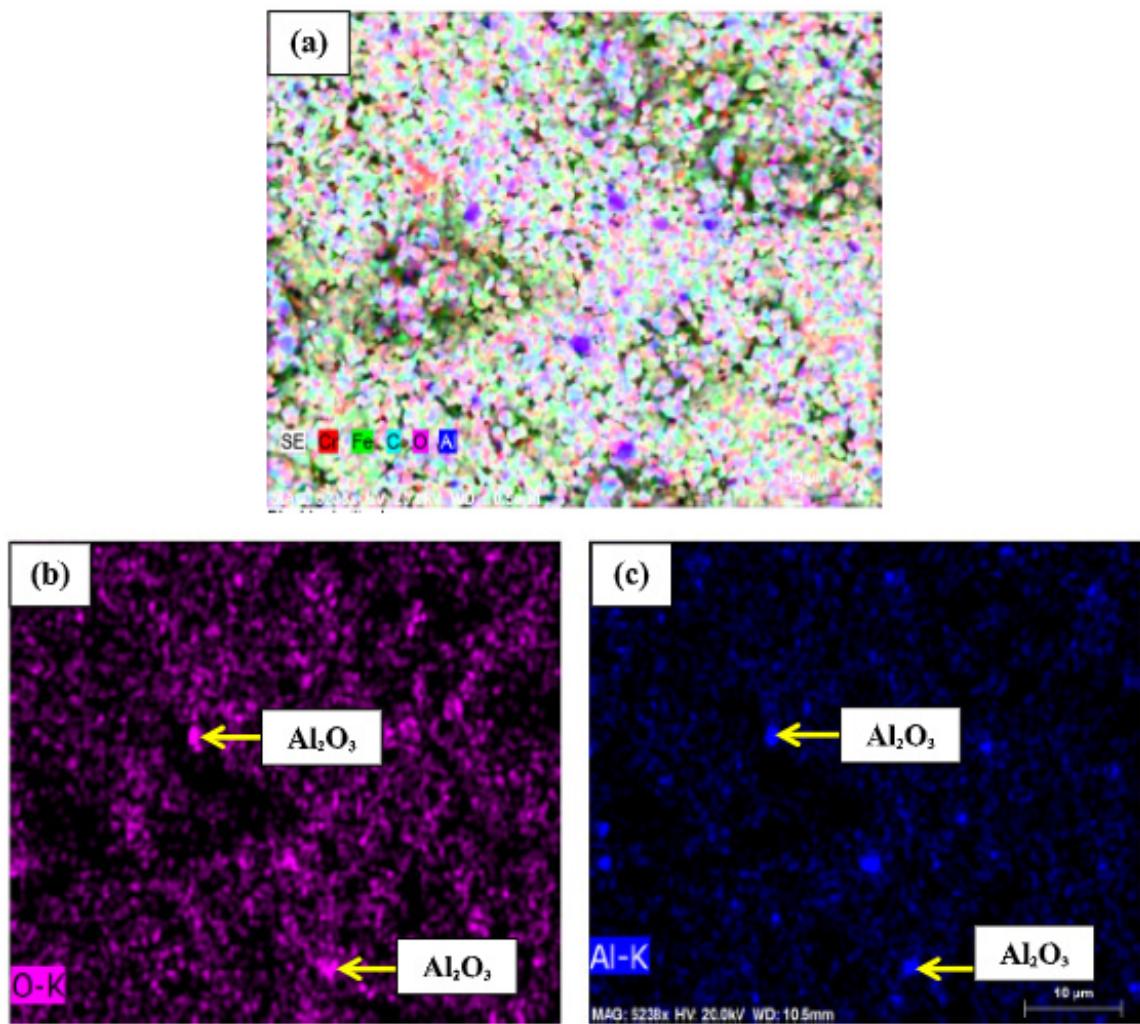


Figura 2: Análise química semiquantitativa via EDS/mapeamento do aço AISI 52100 com alumina após MAE por 15 horas (a) Análise geral (b) Elemento oxigênio (c) Elemento alumínio

A análise granulométrica do aço AISI 52100 moído por 15 horas com diferentes porcentagens de alumina pode ser visto na Figura 3. Observa-se que o aço AISI 52100 moído puro apresentou tamanho de partícula na faixa de  $46 \mu\text{m}$ . Inserindo 1 % de adição de alumina no processo de MAE, observa-se que ocorre uma pequena redução no tamanho das partículas para uma faixa de  $41 \mu\text{m}$ . Aumentando a porcentagem de adição de alumina de 1 para 3 %, nota-se uma drástica redução no tamanho das partículas, que decaem para uma faixa de  $9 \mu\text{m}$ . Aumentando novamente a porcentagem de alumina de 3 para 5 %, ocorre um acréscimo no tamanho das partículas, que retornam para uma faixa de  $41 \mu\text{m}$ . Com isto, é possível verificar que a porcentagem de adição de 3 % é considerada ideal, pois obteve tamanho final de partícula em média 78 % inferior as demais composições.

Também observa-se que as adições de 1 e 5 % auxiliaram no processo de MAE, como foi visto também na Figura 1, entretanto, de forma menos efetiva do que a adição de 3 %. A adição de alumina auxilia no processo de MAE, pois induz um sistema de moagem do tipo dúctil-frágil. Neste sistema, as partículas de alumina que possuem alta dureza penetram nos espaços interlamelares do aço AISI 52100, que são dúcteis.

Durante o processo de MAE, as esferas de moagem que estão submetidas a grandes velocidades de rotação e impacto, incidem sob as partículas de aço + alumina. Desta forma, como as partículas de alumina são duras, estas induzem tensões pontuais nas partículas de aço, o que leva as mesmas a romperem (SURRYANARAYANA, 2001).

Como o aço AISI 52100 puro não é moído sob a ação dúctil-frágil, o mesmo demora mais para reduzir o tamanho de suas partículas, pois sofre cominuição apenas pela ação do encruamento. Visto que esse processo é bem mais lento, o aço puro é o que apresenta maior tamanho de partícula, como visto das Figuras 1 e 3. Explica-se a porcentagem de 3 % de adição de alumina como a que apresentou menores tamanhos de partícula devido ao fato de existir uma proporção ideal de adição de partículas duras no sistema dúctil-frágil. Acima da proporção ideal, ocorre uma redução da eficiência de moagem. Neste caso, acima de 3 % desta adição, a MAE do aço AISI 52100 torna-se prejudicada, assim como adições abaixo de 1 % não incidem grande benefício para o sistema.

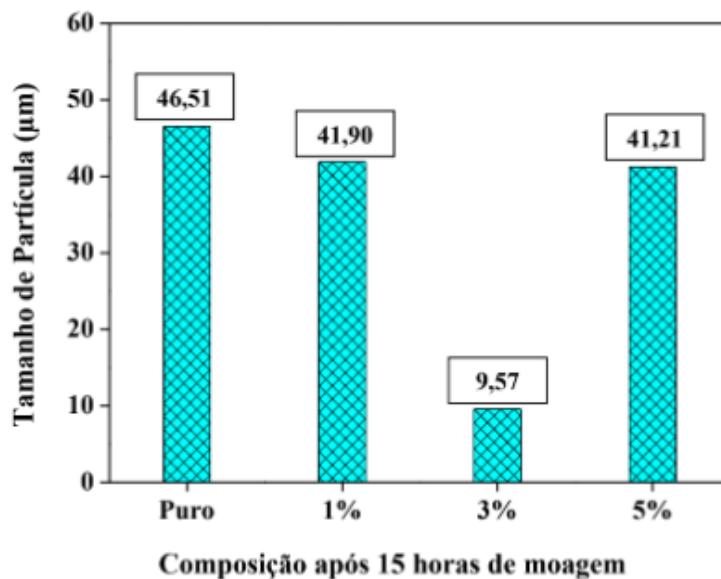


Figura 3: Gráfico de análise granulométrica do aço AISI 52100 moído por 15 horas com diferentes porcentagens de alumina

## 4 | CONCLUSÕES

Após o processo de MAE, foi observado que a adição de diferentes porcentagens de alumina melhora a eficiência de moagem, sendo que a adição de 3% mostrou-se como aquela que proporcionou melhores resultados microestruturais no processo de cominuição do aço AISI 52100.

## 5 | AGRADECIMENTOS

Os autores gostariam de agradecer a FAPEMIG por financiar esta pesquisa e a

empresa ALCOA de Poços de Caldas – MG pela doação da alumina.

## REFERÊNCIAS

- AFSHARI, E.; GHAMBARI, M. **Characterization of pre-alloyed tin bronze powder prepared by recycling machining chips using jet milling.** Materials and Design, v. 103, p.201–208, 2016.
- BHADESHIA, H.K.D.H. **Steels for bearings.** Progress in Materials Science, v. 57, p. 268–435, 2012.
- FENG, D.; FENG, Y.; YUAN, S.; ZHANG, X.; WANG, G. **Melting behavior of Ag nanoparticles and their clusters.** Applied Thermal Engineering, v. 111, p. 1457–1463, 2017.
- FULLENWIDER, B.; KIANI, P.; SCHOENUNG, J. M.; MA, K. **Two-stage ball milling of recycled machining chips to create an alternative feedstock powder for metal additive manufacturing.** Powder Technology, v. 342, p. 562–571, 2019.
- KUFFNER, B. H. B.; SILVA, G.; RODRIGUES, C. A.; RODRIGUES, G. **Study of the AISI 52100 steel reuse through the powder metallurgy route using high energy ball milling.** Materials Research, v. 21, p. 1–10, 2018.
- LACH, R.; HABERKO, K.; BUĆKO, M. M.; SZUMERA, M.; GRABOWSKI, G. **Ceramic matrix composites in the alumina/5–30 vol.% YAG system.** Journal of the European Ceramic Society, v. 31, p. 1889–1895, 2011.
- SURYANARAYANA, C. **Mechanical alloying and milling.** Progress in Materials Science, v. 46, p. 1–184, 2001.
- TORRES, C. S; SHAEFFER, L. **Efeito da moagem de alta energia na morfologia e compressibilidade do compósito WC-Ni.** Revista Matéria, v. 15, p. 88–95, 2010.

## ON THE ASSESSMENT OF DYE RETENTION IN QUARTZ-BASED CERAMIC POROUS MATERIAL BY OPTICAL FIBER SENSOR

**Marco César Prado Soares**

University of Campinas, School of Mechanical Engineering, Laboratory of Photonic Materials and Devices  
Campinas - SP, Brazil

**Murilo Ferreira Marques Santos**

University of Campinas, School of Mechanical Engineering, Laboratory of Photonic Materials and Devices  
Campinas - SP, Brazil

**Egont Alexandre Schenkel**

University of Campinas, School of Mechanical Engineering, Laboratory of Photonic Materials and Devices  
Campinas - SP, Brazil

**Beatriz Ferreira Mendes**

University of Campinas, School of Mechanical Engineering, Laboratory of Photonic Materials and Devices  
Campinas - SP, Brazil

**Gabriel Perli**

University of Campinas, Department of Chemistry  
Campinas - SP, Brazil

**Samuel Fontenelle Ferreira**

University of Campinas, School of Food Engineering  
Campinas - SP, Brazil

**Eric Fujiwara**

University of Campinas, School of Mechanical Engineering, Laboratory of Photonic Materials and Devices  
Campinas - SP, Brazil

**Carlos Kenichi Suzuki**

University of Campinas, School of Mechanical Engineering, Laboratory of Photonic Materials and Devices  
Campinas - SP, Brazil

**ABSTRACT:** The utilization of an optical fiber reflectometer on the evaluation of filtration capability by  $\text{SiO}_2$  membranes is reported. Quartz powder obtained by milling of natural quartz was pressed under 30 MPa and sintered under  $\sim 1000^\circ\text{C}$  for producing 4.35 mm thickness ceramic membranes. The SEM analysis revealed a high porosity material and the XRD measurement indicated an  $\alpha$ -quartz structure. Next, the membranes were tested on the retention of commercial food coloring (Dr. Oetker, Color Index 16185). The dye was diluted in DI water, and solutions were prepared with concentrations varying from 0 to 100% (v/v). Since the refractive index of solutions varies with the dye concentration, the samples could be analyzed by a fiber sensor, in which the reflected light at the fiber-liquid interface is related to the sample refractive index, according to the Fresnel equation. The sensor was calibrated for the dye diluted solutions, and then tested for the filtered samples. It was observed that the volumetric concentration varied from 60% to 50.3% after passing the solution through

the porous material. It is a very significant result, since it is commonly necessary to use high-tech processes in order to produce materials capable of retaining such small structures, and shows that the use of quartz is effective in reducing the concentration of a dye commonly used in food industry, being an economical and eco-friendly alternative for the treatment of industrial and domestic effluents. Moreover, the methodology of using an optical fiber sensor is also attractive for the analysis and control of chemical processes, being minimally invasive, chemically inert, and presenting practically real-time results.

**KEYWORDS:** Dye-retention; Silica; Quartz; Optical fiber sensor.

## 1 | INTRODUCTION

The utilization of an optical fiber reflectometer on the evaluation of filtration capability by  $\text{SiO}_2$  membranes is reported. Quartz powder obtained by milling of natural quartz was pressed under 30 MPa and sintered under  $\sim 1000^\circ\text{C}$  for producing 4.35 mm thickness ceramic membranes.

Since the refractive index of aqueous solutions varies with the dye concentration, the samples could be analyzed by a fiber sensor, in which the reflected light at the fiber-liquid interface is related to the sample refractive index, according to the Fresnel equation, Equation 1 (Soares *et al.*, 2018a).

$$\frac{I}{I_0} = \left[ \frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2} \right]^2 \quad (1)$$

In this Equation,  $I_0$  represents the intensity of the light used as reference,  $I$  is the intensity of the light which returns to the photodetection system,  $n_1$  is the refractive index of the fiber and  $n_2$  is the refractive index of the liquid. Due to the variation of the concentration with consequent modification of the aqueous-phase refractive index, a modulation of the intensity signal arises, allowing the assessment of concentration (Soares *et al.*, 2018b).

## 2 | MATERIALS AND METHODS

The ceramic materials were tested on the retention of commercial food coloring (Dr. Oetker, Color Index 16185, Figure 1). The dye was diluted in DI water, and solutions were prepared with concentrations varying from 100% to 0% (v/v), and evaluated with the fiber sensor. The relation  $I/I_0$  is shown in Figure 2, in percent results, for each one of the tested solutions. The measurement equipment is shown on Figure 3.

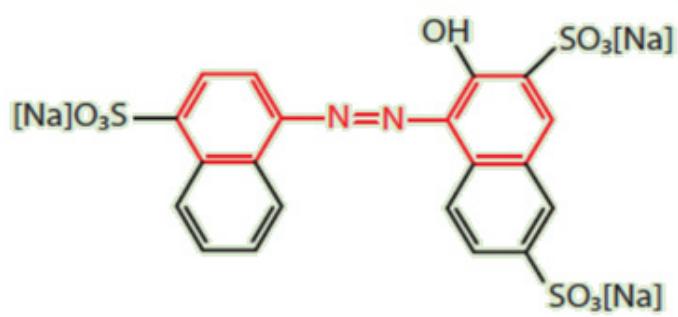


Figure 1. Molecule of food coloring used in the experiments (Bordeaux S – Color Index 16185) (BASF CATALOG, 2015).

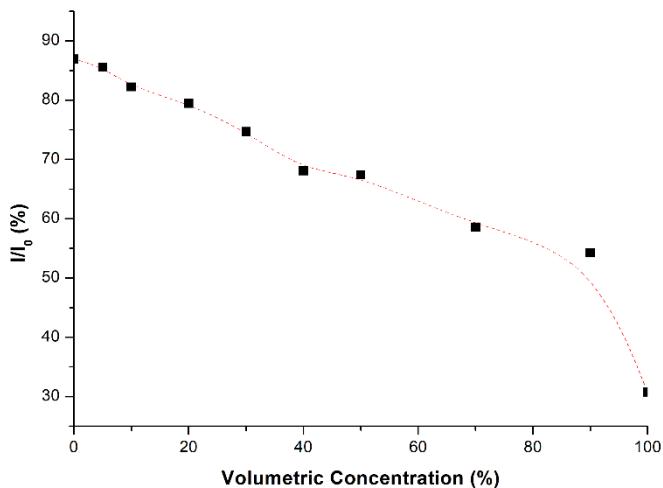


Figure 2. Sensor signal in relation to the dye concentration.

The sensor was calibrated for the dye diluted solutions, and then tested for the filtered samples. The dye concentration, before passing through the material, was 60% (v/v) in water.



Figure 3. Optical fiber reflectometer used for analyses. The sensor unit consists of a 1310 nm laser launched through a single-mode waveguide. The signal that returns is directed by a coupler to a photodetector and is then processed and analyzed by computer routines.

### 3 | RESULTS

The volumetric concentration of dye in water varied from 60% to 50.3% after passing the solution through the porous material. The results are shown in Table 1. Figure 4 shows sample 2, the one which showed the best result in retaining the dye, before, immediately after, and a long time after the exposure to the dye.

Sample	Sintering temperature (°C)	Sintering time (min)	Mass (g)	Average intensity after passing through the ceramic (%)	Volumetric concentration of dye after filtration (%)
1	850	60	1.0	82.38	50.55
2	850	120	3.7	82.48	50.25
3	950	60	0.9	81.78	52.54
4	950	120	3.6	82.06	51.58

Table 1. Process parameters used for the obtention of each ceramic material and dye concentration results after passing through it (initial concentration of 60% in water).

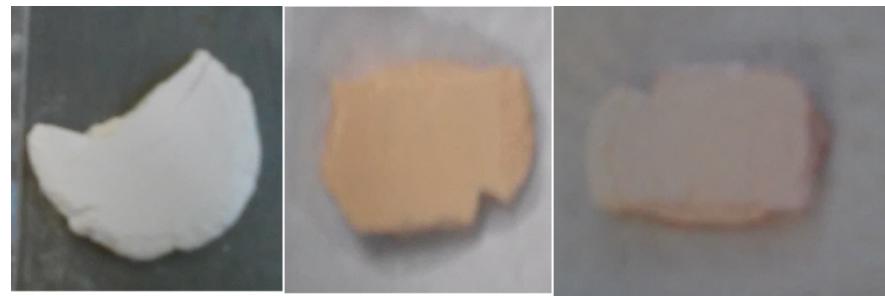


Figure 4. Sample 2 (left) before; (center) immediately after passing the solution through it; (right) and a long time after the tests.

The materials were finally characterized by scanning electron microscopy (SEM) and X-Ray diffraction (XRD). The SEM analysis revealed a high porosity material and the XRD measurement indicated the  $\alpha$ -quartz structure. Figure 5 shows the SEM image and Figure 6 shows the XRD pattern.

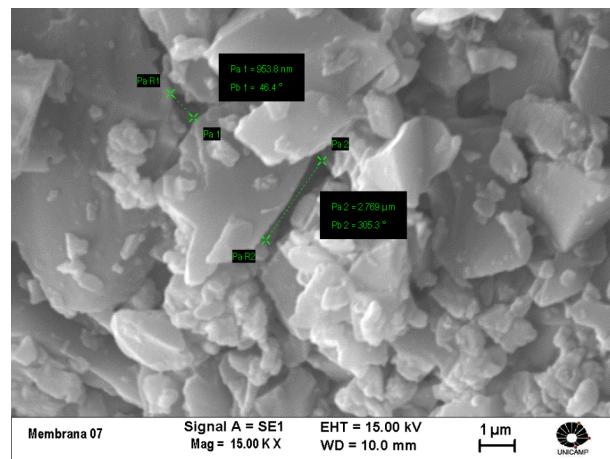


Figure 5. SEM image of sample 2, the one which showed the best result.

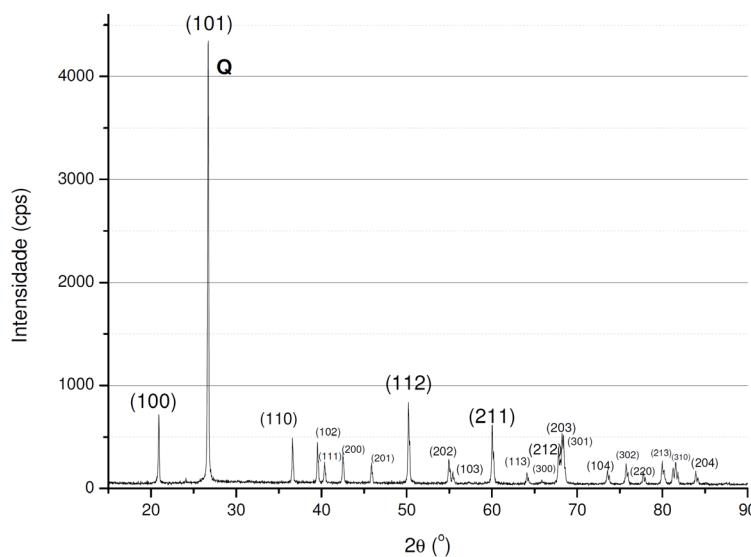


Figure 6. XRD pattern of sample 2, indicating the  $\alpha$ -quartz characteristic pattern.

## 4 | CONCLUSIONS

It was observed that the volumetric concentration varied from 60% to 50.3% after passing the solution through the porous material. It is a very significant result, since it is commonly necessary to use high-tech processes in order to produce materials capable of retaining such small structures (Chen *et al.* 2011).

The results show that the use of quartz is effective in reducing the concentration of a dye commonly used in food industry (Silva *et al.* 2008), being an economical and eco-friendly alternative for the treatment of industrial and domestic effluents (Pinheiro *et al.* 2004).

Moreover, the methodology of using an optical fiber sensor is also attractive for the analysis and control of chemical processes, being minimally invasive, chemically inert, and presenting practically real-time results.

More tests are needed in order to evaluate the contribution of adsorption. The quantification of the adsorption using methylene blue dye – ethanol – water solution has already been performed for the case of amorphous nanostructured silica (Soares *et al.* 2018b).

## 5 | ACKNOWLEDGMENTS

This work was supported in part by São Paulo Research Foundation (FAPESP) under grants 2015/02185-3 and 2017/20445-8, CNPq and CAPES.

The paper was firstly presented on **XV Brazilian Materials Research Society Meeting 2016 (Sep25 – Sep 29, 2016, Campinas, SP, Brazil)** and published on XV Brazil MRS Meeting 2016 Proceedings as Abstract (abstract identifier: AZRA, proceedings book pages: 1899-1900).

## REFERENCES

- BASF CATALOG. Dyes and Polymers.** Available in: [http://www.agro.bASF.com.br/agr/ms/apbrazil/pt\\_BR/content/APBrazil/solutions/Corantes\\_e\\_polimeros/index](http://www.agro.bASF.com.br/agr/ms/apbrazil/pt_BR/content/APBrazil/solutions/Corantes_e_polimeros/index). Acess in: 6 de setembro de 2015.
- CHEN, P.; LIANG, H.-W.; LV, X.-H.; ZHU, H.-Z.; YAO, H.-B.; YU, S.-H. Carbonaceous Nanofiber Membrane Functionalized by beta-Cyclodextrins for Molecular Filtration. **ACS Nano**, v.5, n.7, p.5928-5935, 2011.
- PINHEIRO, H. M.; TOURAUD, E.; THOMAS O. Aromatic amines from azo dye reduction: status review with emphasis on direct UV spectrophotometric detection in textile industry wastewaters. **Dyes and Pigments**, v.61, n.2, p. 121-139, 2004. **DOI:** 10.1016/j.dyepig.2003.10.009.
- SILVA, C. P.; MARMITT, S.; HAETINGER, C.; STÜLP, S. Avaliação da degradação do corante vermelho Bordeaux através de processo fotoquímico. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v.13, n.1, 2008. **DOI:** 10.1590/S1413-41522008000100010.
- SOARES, M. C. P.<sup>a</sup>; FUJIWARA, E.; GOMES, M. K.; MENDES, B. F.; LA TORRE, L. G.; SUZUKI, C. K. Application of Optical Fiber Sensor on Fermentation Monitoring. In: **26th International Conference on Optical Fiber Sensors, OSA Technical Digest (Optical Society of America, 2018)**, paper ThE39; 2018, Sep 24-Sep 28; Lausanne, Switzerland. **DOI:** 10.1364/OFS.2018.ThE39.
- SOARES, M. C. P.<sup>b</sup>; MENDES, B. F.; GOMES, M. K.; BATAGLIOLI, R. A.; SCHENKEL, E. A.; VIT, F. F.; LA TORRE, L. G.; FUJIWARA, E.; SUZUKI, C. K. Optical Fiber Sensor as an Alternative for Colorimetric Image Processing for the Assessment of Dye Concentration. **IEEE Proceedings: SBFoton International Optics and Photonics Conference 2018 (SBFoton IOPC 018)**; 2018, Oct 8-Oct 10; Campinas, SP, Brazil.

## APLICAÇÃO DE ÓXIDOS CONDUTORES TRANSPARENTES PARA DETECÇÃO DE PRODUTOS ENZIMÁTICOS MICROBIANOS

**Cleber Alexandre de Amorim**

Universidade Estadual Paulista, Faculdade de  
Ciências e Engenharia  
Tupã – São Paulo

**Kate Cristina Blanco**

Universidade de São Paulo, Instituto de Física de  
São Carlos  
São Carlos – São Paulo

da detecção desses biocompostos frente a biosensores usuais, como os funcionalizados com biomoléculas específicas, e a possibilidade de optimização desse sensoriamento utilizando óxidos condutores transparentes.

**PALAVRAS-CHAVE:** Enzima; Ciclodextrina;  
Óxidos Condutores Transparentes

**ABSTRACT:** Enzymes are proteins which exhibit highly specific properties and it is catalyze reactions forming products from substrates. The enzymes are of cellular origin or chemically synthesized. Microbial enzymes have been a technology form used to generate a sustainable economy and environmentally friendly. However, the microbial product generation are formed a number of metabolites that require more efficient methods for monitoring of qualification and/or quantification of products. The methods currently used for this are based on colorimetric techniques that have several limitations. In this context we will highlight the enzyme cyclodextrin glycosyltransferase which produces a substance highly usual in industrial, mainly food and drug. Thus, in this context we will present a text that demonstrates the progress of the detection of these biocomposites to the usual biosensors, such as those functionalized with specific biomolecules, and the possibility of optimization of this sensing using transparent conductive oxides.

**RESUMO:** As enzimas são proteínas que apresentam propriedades altamente específicas e catalisam reações formando produtos a partir de substratos. As enzimas são de origem celular ou sintetizadas quimicamente. As enzimas microbianas tem sido uma forma de tecnologia utilizada para gerar uma economia sustentável e favorável ao ambiente. Entretanto, em um sistema de geração de produtos microbianos diversos metabólitos são formados requerendo assim métodos mais eficientes de monitoramento de qualificação e/ou quantificação desses produtos. Os métodos utilizados atualmente para isso são baseados em técnicas colorimétricas que apresentam diversas limitações. Neste contexto iremos salientar a enzima ciclodextrina glicosiltransferase que produz uma substância (ciclodextrina) de propriedade altamente usual nas industriais, principalmente de fármacos e alimentos. Assim, neste contexto iremos apresentar um texto que demonstra o progresso

## 1 | INTRODUÇÃO

O primeiro sensor enzimático foi relatado por Updike e Hicks em 1967 (UPDIKE; HICKS, 1967). Estes biosensores foram feitos por métodos de imobilização de enzimas em superfícies (WALT; AGAYN, 1994). A detecção da biomolécula ocorre pela adsorção de por ligações químicas como van der Waals, iônica ou covalentes (TOUBANAKI et al., 2009). Normalmente as enzimas imobilizadas utilizadas em sistemas de biosensores são oxidorredutases, peroxidases ou aminooxidases (SMUTOK et al., 2005). Para isso, a enzima é imobilizada em materiais específicos que reconhecem biomoléculas de interesse de características específicas para a ligação com a enzima e a partir disso emitindo sinais químicos ou físicos (WALT; AGAYN, 1994). Esses sistemas estão sendo cada vez mais aplicados em:

Indústria de alimentos: no monitoramento do envelhecimento de cervejas (MINUSSI; PASTORE; DURÁN, 2002); detecção de patógenos como bactérias degradantes (IVNITSKI et al., 1999); na detecção de pesticidas e aditivos alimentares em fora do parâmetro de especificação (VAMVAKAKI; CHANIOTAKIS, 2007);

- i) Em processos de fermentação (MEHROTRA, 2016): controlando a qualidade do processo, monitorando a presença de metabólitos microbianos, biomassa, enzimas, ou subprodutos do processo (MEHROTRA, 2016);
- ii) No campo médico: diagnóstico de doenças crônicas como diabetes mellitus(SALEK-MAGHSOUDI et al., 2018); detecção de doenças infecciosas causadas por vírus e bactérias (RADKE; ALOCILJA, 2005); detecção de múltiplos marcadores de câncer(BOHUNICKY; MOUSA, 2011); diagnóstico precoce de doenças a partir da detecção de biomarcadores; monitoramento de doença e resposta ao tratamento (MACH; WONG; LIAO, 2011);
- iii) Em pesquisas referentes a biologia celular: permite a regulação das enzimas em nível celular; investigação da expressão gênica (ROGERS et al., 2015), localização de proteínas (STREHLITZ; NIKOLAUS; STOLTENBURG, 2008); sinais de transcrição celular e apoptose (CHAN et al., 2007).

A sustentabilidade ambiental de materiais sintetizados quimicamente traz a necessidade do desenvolvimento de produtos a partir de células microbianas. Assim, a engenharia metabólica tem sido vista como uma tecnologia com capacidade de gerar uma bioeconomia sustentável. A alta capacidade de geração de diversidade de produtos microbianos também requer métodos eficientes de monitoramento e quantificação de seus produtos. Os métodos utilizados para esse objetivo são baseados em espectroscopia, porém eles apresentam uma detecção limitada. Para contornar este obstáculo, este capítulo descreverá sobre a possibilidade do uso de biosensores

no monitoramento in vivo do metabolismo microbiano por meio da análise de seus produtos.

Os óxidos condutores transparentes como  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{ZnO}$  e  $\text{In}_2\text{O}_3$  são materiais que apresentam um propriedade como transparência na região visível e condutividade elétrica, e é esta propriedade que faz que esses materiais sejam utilizados como biosensores (CID; SPADA; SARTORELLI, 2013). Com a funcionalização desses biosensores pode-se detectar sinais elétricos a partir da ligação com biomoléculas enzimáticas em processos de fermentação a partir do crescimento bacteriano Figura 1.

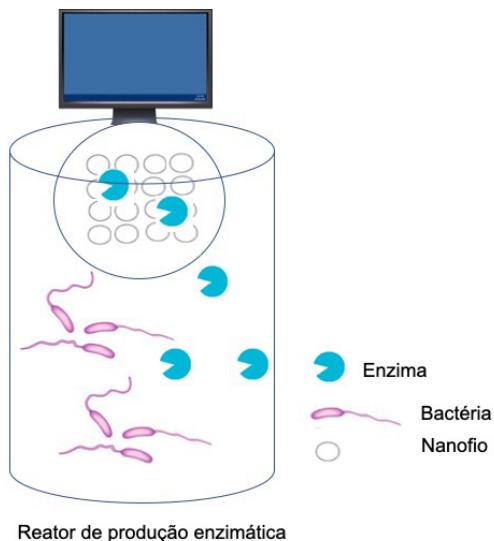


Figura 1 – Biosensores de nanofios na detecção de enzimas microbianas durante processos de fermentação.

## 2 | ENZIMAS MICROBIANAS

Processos mediados por enzimas tem se destacado devido ao tempo de processo de produção desses produtos industriais ser reduzido, realizar degradação de substratos de baixa energia (VAN DEN BRINK; DE VRIES, 2011), apresentar características não-tóxicas e favoráveis do ambiente (MINTEER; LIAW; COONEY, 2007). Esses fatores associados motivam o uso de enzimas microbianas em aplicações industriais devido a demanda de bens de consumo, a necessidade de redução de custos de processos, ao esgotamento dos recursos naturais e a segurança ambiental (KIRK; BORCHERT; FUGLSANG, 2002). O mercado mundial de enzimas industriais apresenta um crescimento de 7% ao ano desde 2014 com valor estimada de US \$ 4,2 bilhões Figura 2.

As enzimas são proteínas que atuam como catalisadores em quase todas as reações químicas necessárias para suportar todas as reações bioquímicas existentes que sustentam um sistema vital (SEGEL, 2013). As enzimas são altamente específicas e atuam diminuindo gastos de energia de ativação em reações para a formação e degradação de substâncias. As enzimas exigem condições de temperatura e pH ideais para realizar reações de bioquímicas de transformação de substratos (JURADO et al.,

2004).

Microrganismos incluindo principalmente bactérias e fungos são fontes favoráveis para a produção de enzimas industriais devido à fácil disponibilidade e rápida taxa de crescimento microbiano (KARIGAR; RAO, 2011). A produção dessas enzimas é importante em setores industriais devido ao seu alto e superior desempenho catalítico de diferentes fontes microbianas (ABRAHAM; CHAIN, 1940). A aplicação de microrganismos em diferentes bioprocessos é usada para fornecer uma variedade de produtos nas indústrias aplicadas (RENGE; KHEDKAR; NANDURKAR, 2012).

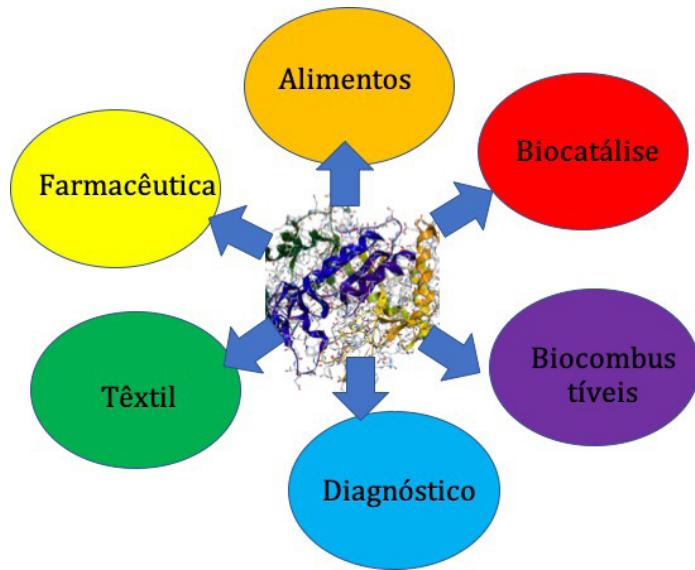


Figura 2 – Aplicação de enzimas em diversos ramos industriais

## 2.1 Ciclodextrina glicosiltransferase

A Ciclodextrina glicosiltransferase (CGTase) é uma enzima capaz de converter amido em ciclodextrinas (CDs) e além de outros derivados. A CGTase optimiza a ciclização de amido ou derivados ou seja, converte  $\alpha$ -1,4-glucanos em CDs, por uma reação chamada de transglicosilação intramolecular, na qual ocorre o acoplamento com a abertura de anéis de CDs e a disproporcionalização por meio da reação de transglicosilação intermolecular, levando assim a formação de produtos cíclicos a partir do amido, as chamadas CDs (BLANCO et al., 2014). Essa reação resulta em uma mistura no rendimento dos oligosacarídeos cíclicos formados referente ao número de unidades de glicose que compõe a CD. As CGTases são classificadas como  $\alpha$ - $\beta$ - e  $\gamma$ -CGTases dependendo do número de unidades de glicose que forma CD. Os domínios de ligação da enzima vem sendo sido relacionadas a ligação da enzima ao amido e na sua orientação das amilases para o sítio ativo. As CGTases apresenta quatro domínios bem conhecidos: (A) catalítico; (B) é uma região inserida após o domínio A; (C e E) ligação com grânulos de amido (PENNINGA et al., 1996).

### 2.1.1 Ciclodextrinas

As CDs são moléculas cíclicas descobertas em 1891 e estudadas desde início

do século XX. Entretanto, somente se tornaram um tema de interesse científico na década de 80. As CDs são oligossacarídeos cíclicos ligados por ligações 1-4, podendo ser formado por 6, 7, ou 8 unidades de glicose, sendo chamadas de  $\alpha$ -,  $\beta$ - e  $\gamma$ -CD. Entretanto, existem CDs descritas com até 13 unidades de glicose. Essas unidades de glicose estão ciclicamente arranjadas devido à falta de rotação livre em nível das ligações. Gerando assim uma estrutura em forma de cone truncado com uma cavidade revestida com prótons e pares de átomos de oxigênio glicosídicos proporcionando uma cavidade de caráter hidrofóbico apolar, características que vão proporcionar diversas aplicações dessas moléculas. Essas características impedem a formação de ligação de hidrogênio com moléculas de água, resultando em baixa solubilidade e externamente apresenta caráter hidrofílico (HARADA, 2001).

Assim, em solução aquosa, as moléculas de água no interior da cavidade de CD podem ser facilmente substituídas por moléculas apolares, as chamadas moléculas hospedes. Estas propriedades vão permitir a formação de complexos de inclusão com uma grande variedade de moléculas hidrofóbicas.

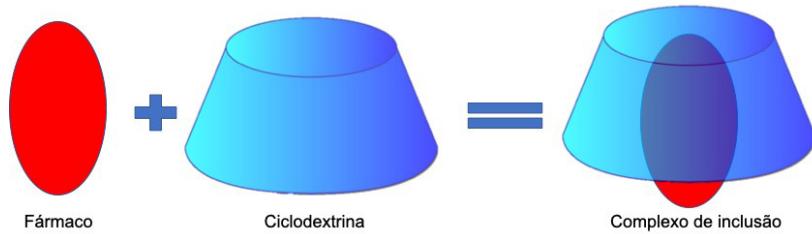


Figura 3 – Formação do complexo de inclusão de ciclodextrina com fármacos.

As CDs podem absorver moléculas de tamanho variados, ou mesmo partes da moléculas, formando assim esses complexos de inclusão para diversas aplicações como (LOFTSSON; DUCH<sup>^</sup>, 2007):

- i) *Solubilidade de moléculas* (BREWSTER; LOFTSSON, 2007)(LOFTSSON; HREINSDÓTTIR; MÁSSON, 2005)i.e. one drug molecule forms a complex with one cyclodextrin molecule, and the most common method for stoichiometric determination during formulation studies is the phase-solubility method. However, in recent years it has become increasingly clear that solubilizing effects of cyclodextrins are frequently due to the formation of multiple inclusion and non-inclusion complexes. The aqueous solubility of 38 different drugs was determined in pure aqueous solution, aqueous buffer solutions and aqueous cyclodextrin solutions, and the apparent stability constant (K1:1 as CDs aumentam a solubilidade de fármacos insolúveis;
- ii) *Biodisponibilidade de moléculas* (SHULMAN et al., 2011): evitam a cristalização de ingredientes ativos por meio da complexação de fármacos;
- iii) *Estabilidade de moléculas* (CONNORS, 1997): melhoria da estabilidade química, física de fármacos;
- iv) *Prevenção de incompatibilidade* (UEKAMA; HIRAYAMA; IRIE, 1998): separa fisicamente componentes incompatíveis quando complexados a fim de

prevenir a interação medicamentosa;

v) *Odor e sabor* (CIOBANU; LANDY; FOURMENTIN, 2013): odor desagradável e sabor amargo de alimentos e fármacos podem ser mascarados.

## 2.2 Atividade enzimática

A propriedade mais importante relacionada as enzimas é sua atividade catalítica que é a capacidade de realizar reações de transformação de substratos em produtos. Os ensaios para medir essa ação enzimática é chamada de atividade enzimática e pode ser medida pela taxa na qual um substrato é consumido ou a taxa na qual um produto se forma ao longo do tempo (REYMOND; FLUXÀ; MAILLARD, 2009).

Existem diversos métodos para se medir as concentrações tanto de substratos consumidos quanto de produtos formados durante uma reação enzimática. Nos ensaios realizados por medidas em espectrofotométricos é medida a mudança da quantidade de luz que a solução de ensaio absorve frente a substância em questão Figura 4. Os ensaios por métodos fluorométricos utilizam analisam a diferença na fluorescência do substrato e do produto para realizar-se as medidas de atividade enzimática. Em ensaios radiométricos é medido a incorporação de radioatividade em um substrato ou sua liberação dos substratos. Já os ensaios cromatográficos medem a formação de produto pela separação da mistura de reação em seus componentes por cromatografia.

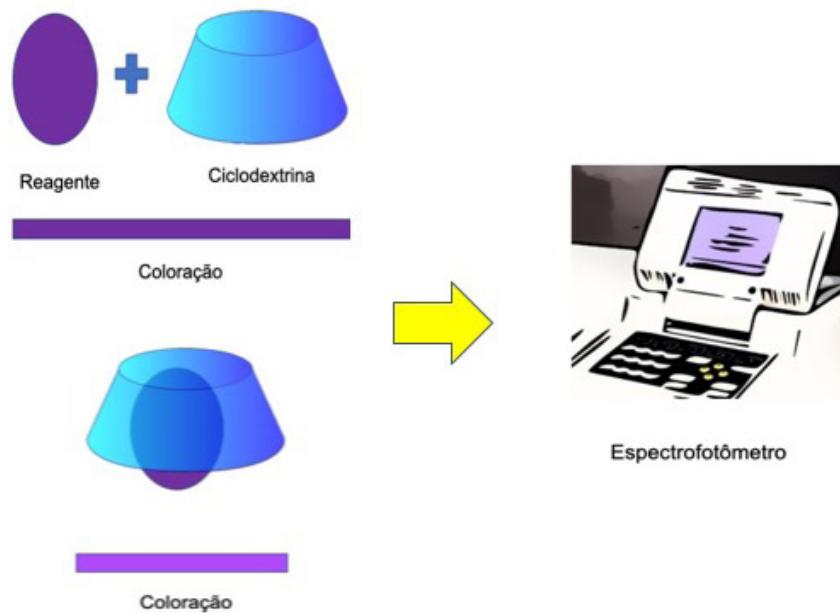


Figura 4 – Método colorimétrico de detecção (espectrofotômetro) de atividade enzimática a partir da formação do complexo de inclusão do produto enzimático, a CD.

## 3 I MONITORAMENTO DE BIOPROCESSOS

Um bioprocesso se caracteriza por reações ou vias biológicas mediadas por células vivas como de microrganismos, animais ou humanas ou até mesmo enzimas

biológicas sobre condições controladas para biotransformação de matérias primas em produtos. Um bioprocessos pode compreender um conjunto de sistemas que incluem desde o tratamento da matéria prima; processos de produção biotecnológicos; e processos de separação e purificação de produtos.

O desenvolvimento de bioprocessos é responsável por grande parte dos custos do desenvolvimento de um medicamento no mercado criando assim estímulos para a optimização do monitoramento de desenvolvimento desses produtos. Os estágios iniciais de desenvolvimento de processo biotecnológicos são para otimizar medidas balanceamento de formação de produtos e consumo de substratos considerando diversos parâmetros. Durante estes processos biotecnológicos apenas parâmetros críticos normalmente são controlados por meio de medidas que garantem a qualidade e o rendimento do processo. Entretanto, a falta de sensores e ferramentas adequados para esse monitoramento tem sido observada durante a produção de produtos biotecnológicos.

Embora a pesquisa para a detecção e monitoramento de bioprocessos mediados por células microbianas seja crescente devida a ampla diversidade de metabólitos que podem ser produzidos a partir dos microrganismos, apenas uma pequena fração de novos sensores é adequada para uso em bioprocessos. Os bioprocessos são ambientes extremamente degradantes para biosensores, já que uma cultura microbiana em crescimento exponencial pode degradar esses sensores, principalmente se forem imobilizados com enzimas que muitas vezes são sensíveis a ambientes de pH e temperatura extremos e, assim, invalidar seus resultados de controle da produção de bioproductos. Além disso, o meio de cultura de produção apresenta substâncias que interferem nas leituras do sensor. Assim, os biosensores utilizados muitas vezes são contaminados durante esse bioprocessso e assim impossíveis de continuar o monitoramento ideal, havendo problemas periódicos com a calibração destes sensores.

## 4 | BIOSENSORES

Um biosensor pode ser composto de em uma região de bioreconhecimento com um componente de biotransdução em um sistema eletrônico com amplificador de sinal e um monitor. O bioreceptor é projetado para interagir com um analito específico de interesse para produzir um efeito a ser medido por um transdutor. A capacidade de ligação específica e a atividade catalítica das enzimas as fazem biorreceptores muito utilizados. O reconhecimento do analito desejado pelas enzimas ocorre por meio de vários mecanismos possíveis:

- i) A enzima converte o substrato (Figura 5 – etapa 1) em um produto detectável por um sensor (Figura 5 – etapa 2);
- ii) A detecção da inibição ou ativação enzimática por um substrato;
- iii) Modificação das propriedades da enzima após interação com o substrato.

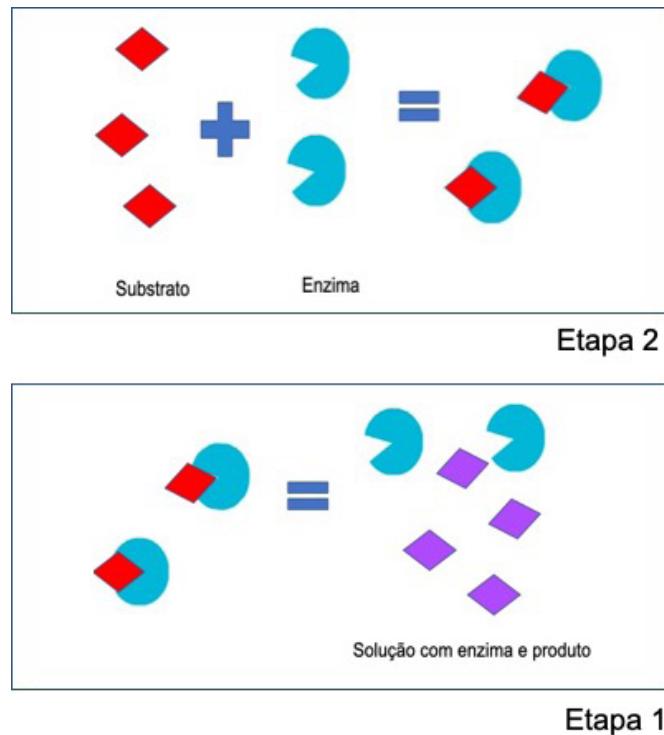


Figura 5 – Ação enzimática (etapa 1 e etapa 2)

As principais razões para o uso comum de enzimas em biosensores são devido a sua capacidade de catalisar diversas reações e ao potencial para detectar um grupo de substâncias. Entretanto, a atividade catalítica de enzimas também permite limites de detecção mais baixos em comparação com as técnicas de ligação comuns.

## 5 | NANOPARTICULAS UTILIZADAS EM SENSORES

Nanopartículas apresentam entre 1 e 100 nanometros e são classificadas de acordo com seu tamanho, superfície, forma e material. Os materiais mais utilizados para a fabricação de nanopartículas são metais, carbono, polímeros, lipossomos. Os formatos mais utilizados são cubos, estrelas, esferas e fios Figura 6.

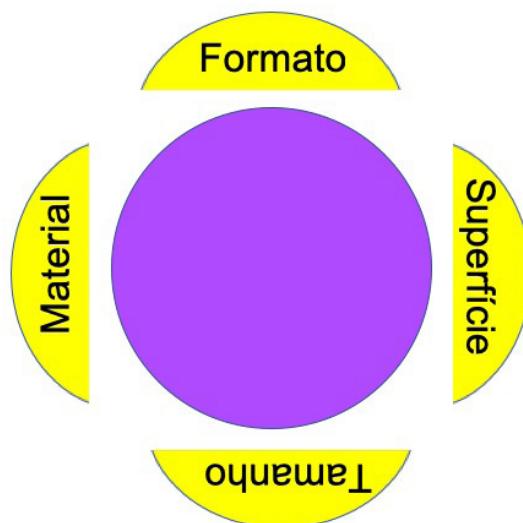


Figura 6 – Propriedades das nanopartículas (material, formato, tamanho, superfície).

Devido a essas características apresentam propriedades distintas como diferenciada sensibilidade. Assim, os biossensores de nanopartículas têm o potencial de otimizar ou substituir as técnicas analíticas utilizadas.

Algumas propriedades físicas de diversos nanomateriais são ideais para serem utilizados como biossensores. As nanopartículas fluorescentes por exemplo podem produzir sinais intensos à luz, e então apresentar ligação resposta à presença de uma substância alvo que produz uma detecção extremamente sensível em solução. Além disso, a capacidade de aplicações para nanopartículas como de ouro, prata, materiais magnéticos e semicondutores apresentam propriedades ópticas e eletroquímicas que permitem emissão de sinais a partir da detecção de biomoléculas. A capacidade única dos nanossensores de melhorar a análise de diversos fluidos bioquímicos é discutida principalmente em diagnóstico molecular.

A aplicação mais comum da nanotecnologia de sensores é para o diagnóstico de diabetes pela detecção eletroquímica enzimática a partir de padrões de glicose (CASH; CLARK, 2011). A incorporação de nanomateriais nesses sensores pode trazer diversas vantagens como o aumento da área de superfície, a melhora na eficiência da transferência de elétrons para o eletrodo e assim a capacidade de incluir etapas catalíticas adicionais.

## 6 | ÓXIDOS CONDUTORES TRANSPARENTES ( $\text{SnO}_2$ )

Os óxidos condutores transparentes (TCO) possuem um gap de energia na região do visível do espectro eletromagnético, entretanto refletem no infravermelho. Os TCOs tem sido utilizado como dispositivos para armazenamento de energia como células solares e em sensores de gás. A alta transparência e baixa resistividade elétrica desses compostos caracterizam em uma estrutura simples, cristalina. Como exemplo, a estrutura atômica do  $\text{SnO}_2$ , um dos TCOs mais utilizados é caracterizado com cada átomo de estanho rodeado por seis átomos de oxigênio em um arranjo octaedro e cada átomo de oxigênio cercado por outros três átomos de estanho em uma configuração planar obtida por cálculos usando a teoria do funcional de densidade. O *bandgap* do  $\text{SnO}_2$  é da ordem de 3,7 eV

A análise por densidade parcial de estados sugeriu que as transições entre bandas envolvam excitações de orbital 2p do oxigênio para o orbital s do estanho. A transparência e a condutividade do óxido de estanho foi explicado na década de 1970 devido as propriedades físicas do  $\text{SnO}_2$  devido aos níveis doadores superficiais próximos a banda de condução com vacâncias de oxigênio com absorção no infravermelho caracterizando sua transparência. Sabendo que a condução elétrica do óxido de estanho esteja relacionada com a não estequiometria e com os defeitos intrínsecos relacionados à ausência de oxigênio, a condutividade do  $\text{SnO}_2$  muda com

a pressão. As vacâncias de oxigênio formam níveis não condutores em isolantes como o óxido de silício em semicondutores. O óxido de estanho difere desses materiais frente a concentração de vacâncias em Sn.

A estrutura do  $\text{SnO}_2$  foi muito estudada e descrita uma teoria para a coexistência da condutividade e transparência: estanho intersticial tem um papel mais relevante do que as vacâncias de oxigênio. A qual produzem um nível dentro do *bandgap* do íon de estanho ( $\text{Sn}_i$ ) produzindo um nível doador dentro da banda de condução que leva ao aumento da condutividade. Entretanto, a presença do  $\text{Sn}_i$  pode reduzir a energia de formação das vacâncias de oxigênio, a qual define a deficiência de oxigênio. A não absorção dentro do gap é uma consequência de caráter especial da estrutura de bandas do  $\text{SnO}_2$  que elimina transições ópticas na região do visível.

Além do óxido de estanho o óxido de índio tem propriedades interessantes do ponto de vista tecnológico como a alta transmissividade na visível do espectro eletromagnético e baixa resistividade elétrica.

O  $\text{In}_2\text{O}_3$  de estrutura cristalina cúbica do tipo com 80 átomos, os quais encontram-se coordenados com 6 átomos de oxigênio, resultando em diferentes distâncias de In–O. Na estrutura de bandas para o óxido de índio é possível observar a condução do comportamento de elétrons livres. Assim, o mínimo da banda de condução do  $\text{In}_2\text{O}_3$  tem a mesma natureza que do  $\text{SnO}_2$ .

Sabe-se também que materiais que apresentam alta condutividade elétrica são quase opacos para luz visível, devido ao seu alto coeficiente de absorção, e que materiais transparentes são normalmente isolantes ou semicondutores tendo com elétrons livres à temperatura ambiente.

Os TCOs apresentam propriedades por meio do gap de energia do óxido metálico e da presença de estados próximos a banda de condução que são gerados a partir de defeitos na superfície desses materiais considerando sua natureza, o número e arranjo atômico dos cátions metálicos, da morfologia e da presença de defeitos intrínsecos.

Em geral, estes óxidos nanoestruturados são preparados sob ambiente controlado resultando em semicondutores com concentração de elétrons livres da ordem de  $10^{20} \text{ cm}^{-3}$ . No entanto, óxidos não dopados são instáveis quando empregados em altas temperaturas, dificultando sua aplicação como eletrodos transparentes.

## REFERENCIAS

ABRAHAM, E. P.; CHAIN, E. An enzyme from bacteria able to destroy penicillin [1]Nature, 1940.

AMORIM, C. A. et al. Measuring the mobility of single crystalline wires and its dependence on temperature and carrier density. *Journal of Physics Condensed Matter*, v. 23, n. 20, 2011.

AMORIM, C. A. et al. Weak localization and electron-electron scattering in fluorine-doped  $\text{SnO}_2$  random nanobelt thin films. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, v. 75, n. 5, 2014.

AMORIM, C. A. et al. *Synthesis of Transparent Semiconducting Metal-oxides via Polymeric*

- AMORIM, C. A. et al. Effect of inhomogeneous Schottky barrier height of SnO<sub>2</sub> nanowires device. **Semiconductor Science and Technology**, v. 33, n. 5, 2018.
- BLANCO, K. C. et al. Cyclodextrin production by bacillus lehensis isolated from cassava starch: Characterisation of a novel enzyme. **Czech Journal of Food Sciences**, v. 32, n. 1, 2014.
- BOHUNICKY, B.; MOUSA, S. A. **Biosensors: The new wave in cancer diagnosisNanotechnology, Science and Applications**, 2011.
- BREWSTER, M. E.; LOFTSSON, T. **Cyclodextrins as pharmaceutical solubilizers, Advanced Drug Delivery Reviews**, 2007.
- CASH, K. J.; CLARK, H. A. Nanosensores e nanomateriais para monitoramento de glicose no diabetes. v. 16, n. 12, p. 584–593, 2011.
- CHAN, L. L. et al. A label-free photonic crystal biosensor imaging method for detection of cancer cell cytotoxicity and proliferation. **Apoptosis**, 2007.
- CID, C. C. P.; SPADA, E. R.; SARTORELLI, M. L. Effect of the cathodic polarization on structural and morphological proprieties of FTO and ITO thin films. **Applied Surface Science**, 2013.
- CIOBANU, A.; LANDY, D.; FOURMENTIN, S. Complexation efficiency of cyclodextrins for volatile flavor compounds. **Food Research International**, 2013.
- CONNORS, K. A. The Stability of Cyclodextrin Complexes in Solution. **Chemical reviews**, v. 97, n. 5, p. 1325–1358, ago. 1997.
- HARADA, A. Cyclodextrin-based molecular machines. **Accounts of Chemical Research**, v. 34, p. 456–464, 2001.
- IVNITSKI, D. et al. **Biosensors for detection of pathogenic bacteria Biosensors and Bioelectronics**, 1999.
- JURADO, E. et al. Kinetic models of activity for β-galactosidases: Influence of pH, ionic concentration and temperature. **Enzyme and Microbial Technology**, 2004.
- KARIGAR, C. S.; RAO, S. S. **Role of microbial enzymes in the bioremediation of pollutants: A review***Enzyme Research*, 2011.
- KIRK, O.; BORCHERT, T. V.; FUGLSANG, C. C. **Industrial enzyme applications***Current Opinion in Biotechnology*, 2002.
- LOFTSSON, T.; DUCH^, D. Cyclodextrins and their pharmaceutical applications. v. 329, p. 1–11, 2007.
- LOFTSSON, T.; HREINSDÓTTIR, D.; MÁSSON, M. Evaluation of cyclodextrin solubilization of drugs. **International Journal of Pharmaceutics**, 2005.
- MACH, K. E.; WONG, P. K.; LIAO, J. C. **Biosensor diagnosis of urinary tract infections: A path to better treatment?***Trends in Pharmacological Sciences*, 2011.
- MEHROTRA, P. **Biosensors and their applications - A review***Journal of Oral Biology and Craniofacial Research*, 2016.

MINTEER, S. D.; LIAW, B. Y.; COONEY, M. J. **Enzyme-based biofuel cells***Current Opinion in Biotechnology*, 2007.

MINUSSI, R. C.; PASTORE, G. M.; DURÁN, N. **Potential applications of laccase in the food industry***Trends in Food Science and Technology*, 2002.

PENNINGA, D. et al. The raw starch binding domain of cyclodextrin glycosyltransferase from *Bacillus circulans* strain 251. **The Journal of biological chemistry**, v. 271, n. 51, p. 32777–84, dez. 1996.

RADKE, S. M.; ALOCILJA, E. C. **A high density microelectrode array biosensor for detection of *E. coli O157:H7***. Biosensors and Bioelectronics. **Anais...**2005

RENGE, V. C.; KHEDKAR, S. V; NANDURKAR, N. R. Enzyme Synthesis by Fermentation Method : A Review. **V. C. RENGE, S. V. KHEDKAR and NIKITA R. NANDURKAR**, 2012.

REYMOND, J. L.; FLUXÀ, V. S.; MAILLARD, N. **Enzyme assays***Chemical Communications*, 2009.

ROGERS, J. K. et al. Synthetic biosensors for precise gene control and real-time monitoring of metabolites. **Nucleic Acids Research**, 2015.

SALEK-MAGHSOUDI, A. et al. **Recent advances in biosensor technology in assessment of early diabetes biomarkers***Biosensors and Bioelectronics*, 2018.

SEGEL, I. H. Enzyme Kinetics. In: **Encyclopedia of Biological Chemistry: Second Edition**. [s.l.: s.n.].

SHULMAN, M. et al. Enhancement of naringenin bioavailability by complexation with hydroxypropyl- $\beta$ -cyclodextrin. **PLoS ONE**, 2011.

SMUTOK, O. et al. A novel L-lactate-selective biosensor based on flavocytochrome b 2 from methylotrophic yeast *Hansenula polymorpha*. **Biosensors and Bioelectronics**, 2005.

STREHLITZ, B.; NIKOLAUS, N.; STOLTENBURG, R. **Protein detection with aptamer biosensors***Sensors*, 2008.

TOUBANAKI, D. K. et al. Identification of single-nucleotide polymorphisms by the oligonucleotide ligation reaction: A DNA biosensor for simultaneous visual detection of both alleles. **Analytical Chemistry**, 2009.

UEKAMA, K.; HIRAYAMA, F.; IRIE, T. Cyclodextrin Drug Carrier Systems. v. 2665, n. 81, 1998.

UPDIKE, S. J.; HICKS, G. P. Reagentless substrate analysis with immobilized enzymes. **Science**, 1967.

VAMVAKAKI, V.; CHANIOTAKIS, N. A. Pesticide detection with a liposome-based nano-biosensor. **Biosensors and Bioelectronics**, 2007.

VAN DEN BRINK, J.; DE VRIES, R. P. **Fungal enzyme sets for plant polysaccharide degradation***Applied Microbiology and Biotechnology*, 2011.

WALT, D. R.; AGAYN, V. I. **The chemistry of enzyme and protein immobilization with glutaraldehyde***TrAC - Trends in Analytical Chemistry*, 1994.

## **SOBRE OS ORGANIZADORES**

**TAYRONNE DE ALMEIDA RODRIGUES:** Filósofo e Pedagogo, especialista em Docência do Ensino Superior e Graduando em Arquitetura e Urbanismo, pela Faculdade de Juazeiro do Norte-FJN, desenvolve pesquisas na área das ciências ambientais, com ênfase na ética e educação ambiental. É defensor do desenvolvimento sustentável, com relevantes conhecimentos no processo de ensino-aprendizagem. Membro efetivo do GRUNEC - Grupo de Valorização Negra do Cariri. E-mail: tayronnealmeid@gmail.com ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9378-1456>

**JOÃO LEANDRO NETO:** Filósofo, especialista em Docência do Ensino Superior e Gestão Escolar, membro efetivo do GRUNEC. Publica trabalhos em eventos científicos com temas relacionados a pesquisa na construção de uma educação valorizada e coletiva. Dedica-se a pesquisar sobre métodos e comodidades de relação investigativa entre a educação e o processo do aluno investigador na Filosofia, trazendo discussões neste campo. Também é pesquisador da arte italiana, com ligação na Scuola di Lingua e Cultura – Itália. Amante da poesia nordestina com direcionamento as condições históricas do resgate e do fortalecimento da cultura do Cariri. E-mail: joao.leandro@gmail.com ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1738-1164>

**DENNYURA OLIVEIRA GALVÃO:** Possui graduação em Nutrição pela Universidade Federal da Paraíba, mestrado pela Universidade Federal do Rio Grande do Norte e doutorado em Ciências Biológicas (Bioquímica Toxicológica) pela Universidade Federal de Santa Maria (2016). Atualmente é professora titular da Universidade Regional do Cariri. E-mail: dennyura@bol.com.br LATTEs: <http://lattes.cnpq.br/4808691086584861>

Agência Brasileira do ISBN  
ISBN 978-85-7247-330-9

A standard linear barcode representing the ISBN number 978-85-7247-330-9.

9 788572 473309