

# Princípios de Química

Carmen Lúcia Voigt  
(Organizadora)



**Atena**  
Editora  
Ano 2019

**Carmen Lúcia Voigt**

(Organizadora)

# **Princípios de Química**

Atena Editora

2019

2019 by Atena Editora  
Copyright © Atena Editora  
Copyright do Texto © 2019 Os Autores  
Copyright da Edição © 2019 Atena Editora  
Editora Executiva: Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Antonella Carvalho de Oliveira  
Diagramação: Geraldo Alves  
Edição de Arte: Lorena Prestes  
Revisão: Os Autores

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

### **Conselho Editorial**

#### **Ciências Humanas e Sociais Aplicadas**

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  
Prof. Dr. Constantino Ribeiro de Oliveira Junior – Universidade Estadual de Ponta Grossa  
Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Cristina Gaio – Universidade de Lisboa  
Prof. Dr. Deyvison de Lima Oliveira – Universidade Federal de Rondônia  
Prof. Dr. Gilmei Fleck – Universidade Estadual do Oeste do Paraná  
Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Ivone Goulart Lopes – Istituto Internazionele delle Figlie de Maria Ausiliatrice  
Prof. Dr. Julio Candido de Meirelles Junior – Universidade Federal Fluminense  
Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Lina Maria Gonçalves – Universidade Federal do Tocantins  
Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Natiéli Piovesan – Instituto Federal do Rio Grande do Norte  
Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Paola Andressa Scortegagna – Universidade Estadual de Ponta Grossa  
Prof. Dr. Urandi João Rodrigues Junior – Universidade Federal do Oeste do Pará  
Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Vanessa Bordin Viera – Universidade Federal de Campina Grande  
Prof. Dr. Willian Douglas Guilherme – Universidade Federal do Tocantins

#### **Ciências Agrárias e Multidisciplinar**

Prof. Dr. Alan Mario Zuffo – Universidade Federal de Mato Grosso do Sul  
Prof. Dr. Alexandre Igor Azevedo Pereira – Instituto Federal Goiano  
Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Daiane Garabeli Trojan – Universidade Norte do Paraná  
Prof. Dr. Darllan Collins da Cunha e Silva – Universidade Estadual Paulista  
Prof. Dr. Fábio Steiner – Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul  
Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Girlene Santos de Souza – Universidade Federal do Recôncavo da Bahia  
Prof. Dr. Jorge González Aguilera – Universidade Federal de Mato Grosso do Sul  
Prof. Dr. Ronilson Freitas de Souza – Universidade do Estado do Pará  
Prof. Dr. Valdemar Antonio Paffaro Junior – Universidade Federal de Alfenas

#### **Ciências Biológicas e da Saúde**

Prof. Dr. Benedito Rodrigues da Silva Neto – Universidade Federal de Goiás  
Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Elane Schwinden Prudêncio – Universidade Federal de Santa Catarina  
Prof. Dr. Gianfábio Pimentel Franco – Universidade Federal de Santa Maria  
Prof. Dr. José Max Barbosa de Oliveira Junior – Universidade Federal do Oeste do Pará

Profª Drª Natiéli Piovesan – Instituto Federal do Rio Grande do Norte  
Profª Drª Raissa Rachel Salustriano da Silva Matos – Universidade Federal do Maranhão  
Profª Drª Vanessa Lima Gonçalves – Universidade Estadual de Ponta Grossa  
Profª Drª Vanessa Bordin Viera – Universidade Federal de Campina Grande

### **Ciências Exatas e da Terra e Engenharias**

Prof. Dr. Adélio Alcino Sampaio Castro Machado – Universidade do Porto  
Prof. Dr. Eloi Rufato Junior – Universidade Tecnológica Federal do Paraná  
Prof. Dr. Fabrício Menezes Ramos – Instituto Federal do Pará  
Profª Drª Natiéli Piovesan – Instituto Federal do Rio Grande do Norte  
Prof. Dr. Takeshy Tachizawa – Faculdade de Campo Limpo Paulista

### **Conselho Técnico Científico**

Prof. Msc. Abrãao Carvalho Nogueira – Universidade Federal do Espírito Santo  
Prof. Dr. Adaylson Wagner Sousa de Vasconcelos – Ordem dos Advogados do Brasil/Seccional Paraíba  
Prof. Msc. André Flávio Gonçalves Silva – Universidade Federal do Maranhão  
Prof.ª Drª Andreza Lopes – Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento Acadêmico  
Prof. Msc. Carlos Antônio dos Santos – Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro  
Prof. Msc. Daniel da Silva Miranda – Universidade Federal do Pará  
Prof. Msc. Eliel Constantino da Silva – Universidade Estadual Paulista  
Prof.ª Msc. Jaqueline Oliveira Rezende – Universidade Federal de Uberlândia  
Prof. Msc. Leonardo Tullio – Universidade Estadual de Ponta Grossa  
Prof.ª Msc. Renata Luciane Polsaque Young Blood – UniSecal  
Prof. Dr. Welleson Feitosa Gazel – Universidade Paulista

<b>Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP) (eDOC BRASIL, Belo Horizonte/MG)</b>	
P957	Princípios de química [recurso eletrônico] / Organizadora Carmen Lúcia Voigt. – Ponta Grossa (PR): Atena Editora, 2019.  Formato: PDF Requisitos de sistema: Adobe Acrobat Reader Modo de acesso: World Wide Web Inclui bibliografia ISBN 978-85-7247-422-1 DOI 10.22533/at.ed.221192406  1. Química – Estudo e ensino. I. Voigt, Carmen Lúcia.  CDD 540.7
<b>Elaborado por Maurício Amormino Júnior – CRB6/2422</b>	

Atena Editora  
Ponta Grossa – Paraná - Brasil  
[www.atenaeditora.com.br](http://www.atenaeditora.com.br)  
contato@atenaeditora.com.br

## APRESENTAÇÃO

Química é a ciência que estuda a estrutura das substâncias, a composição e as propriedades das diferentes matérias, suas transformações e variações de energia. A Química conquistou um lugar central e essencial em todos os assuntos do conhecimento humano, estando interligada com outras ciências como a Biologia, Ciências Ambientais, Física, Medicina e Ciências da Saúde.

Pesquisas na área da Química continuam evoluindo cada dia, sendo benéficas devido maior conscientização de como usar os conhecimentos químicos em prol da qualidade de vida e do desenvolvimento da sociedade; prezando pelo meio ambiente, surgindo assim processos e novas tecnologias com menor agressão e impacto.

Muitas são as fontes degradadoras da natureza, porém os resíduos químicos são considerados os mais agressivos. Ao longo dos anos inúmeros tipos de contaminantes foram lançados no meio ambiente, causando contaminação e poluição em diversos tipos de compartimentos ambientais como solos, rios e mares. O avanço e crescimento industrial no mundo é uma das principais causas da poluição excessiva e liberação de resíduos químicos.

Devido estudos na área da Química é possível realizar remoção de poluentes por diversos processos e o desenvolvimento de técnicas e materiais é abordado neste volume, que trata de processos como adsorção para retirada de contaminantes da natureza. Além destes processos, este volume também trata de novos materiais para aplicação em substituição aos polímeros convencionais, como os biopolímeros, produzidos a partir de matérias-primas de fontes renováveis, ou seja, possuem um ciclo de vida mais curto comparado com fontes fósseis como o petróleo o qual leva milhares de anos para se formar.

Fatores ambientais e sócio-econômicos estão relacionados ao crescente interesse por novas estratégias que buscam alternativas aos produtos e processos convencionais. Neste enfoque, os trabalhos selecionados para este volume oportunizam reflexão e conhecimento na área da Química, abrangendo aspectos favoráveis para ciência, tecnologia, sociedade e meio ambiente.

Boa leitura.

Carmen Lúcia Voigt

## SUMÁRIO

### CAPÍTULO 1 ..... 1

PRODUÇÃO DE BIOPOLÍMEROS PELAS BACTÉRIAS *GLUCONACETOBACTER HANSENI* E *KOMAGATAEIBACTER RHATICUS* EM MEIOS CONTENDO HIDROLISADO DE ARROZ E MILHO

*Karina Carvalho de Souza*

*Gabriela Rodrigues dos Santos*

*Grazielly Maria Didier de Vasconcelos*

*Paulo Henrique Marrocos de Oliveira*

*Yêda Medeiros Bastos de Almeida*

*Felipe Cunha da Silva Trindade*

*Glória Maria Vinhas*

**DOI 10.22533/at.ed.2211924061**

### CAPÍTULO 2 ..... 7

CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA DE ÓRTESE SUROPODÁLICA DE MEMBRO INFERIOR PRODUZIDO COM POLICLORETO DE VINILA (PVC)

*Heloisa Barbara Rozario Azevedo*

*Fabiane De Oliveira Santana*

*Paula Hortência Santos Magalhães*

*Maria Karoline Silva Souza*

*Caio Cezar Neves Kunrath*

*Menilde Araújo Silva Bião*

*Franco Dani Rico Amado*

*Bruno Souza Fernandes*

**DOI 10.22533/at.ed.2211924062**

### CAPÍTULO 3 ..... 12

OBTENÇÃO DE REVESTIMENTOS DE DCPD COM INCORPORAÇÃO DO COPOLÍMERO F-127 PELO MÉTODO DE DEPOSIÇÃO ELETROQUÍMICA

*Pablo Eduardo Costa dos Santos*

*Cristiane Xavier Resende*

*Zaine Teixeira Camargo*

**DOI 10.22533/at.ed.2211924063**

### CAPÍTULO 4 ..... 19

CARBOXIMETILCELULOSE-G-OLIGO(ÓXIDO DE ETILENO-CO-ÓXIDO DE PROPILENO): EFEITO DA PORCENTAGEM DE ENXERTIA NAS PROPRIEDADES EM MEIO AQUOSO SALINO

*Nívia do Nascimento Marques*

*Rosângela de Carvalho Balaban*

*Sami Halila*

*Redouane Borsali*

**DOI 10.22533/at.ed.2211924064**

### CAPÍTULO 5 ..... 32

PROPRIEDADES MECÂNICAS, TERMOMECÂNICAS, REOMETRIA DE TORQUE E MORFOLOGIA DE BLENDS PS/PP/PP RECICLADO COMPATIBILIZADAS COM O COPOLÍMERO SEBS

*Carlos Bruno Barreto Luna*

*Eduardo da Silva Barbosa Ferreira*

*Danilo Diniz Siqueira*  
*Edcleide Maria Araújo*  
*Elieber Barros Bezerra*

**DOI 10.22533/at.ed.2211924065**

**CAPÍTULO 6 ..... 50**

**SÍNTESE E COMPORTAMENTO REOLÓGICO DE HPAM TERMORRESPONSIVA**

*Bruna Luiza Batista de Lima*  
*Nívia do Nascimento Marques*  
*Marcos Antonio Villetti*  
*Rosângela de Carvalho Balaban*

**DOI 10.22533/at.ed.2211924066**

**CAPÍTULO 7 ..... 58**

**FILME DE POLICAPROLACTONA REFORÇADOS POR MICROFIBRILAS DE CELULOSE DE AÇAÍ (*Euterpe oleracea Mart.*)**

*Rachel Margalho Barreira Valentim*  
*Izael Pinho dos Santos*  
*Victor Soares Pereira*  
*Carmen Gilda Barroso Tavares Dias*  
*Marcos Allan Leite dos Reis*

**DOI 10.22533/at.ed.2211924067**

**CAPÍTULO 8 ..... 64**

**AVALIAÇÃO DA BIODEGRADABILIDADE DE FILMES DE AMIDO REFORÇADOS COM NANOCRISTAIS DE CELULOSE DA FIBRA DE COCO VERDE**

*Ingrid Lessa Leal*  
*Yasmin Carolino da Silva Rosa*  
*Josiane Dantas Viana Barbosa*  
*Janice Izabel Druzian*  
*Bruna Aparecida Souza Machado*

**DOI 10.22533/at.ed.2211924068**

**CAPÍTULO 9 ..... 74**

**CARACTERIZAÇÃO DE NANOCRISTAIS DE CELULOSE DE RESÍDUOS DA AGROINDÚSTRIA E APLICAÇÃO EM FILMES DE AMIDO E QUITOSANA**

*Marina R. d Andrade*  
*Taynã Isis de S. Santana*  
*Bruna A. S. Machado*

**DOI 10.22533/at.ed.2211924069**

**CAPÍTULO 10 ..... 79**

**EFFECT OF BIOSURFACTANTS IN PATHOGENIC BACTERIA ADHESION ON THE SURFACE OF FLEXIBLE FILMS**

*Michel Zampieri Fidelis*  
*Heitor Suyama*  
*Eduardo Abreu*  
*Denise Milleo Almeida*  
*Giane Gonçalves Lenzi*

**DOI 10.22533/at.ed.22119240610**

<b>CAPÍTULO 11</b> .....	<b>93</b>
UTILIZAÇÃO DO BAGAÇO DE MALTE NA ADSORÇÃO DE GASOLINA PRESENTE EM CORPOS AQUATICOS: ESTUDO EM LEITO DIFERENCIAL	
<i>Fernanda Vieira Amorim</i>	
<i>Márcia Ramos Luiz</i>	
<i>Ewellyn Silva Souza</i>	
<b>DOI 10.22533/at.ed.22119240611</b>	
<b>CAPÍTULO 12</b> .....	<b>105</b>
ESTUDO DA ADSORÇÃO DE COBRE EM LODO RECUPERADO DA CLARIFICAÇÃO DE ÁGUA DE AÇUDE POR ELETROCOAGULAÇÃO/FLOTAÇÃO	
<i>Fábio Erlan Feitosa Maia</i>	
<i>Ronaldo Ferreira do Nascimento</i>	
<i>Eliezer Fares Abdala Neto</i>	
<i>Jefferson Pereira Ribeiro</i>	
<i>Ari Clecius Alves de Lima</i>	
<b>DOI 10.22533/at.ed.22119240612</b>	
<b>CAPÍTULO 13</b> .....	<b>117</b>
ADSORÇÃO DE CO <sub>2</sub> EM MATERIAL MEOSPOROSO DO TIPO SBA-16 FUNCIONALIZADO	
<i>Táisa Cristine de Moura Dantas</i>	
<i>Eloy Sanz-Pérez</i>	
<i>Raul Sanz</i>	
<i>Amaya Arencibia</i>	
<i>Guillermo Calleja</i>	
<i>Ana Paula de Melo Alves Guedes</i>	
<b>DOI 10.22533/at.ed.22119240613</b>	
<b>CAPÍTULO 14</b> .....	<b>132</b>
CINÉTICA DE ADSORÇÃO DE FURFURAL PELO ADSORVENTE ARGILA BENTONITA	
<i>Riann Queiroz Nóbrega</i>	
<i>Ana Cláudia Rodrigues De Barros</i>	
<i>Lorena Lucena De Medeiros</i>	
<i>Flávio Luiz Honorato Da Silva</i>	
<i>Joelma Moraes Ferreira</i>	
<b>DOI 10.22533/at.ed.22119240614</b>	
<b>CAPÍTULO 15</b> .....	<b>140</b>
AVALIAÇÃO DA CAPACIDADE ADSORTIVA DE ARGILA ORGANOFÍLICA ATRAVÉS DE PLANEJAMENTO FATORIAL	
<i>Paulo Henrique Almeida Da Hora</i>	
<i>Líszandra Fernanda Araújo Campos</i>	
<i>Antonio Cícero De Sousa</i>	
<i>Gesivaldo Jesus Alves De Figueiredo</i>	
<b>DOI 10.22533/at.ed.22119240615</b>	



**CAPÍTULO 16 ..... 147**

CINÉTICA E MODELAGEM DA CAPTURA DE CO<sub>2</sub> POR MEIO DA REAÇÃO DE CARBONATAÇÃO DO ORTOSILICATO DE LÍTIO

*Suélen Maria de Amorim*  
*Michele Di Domenico*  
*Tirzhá Lins Porto Dantas*  
*Humberto Jorge José*  
*Regina de Fatima Peralta Muniz Moreira*

**DOI 10.22533/at.ed.22119240616**

**CAPÍTULO 17 ..... 157**

MODIFICAÇÃO TÉRMICA DA ARGILA BRASGEL VISANDO SUA UTILIZAÇÃO NA REMOÇÃO DE NÍQUEL EM SISTEMA DE BANHO FINITO

*Joseane Damasceno Mota*  
*Rochelia Silva Souza Cunha*  
*Patrícia Noemia Mota De Vasconcelos*  
*Meiry Glaucia Freire Rodrigues*

**DOI 10.22533/at.ed.22119240617**

**CAPÍTULO 18 ..... 166**

REMOÇÃO DO CORANTE DIRECT BLACK 22 ATRAVÉS DE ADSORÇÃO

*Déborah Fernanda Mamedes da Silva*  
*Deivid Sousa de Figueiroa*

**DOI 10.22533/at.ed.22119240618**

**CAPÍTULO 19 ..... 177**

INFLUÊNCIA DA PRESENÇA DE SAIS NA ADSORÇÃO DO CORANTE VERMELHO PROCION UTILIZANDO ALUMINA ATIVADA

*Nathália Favarin da Silva*  
*Enrique Chaves Peres*  
*Guilherme Luiz Dotto*

**DOI 10.22533/at.ed.22119240619**

**CAPÍTULO 20 ..... 186**

ADSORÇÃO DE ÍNDIGO CARMINE UTILIZANDO MICROESFERAS DE ALGINATO (AL) E QUITOSANA (QT) PURAS E DOPADAS COM NÍQUEL E FERRO.

*Ana Clara Correia Queiroz da Silva*  
*Francisco Mateus Gomes do Nascimento*  
*Francisco Renan Lima Amorim*  
*Guilherme Augusto Magalhães Júnior*  
*Cícero Pessoa de Moura*  
*Rafael Ribeiro Portela*  
*Mayara Sousa de Oliveira*

**DOI 10.22533/at.ed.22119240620**

**CAPÍTULO 21 ..... 195**

SÍNTESE E APLICAÇÃO DE PENEIRA MOLECULAR ORGANOFÍLICA NA REMOÇÃO DE ÍONS CR(III)

*Paulo Henrique Almeida da Hora*  
*Lizandra Fernanda Araújo Campos*  
*Antonio Cícero de Sousa*

**CAPÍTULO 22 ..... 202**

BIOSSORÇÃO DE ÍONS CR(VI) EM SOLUÇÃO AQUOSA EMPREGANDO CASCA DE BANANA NANICA

*Giovani Santana Silva*

*Ângelo Capri Neto*

*Maria da Rosa Capri*

DOI 10.22533/at.ed.22119240622

**CAPÍTULO 23 ..... 215**

REMOÇÃO DE CROMO HEXAVALENTE PRESENTE EM SOLUÇÕES SINTÉTICAS DILUÍDAS EMPREGANDO CARVÃO ATIVADO COMERCIAL E CARVÃO VEGETAL PRODUZIDO A PARTIR DA CASCA DE ARROZ

*Lúcia Allebrandt da Silva Ries*

*Joyce Helena da Silveira*

DOI 10.22533/at.ed.22119240623

**CAPÍTULO 24 ..... 227**

MANAGEMENT AND CLASSIFICATION OF PHYSICO-CHEMICAL AND MICROBIOLOGICAL PARAMETERS OF GROUNDWATER

*Sharise Beatriz Roberto*

*Jomar Berton Junior*

*Rúbia Michele Suzuki*

*Elton Guntendorfer Bonafé*

*Makoto Matsushita*

*Edmilson Antonio Canesin*

DOI 10.22533/at.ed.22119240624

**CAPÍTULO 25 ..... 242**

HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMINARES PARA REMOÇÃO DE POLUENTES AQUOSOS

*María Magdalena Costanzo*

*Rocio Belén Garate*

*Nora Alejandra Comelli*

*Nora Andrea Merino*

DOI 10.22533/at.ed.22119240625

**CAPÍTULO 26 ..... 253**

EFEITO DO MÉTODO DE SÍNTESE NAS PROPRIEDADES DO ÓXIDO DE CÉRIO, DESTINADO A FOTOCATÁLISE

*Kimberly Paim Abeta*

*Marie Lídio dos Santos Galvão Ribeiro*

*Larissa Soares Lima*

*Leila Maria Aguilera Campos*

*Sirlene Barbosa Lima*

*Maria Luíza Andrade da Silva*

DOI 10.22533/at.ed.22119240626

<b>CAPÍTULO 27</b> .....	<b>267</b>
PRINCÍPIOS BÁSICOS DA ESTIMATIVA DE INCERTEZA APLICADOS À MEDIÇÃO DE GRANDEZAS QUÍMICAS	
<i>Cassiano Lino dos Santos Costa</i>	
<b>DOI 10.22533/at.ed.22119240627</b>	
<b>CAPÍTULO 28</b> .....	<b>282</b>
O USO DE REDES SOCIAIS E TECNOLOGIA MÓVEL COMO FERRAMENTA DE AUXÍLIO POR PROFESSORES DA EDUCAÇÃO A DISTÂNCIA (EAD)	
<i>Eziel Cardoso da Silva</i>	
<i>Antonio Zilverlan Geermano Matos</i>	
<i>Marco Aurélio da Silva Coutinho</i>	
<i>Antônio Araújo Rodrigues</i>	
<i>Francisco Dhiêgo Silveira Figueirêdo</i>	
<i>Davi da Silva</i>	
<i>Dihêgo Henrique Lima Damacena</i>	
<i>Francisco Maycon Soares</i>	
<i>Juciane Maria de Sousa dos Santos</i>	
<i>Jose Adriano Cavalcante Alencar</i>	
<i>Enivaldo Pereira dos Santos</i>	
<i>Julianna de Sousa Santos</i>	
<b>DOI 10.22533/at.ed.22119240628</b>	
<b>SOBRE A ORGANIZADORA</b> .....	<b>292</b>

## PRODUÇÃO DE BIOPOLÍMEROS PELAS BACTÉRIAS *Gluconacetobacter hansenii* E *Komagataeibacter rhaeticus* EM MEIOS CONTENDO HIDROLISADO DE ARROZ E MILHO

**Karina Carvalho de Souza**

Universidade Federal de Pernambuco  
Recife – PE

**Gabriela Rodrigues dos Santos**

Universidade Federal de Pernambuco  
Recife – PE

**Grazielly Maria Didier de Vasconcelos**

Universidade Federal de Pernambuco  
Recife – PE

**Paulo Henrique Marrocos de Oliveira**

Universidade Federal de Pernambuco  
Recife – PE

**Yêda Medeiros Bastos de Almeida**

Universidade Federal de Pernambuco  
Recife – PE

**Felipe Cunha da Silva Trindade**

Universidade Federal de Pernambuco  
Recife – PE

**Glória Maria Vinhas**

Universidade Federal de Pernambuco  
Recife – PE

**RESUMO:** A celulose, representada pela forma  $(C_6H_{10}O_5)_n$ , é um polissacarídeo - constituído por unidades de  $\beta$ -D-glicopiranosose, unidas por ligações glicosídicas  $\beta$ -(1 $\rightarrow$ 4). Esse polissacarídeo pode ter origem vegetal ou microbiana. Sua produção por via bacteriana mostra-se promissora para indústria

médica e de tecidos. Neste trabalho, foram analisados os rendimentos na produção de celulose pelos microrganismos *Gluconacetobacter hansenii* e *Komagataeibacter rhaeticus* utilizando hidrolisado de amido (arroz e flocos de milho) como fontes de carbono. O amido foi hidrolisado pelo fungo *Aspergillus oryzae* para a produção de glicose em meios com diferentes suplementações. Ao final do estudo obteve-se um rendimento máximo de 8,10 g.L<sup>-1</sup> através do meio de arroz hidrolisado e suplementado de meio Hestrin e glicose utilizando a bactéria *K. rhaeticus*, bem como o rendimento de 2,95 g.L<sup>-1</sup> utilizando apenas Glicose e Fosfato como suplementação.

**PALAVRAS-CHAVE:** Celulose bacteriana, Arroz, Milho.

**ABSTRACT:** Cellulose, represented by the formula  $(C_6H_{10}O_5)_n$ , is a polysaccharide consisting by  $\beta$ -D-glucopyranose units linked by  $\beta$ -(1  $\rightarrow$  4) glycosidic bonds. This polysaccharide can have vegetable or microbial origin. It's bacterial production shows promising solutions for the medical and tissue industries. In this work were analyzed the yields and factors which influenced the biopolymers obtained in the production of cellulose by the microorganisms *Gluconacetobacter hansenii* and *Komagataeibacter rhaeticus* using starch (rice and corn flakes) as carbon sources. The

starch was hydrolyzed by the fungus *Aspergillus oryzae* for the production of glucose in media with different supplements. At the end of the study a maximum yield of 8.1 g.L<sup>-1</sup> was obtained through the medium of hydrolyzed rice supplemented with Hestrin and glucose using the *K. rhaeticus* bacteria, as well as the yield of 3.0 gL<sup>-1</sup> using only glucose and phosphate as supplementation.

**KEYWORDS:** Bacterial Cellulose, Rice, Corn.

## 1 | INTRODUÇÃO

A celulose pode ser encontrada em diferentes formas de vida, como plantas, fungos, protozoários e procariontes. Dentro da produção microbiana, surge a celulose bacteriana que apresenta características similares ao polímero de origem vegetal, porém difere no grau de polimerização e também pela produção de fibras mais estáveis e resistentes, dada pela sua estrutura reticular ultrafina, alta cristalinidade, força de tensão, elasticidade e durabilidade. Esse biopolímero, não tóxico, possui grande capacidade de retenção de líquidos, propriedade importante para aplicações médicas e de engenharia de tecidos.

O gênero *Gluconacetobacter*, anteriormente chamado de *Acetobacter*, são bactérias não patogênicas, comumente encontradas em frutas e vegetais, apresentam a capacidade de produzir nanofibras de celulose pura. Essa produção ocorre a partir do consumo de fontes de carbono, como a glicose disponível no meio, e posteriormente, metabolizada na forma de fibras celulósicas pela bactéria.

A glicose consumida pela bactéria pode ser obtida na forma de reagente ou produzida por microrganismos (fungos) capazes de atuar na hidrólise do amido, formando glicose. Os fungos filamentosos, por exemplo, são os mais adaptáveis a crescerem em substratos sólidos, pois são capazes de crescer com pouca água e muitos sólidos presentes no meio. Esses fungos produzem enzimas capazes de quebrar as moléculas de amido em glicose, sendo essa, de fácil assimilação pelas bactérias do gênero *Gluconacetobacter*.

Diante disso, o principal objetivo deste trabalho foi analisar a produção de celulose bacteriana pelos microrganismos *Gluconacetobacter hansenii* e *Komagataeibacter rhaeticus* utilizando arroz e flocos de milho hidrolisados pelo fungo *Aspergillus oryzae* para produzir glicose em meios com diferentes suplementações. A escolha da fonte de carbono em conjunto com o fungo foi feita de maneira a otimizar a produção com a menor quantidade de reagentes utilizados.

## 2 | METODOLOGIA

Para a produção de glicose através da hidrólise do amido, foram preparados dois inóculos de 50ml, ambos contendo Meio CZ modificados (milho ou arroz como fonte

de carbono) de acordo com a seguinte composição: 3,0 g.L<sup>-1</sup> de NaNO<sub>3</sub>; 0,01 g.L<sup>-1</sup> de FeSO<sub>4</sub>.7 H<sub>2</sub>O; 0,5 g.L<sup>-1</sup> de KCl; 1,0 g.L<sup>-1</sup> de K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>; 0,5 g.L<sup>-1</sup> de MgSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O; 12,0 g.L<sup>-1</sup> de Milho (flocos de milho) ou Arroz (tipo 2 parboilizado) triturados e água destilada. Em seguida, o fungo (*Aspergillus oryzae*) foi introduzido para o seu crescimento por três dias de incubação. Cada inóculo foi adicionado a um erlenmeyer de 500 ml contendo 40g de milho e outro contendo 40g de arroz triturados, ambos previamente autoclavados em temperatura de 121 ° C e pressão 1 atm por 15 minutos.

Após 3 dias sob uma temperatura de 28 °C, adicionou-se 400 ml de água destilada em ambos os Erlenmeyers, os quais, posteriormente, foram aquecidos a 45 °C através de banho-maria durante 60 minutos, sofrendo vigorosas agitações a cada 10 minutos. Em seguida, os meios foram autoclavados (30 minutos a 121 ° C e pressão 1 atm) e filtrados. Nas porções líquidas obtidas, foram realizadas medições das concentrações de glicose (método DNS) e reservadas para produção dos biopolímeros.

Na etapa de produção dos polímeros, os meios obtidos foram suplementados com glicose até a concentração 20 g.L<sup>-1</sup> e divididos em 8 amostras de 50 ml, totalizando 16 amostras. A suplementação de fosfato foi feita com Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> em uma concentração de 2,7 g.L<sup>-1</sup> e o meio Hestrin utilizado foi: peptona 5 g.L<sup>-1</sup>, extrato de levedura 5 g.L<sup>-1</sup> e Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> 2,7 g.L<sup>-1</sup>. Ao final das suplementações, as 16 amostras foram autoclavadas (15 minutos a 121 ° C e pressão 1 atm). A distribuição das bactérias e do modo de suplementação está indicado na Tabela 1, na qual cada experimento foi realizado em duplicata, e as bactérias foram introduzidas nos meios através de alçadas.

	Arroz	Milho
<b>Bactéria</b>	<b>Suplementação</b>	<b>Suplementação</b>
K. rhaeticus	Glicose + Fosfato	Glicose
G. hansenii	Glicose + Fosfato	Glicose
K. rhaeticus	Glicose + Meio Hestrin	Glicose + Meio Hestrin
G. hansenii	Glicose + Meio Hestrin	Glicose + Meio Hestrin

Tabela 1 - Distribuição das bactérias utilizadas e das suplementações.

Após 17 dias sob condições de 28 °C, os polímeros produzidos foram tratados com 15 ml de solução NaOH 0,1 M a 80 °C em banho-maria por 20 minutos. Em seguida eles foram transferidos para placas de Petri e foram submetidos a uma temperatura de -2 °C até a secagem. Por fim, foram pesadas as massas produzidas de cada polímero e medidas as concentrações de glicose remanescentes pelo método DNS.

### 3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

De acordo com os resultados exibidos na tabela 2, inferimos que a hidrólise do amido a partir do arroz obteve maior concentração de glicose livre, bem como,

maior produção dos biopolímeros em todas as condições estudadas. Tendo como maior rendimento o meio suplementado com meio Hestrin na produção (8,10 g.L<sup>-1</sup>). No entanto, com relação aos custos para produção dos mesmos, o meio de arroz, com apenas suplementação de glicose e fosfato obteve um rendimento de 2,95 g. L<sup>-1</sup>, indicando que é possível produzir celulose utilizando apenas amido hidrolisado pelo fungo *Aspergillus oryzae* como fonte de nutrientes.

As produções de celulose bacteriana utilizando um método baseado no meio convencional de Hestrin e Schramm, em geral, são encontradas na literatura um rendimento médio de 0,90 g.L<sup>-1</sup> de biomembrana. Logo, nota-se que todos os resultados obtidos foram satisfatórios.

Amostra	Glicose obtida na hidrólise (g L <sup>-1</sup> )	Bactéria	Suplementação	Massa Produzida (g)	Rendimento Biopolímeros (g.L <sup>-1</sup> )
Arroz	12,91	<i>K. rhaeticus</i>	Glicose + Fosfato	0,1475	2,9500
		<i>K. rhaeticus</i>	Glicose + M. Hestrin	0,4050	8,1000
		<i>G. hansenii</i>	Glicose + Fosfato	0,1235	2,4700
		<i>G. hansenii</i>	Glicose + M. Hestrin	0,3340	6,6800
Milho	6,61	<i>K. rhaeticus</i>	Glicose	0,0370	0,7400
		<i>K. rhaeticus</i>	Glicose + M. Hestrin	0,0635	1,2700
		<i>G. hansenii</i>	Glicose	0,0335	0,6700
		<i>G. hansenii</i>	Glicose + M. Hestrin	0,0205	0,4100

Tabela 2 - Valores de Rendimento para os biopolímeros produzidos de acordo com o tipo de amostra e bactéria utilizada.

Para o milho, os resultados não são tão satisfatórios quanto os do arroz: o primeiro indicativo é a baixa concentração de glicose obtida através da hidrólise fúngica, resultando na obtenção de uma membrana visualmente mais frágil (Figura 1b). Esse resultado pode estar associado à baixa concentração ou atividade da enzima amilase e/ou sua atividade na reação de hidrólise do amido. Já durante a hidrólise do arroz pelo fungo, várias substâncias podem ter sido produzidas, entre elas podemos citar: o sorbitol, glicerol e xylitol, além de aminoácidos que surgem pelas proteases sintetizadas pelo *A. oryzae*. Todas essas substâncias produzidas, juntamente com a glicose, funcionam como nutrientes para a fermentação das bactérias. Portanto, através dessas substâncias, é possível que as bactérias no meio contendo arroz favoreça o metabolismo para a síntese da celulose bacteriana.

A Figura 1 exibe os polímeros produzidos para as condições que deram o melhor resultado. A bactéria *K. rhaeticus* obteve melhor rendimento que em todos os ambientes testados.

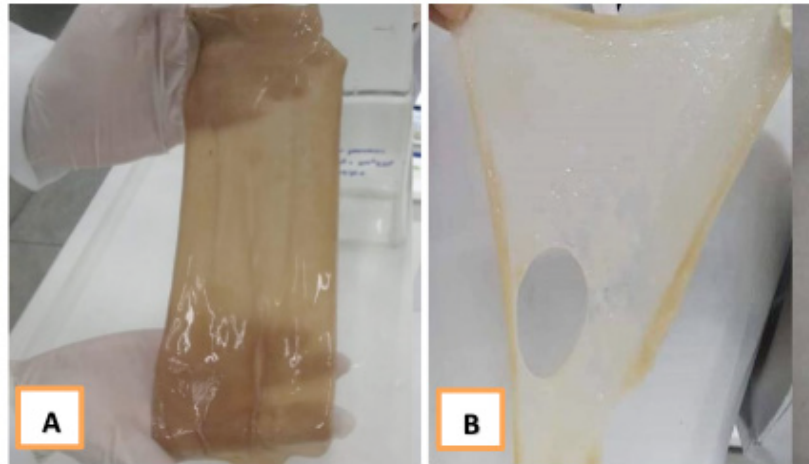


Figura 1 - Os polímeros produzidos sob as condições de maiores rendimentos: (a) polímero produzido a partir da bactéria *K. rhaeticus* utilizando arroz. (b) Polímero produzido a partir da bactéria *K. rhaeticus* utilizando milho.

#### 4 | CONSIDERAÇÕES FINAIS

Tendo como base a produção de celulose bacteriana a partir do amido, o meio produzido a partir do arroz mostrou-se bastante promissor, apresentando o maior rendimento ( $8,10 \text{ g.L}^{-1}$ ) quando suplementado de meio Hestrin. Para o meio utilizando arroz hidrolisado e suplementado apenas com Glicose e Fosfato, obteve-se uma produção de  $2,95 \text{ g.L}^{-1}$  de biopolímeros, mostrando ser possível a produção com meio contendo apenas amido hidrolisado por *Aspergillus oryzae*, diminuindo assim o custo para a síntese dos biopolímeros. Com relação a produção a partir do milho, o rendimento obtido não foi suficientemente satisfatório (máximo de  $1,27 \text{ g.L}^{-1}$ ). No entanto, como o milho possui um alto valor de nutrientes, o baixo rendimento da síntese pode ser consequência do método utilizado para hidrólise do amido. Além disso, os resultados demonstram a maior eficiência da bactéria *K. rhaeticus* quando comparado à bactéria *G. hansenii*.

#### REFERÊNCIAS

- A. Durand. **Bioreactors designs for solid state fermentation**. Biochemical Engineering Journal, 2003, 13, n.2/3, 113-125.
- A. J. Brown. **An acetic ferment which forms cellulose**. Journal of Chemical Society. 1986, 49, 432-439.
- B. Palsson; S. Bhatia. Tissue Engineering, Pearson Prentice Hall, 2004
- D. M. Almeida; R. A. Prestes; A. F. da Fonseca; A. L. Woiciechowski; G. Wosiacki. Braz. J. Microbiol.



**Minerals consumption by Acetobacterxylinum on cultivation medium on coconut water.** Braz. J. Microbiol. 2013, 44, 1.

D. E. Lee; S. Lee; E. S. Jang; H. W. Shin; B. S. Moon; C. H. Lee. **Metabolomic profiles of Aspergillus oryzae and Bacillus amyloliquefaciens during rice koji fermentation.** Molecules. 2016, 21(6), 773.

H. L. S. Lima; E. S. Nascimento; F. K. Andrade; A. I. S. Brígida; M. F. Borges; A. Cassales; C. R. Muniz; M. de S. M. Souza Filho; J. P. S. Morais; M. de F. Rosa Brazilian Journal of Chemical Engineering. 2017, 34, 671.

I.A.N. Donini; D.T.B. Salvi; F.K. Fukumoto; W.R. Lustri; H.S. Barude; R. Marchetto; Y. Messaddeq; S.J.L. Ribeiro. **Biossíntese e recentes avanços na produção de celulose bacteriana.** Eclét, Quím 2010, 35, n.4, 165-178.

J. Pereira, Tese de especialização, Universidade Federal de Lavras, 2006.

P. Semjonovs; M. Ruklisha; L. Paegle; M. Saka; R. Treimane; M. Skute; L. Rozenberga; L. Vikele; M. Sabovics; I. Cleenwerck Appl. Microbiol. Biotechnol. 2017, 101, 1003.

R. S. Kerbel; H. Kobayashi; C. H. Graham. **Intrinsic or Acquired Drug-Resistance and Metastasis - Are They Linked Phenotypes.** J. of Cell. Biochem, 1994, 37-47.

S. Hestrin; M. Schramm Biochem. J. 1954, 58, 345.

## CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA DE ÓRTESE SUROPODÁLICA DE MEMBRO INFERIOR PRODUZIDO COM POLICLORETO DE VINILA (PVC)

### **Heloisa Barbara Rozario Azevedo**

Universidade Federal do Recôncavo da Bahia, CETENS/UFRB, Feira de Santana, BA, heloisazevedo5@gmail.com, fabiane\_tst@hotmail.com, ssouza.mk@gmail.com, bruno.fernandes@ufrb.edu.br.

### **Fabiane De Oliveira Santana**

Universidade Federal do Recôncavo da Bahia, CETENS/UFRB, Feira de Santana, BA, heloisazevedo5@gmail.com, fabiane\_tst@hotmail.com, ssouza.mk@gmail.com, bruno.fernandes@ufrb.edu.br.

### **Paula Hortência Santos Magalhães**

Estácio, Feira de Santana, BA, ft.hortencia\_magalhaes@hotmail.com, menildearaujo@hotmail.com.

### **Maria Karoline Silva Souza**

Universidade Federal do Recôncavo da Bahia, CETENS/UFRB, Feira de Santana, BA, heloisazevedo5@gmail.com, fabiane\_tst@hotmail.com, ssouza.mk@gmail.com, bruno.fernandes@ufrb.edu.br.

### **Caio Cezar Neves Kunrath**

Universidade Estadual de Santa Cruz, PROCIMM/UESC, Ilhéus, BA, caiokunrath@gmail.com, franco.amado@gmail.com.

### **Menilde Araújo Silva Bião**

Estácio, Feira de Santana, BA, ft.hortencia\_magalhaes@hotmail.com, menildearaujo@hotmail.com.

### **Franco Dani Rico Amado**

Universidade Estadual de Santa Cruz, PROCIMM/UESC, Ilhéus, BA, caiokunrath@gmail.com,

franco.amado@gmail.com.

### **Bruno Souza Fernandes**

Universidade Federal do Recôncavo da Bahia, CETENS/UFRB, Feira de Santana, BA, heloisazevedo5@gmail.com, fabiane\_tst@hotmail.com, ssouza.mk@gmail.com, bruno.fernandes@ufrb.edu.br.

**RESUMO:** Pessoas que apresentam disfunções musculoesqueléticas e do movimento são frequentes usuárias de órteses para membros inferiores. Dentre os materiais utilizados para produção de órteses, o PVC se apresenta como uma alternativa, por ser termomoldável e de baixo custo. O objetivo desse trabalho foi produzir um protótipo de órtese tornozelo-pé ou suropodálica rígida utilizando PVC, avaliar suas propriedades mecânicas e comparar com o PVC comercial. A metodologia aplicada foi a produção de uma órtese de PVC utilizando a técnica de moldagem com soprador térmico e a realização de ensaios de tração e flexão da órtese produzida e do PVC comercial. Os resultados encontrados demonstram que houve um aumento do limite de resistência à tração e de resistência à flexão da órtese de PVC comparado com o PVC comercial. Conclui-se que o processo de fabricação alterou as propriedades mecânicas do PVC comercial e a órtese de PVC apresentou propriedades

interessantes.

**PALAVRAS-CHAVE:** órtese, policloreto de vinila, ensaio de tração, ensaio de flexão.

## 1 | INTRODUÇÃO

No Brasil, cerca de 8 milhões de indivíduos apresentam alguma deficiência relacionada a limitações motoras nos membros inferiores.<sup>1</sup> Para isso, a utilização de órteses para tratar essas disfunções neuromotoras vem aumentando com intuito de gerar alinhamento biomecânico, padrão anatômico, prevenção de encurtamentos musculares e deformidades ósseas, melhorando o padrão anatômico e funcional de membros com limitações.<sup>2-4</sup>

Segundo o relatório do Conselho Nacional de Saúde de 2010, o Sistema Único de Saúde (SUS) disponibiliza alguns modelos de órteses para a população, mas os municípios desconhecem procedimentos para aquisição dos mesmos. Além disso, as licitações causam atraso na entrega e a qualidade do produto fica comprometida pela falta de um procedimento padrão de ensaios.<sup>5</sup>

Órteses são dispositivos aplicados a várias partes do corpo com a função de estabilizar, imobilizar, prevenir, corrigir deformidades, proteger contra lesões, auxiliar na cura ou maximizar a função.<sup>6</sup> Apresentam várias formas, tamanhos e características funcionais, de acordo com as aplicações clinicamente desejadas. Dentre os modelos existentes, as órteses suropodálicas têm a função de compensar a perda de função fisiológica de movimentação e estabilizar a articulação do tornozelo e musculatura da perna.<sup>7</sup>

O Policloreto de Vinila (PVC) é um polímero termoplástico, de fácil moldagem a altas temperaturas, de fácil aquisição no mercado, 100% reciclável, atóxica, estável e permite a obtenção de um protótipo com as características antropométricas de um paciente.<sup>8-9</sup> Além disso, o PVC adquirido comercialmente em forma tubular pode ser facilmente aberto e transformado em uma placa para ser posteriormente convertido em uma órtese.<sup>10</sup>

Contudo, para que as órteses funcionem de acordo com as necessidades requeridas, ensaios mecânicos devem ser realizados para aceitação das órteses de acordo com as especificações de resistência mecânica. Alguns dos ensaios mais importantes são os ensaios de tração e o ensaio de flexão.

Portanto, o objetivo desse trabalho foi produzir um protótipo de órtese tornozelo-pé ou suropodálica rígida utilizando PVC, avaliar suas propriedades mecânicas, comparar com as propriedades do PVC comercial e verificar se existe viabilidade para aplicação na qual foi produzida.

## 2 | METODOLOGIA

Um protótipo de órtese tornozelo-pé ou suropodálica rígida foi produzido por meio da moldagem da forma original de um tubo/cano de PVC branco de 100 mm de diâmetro utilizando um soprador térmico, com variação de temperatura de 80 °C a 120 °C, transformando-o em uma placa. Essa moldagem foi realizada respeitando as dimensões antropométricas de uma pessoa, através de molde negativo em gesso. A Figura 1 apresenta imagens da órtese suropodálica de membro inferior produzida com PVC.



Figura 1: Imagens da órtese suropodálica de membro inferior produzido com PVC.

O ensaio de tração foi realizado seguindo a norma ASTM D 638-03<sup>11</sup> para quatro corpos de prova extraídos tanto da órtese de PVC quanto do tubo de PVC comercial. A confecção dos corpos de prova no formato de gravata borboleta foi feita com auxílio de uma serra tico tico. Os corpos de prova foram lixados e medidos com paquímetro para garantir as dimensões conforme norma técnica. As dimensões dos corpos de prova foram de (110 x 12 x 3) mm. A velocidade de aplicação da carga foi de 5 mm/min. Para isso, utilizou-se a máquina de ensaios estática servo-elétrica AG-X da shimadzu com capacidade máxima de 100 kN.

O ensaio de flexão em três pontos foi realizado seguindo a norma ASTM D 790-03<sup>12</sup> para cinco corpos de prova extraídos tanto da órtese de PVC quanto do tubo de PVC comercial. A confecção dos corpos de prova no formato retangular foi feita com auxílio de uma serra tico tico. Os corpos de prova foram lixados e medidos com paquímetro para garantir as dimensões conforme norma técnica. As dimensões dos corpos de prova foram de (100 x 12 x 3) mm. A velocidade de aplicação da carga foi de 5 mm/min. Para isso, utilizou-se a máquina de ensaios estática servo-elétrica AG-X da shimadzu, com capacidade máxima de 100 kN.

## 3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 2a mostra as curvas do ensaio de tração para todos os corpos de prova desenvolvidos por meio da órtese de PVC e do tubo de PVC comercial. Percebe-se

que as curvas da órtese de PVC apresentaram características semelhantes, sendo diferentes das curvas do PVC comercial. As curvas deixam claro que o limite de resistência à tração da órtese de PVC é superior ao do PVC comercial. Enquanto isso, a deformação plástica e tenacidade da órtese de PVC são inferiores ao do PVC comercial. Isso acontece devido ao processo de fabricação, onde a órtese de PVC é moldado numa temperatura abaixo da fusão do PVC (cerca de 180 °C), havendo um alinhamento das cadeias poliméricas, aumentando a resistência mecânica e perdendo a ductilidade. Essas propriedades adquiridas são esperadas para materiais termoplásticos, como o PVC.

A Figura 2b mostra as curvas do ensaio de flexão para todos os corpos de prova desenvolvidos por meio da órtese de PVC e do tudo de PVC comercial. Percebe-se que as curvas da órtese de PVC apresentaram características semelhantes, sendo diferentes das curvas do PVC comercial. As curvas deixam claro que o limite elástico a flexão e o limite de resistência a flexão da órtese de PVC são superiores à do PVC comercial. Esses resultados tem relação direta com os resultados do limite elástico e do limite de resistência a tração, onde da órtese de PVC também foram superiores que do PVC comercial. Isso significa que a órtese de PVC apresenta maior resistência ao dobramento, onde é necessário uma força maior para deslocar o material num ponto, considerando outros dois pontos fixos. Essas características também tem relação direta com o processo de fabricação da órtese, sendo esperada para termoplásticos.

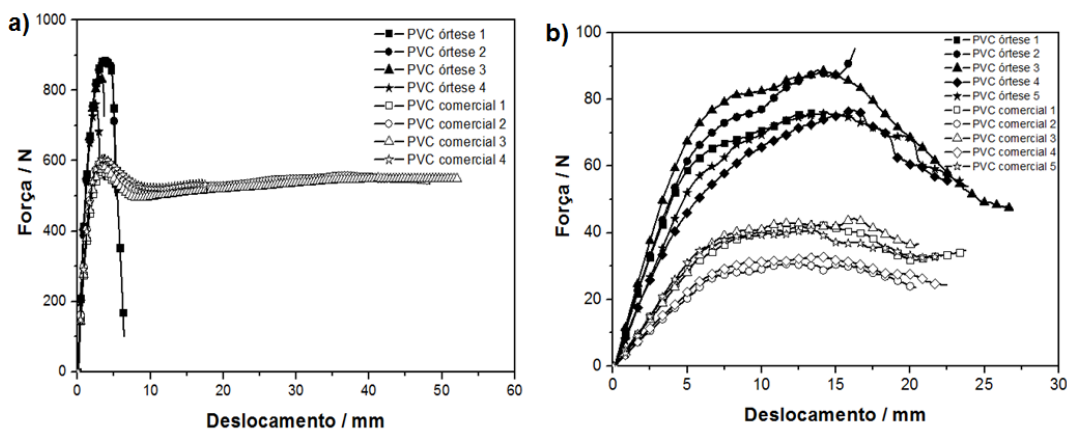


Figura 2: a) Curvas de ensaio de tração de todos os corpos de prova da órtese de PVC e do PVC comercial e b) Curvas de ensaio de flexão de todo

#### 4 | CONSIDERAÇÕES FINAIS

Um protótipo de órtese tornozelo-pé ou suropodálica rígida foi produzido por meio da moldagem de um tubo branco de PVC, utilizando medidas antropométricas de uma pessoa. Tanto a órtese quanto o tubo de PVC comercial foram ensaiados por tração e flexão. O limite de resistência à tração da órtese de PVC foi 43% maior que do PVC comercial e o limite de resistência à flexão da órtese de PVC foi 112% maior que do PVC comercial. Porém, a plasticidade e tenacidade da órtese de PVC foram inferiores comparado ao PVC comercial. Portanto, o processo de fabricação utilizado

alterou as propriedades do PVC comercial e a órtese de PVC apresentou propriedades interessantes para a aplicação na qual foi produzida.

## REFERÊNCIAS

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA (IBGE). Censo Demográfico 2014 – Características Gerais da População - Resultados da Amostra. 2014. Disponível em: [http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/populacao/censo2014/default\\_populacao.shtm](http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/populacao/censo2014/default_populacao.shtm). Acessado em março de 2018.

O. B. Fernandes; A. J. Foggiato; H. P. Poier. Uso da Impressão 3D na Fabricação de Órteses – Um Estudo de Caso. Fourth International Conference on Integration of Design, Florianópolis, 2015.

L. Deberg; A. Taheri; M. Andani; M. Hosseinipour; M. Elahinia. *Smart Materials Research*. 2014, 2014, 11.

B. M. Kelly; M. C. Spires; J. A. Restrepo. *Physical medicine and rehabilitation clinics of North America*. 2007, 18, 785.

BRASIL. Grupo de Trabalho sobre Órteses e Próteses. Relatório Final – 2010. Disponível em: [http://conselho.saude.gov.br/ultimas\\_noticias2011/relatorio/GT\\_orteseprtese.pdf](http://conselho.saude.gov.br/ultimas_noticias2011/relatorio/GT_orteseprtese.pdf). Acessado em abril de 2018.

M. C. Fonseca. *Órteses e próteses: Indicação e tratamento*, Águia Dourada, Rio de Janeiro, 2015.

F. D. Loiola; E. R. Silva. Otimização de órtese de membros inferiores para utilização no acometimento de pé caído. Goiás, 2017. Disponível em: <http://www.unirv.edu.br/conteudos/fckfiles/files/FRIEDRICH%20DUTRA%20LOIOLA.pdf>. Acessado em maio de 2018.

BRASKEN. Tecnologia do PVC. 2 ed., 2006. Disponível em: [http://jovensbraskem.com.br/Portal/Principal/Arquivos/Download/Upload/Tecnologia%20do%20PVC%20a%20edi%C3%A7%C3%A3o\\_22.pdf](http://jovensbraskem.com.br/Portal/Principal/Arquivos/Download/Upload/Tecnologia%20do%20PVC%20a%20edi%C3%A7%C3%A3o_22.pdf). Acessado em maio de 2018.

INSTITUTO BRASILEIRO DO PVC. Desenvolvimento Sustentável. Disponível em: <http://pvc.org.br/conhecimento/desenvolvimento-sustentavel>. Acessado em junho de 2018.

L. G. Silva, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de São Carlos, 2014.

American Society for Testing and Materials - ASTM, D 638-03, Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics, 2003.

American Society for Testing and Materials - ASTM D 790-03, Standard Test Methods for Flexural Properties of Unreinforced and Reinforced Plastics and Electrical Insulating Materials, 2003.

## OBTENÇÃO DE REVESTIMENTOS DE DCPD COM INCORPORAÇÃO DO COPOLÍMERO F-127 PELO MÉTODO DE DEPOSIÇÃO ELETROQUÍMICA

### **Pablo Eduardo Costa dos Santos**

Universidade Federal de Sergipe, Programa de Pós-Graduação em Química  
São Cristóvão – SE

### **Cristiane Xavier Resende**

Universidade Federal de Sergipe, Departamento de Engenharia de Materiais  
São Cristóvão – SE

### **Zaine Teixeira Camargo**

Universidade Federal de Sergipe, Departamento de Química  
São Cristóvão – SE.

**RESUMO:** Este trabalho teve como proposta a construção de um sistema constituído por um substrato de Ti revestido com cristais de fosfatos de cálcio (CaP) e o copolímero Pluronic® F-127 (F-127) por eletrodeposição. Os CaP são bastantes atrativos, devido à similaridade química com a parte inorgânica do tecido ósseo e propriedades bioativas, enquanto que o copolímero F-127 apresenta ação anti-inflamatória conhecida, possibilidade de controle da morfologia na síntese de diversos materiais (síntese template). Os revestimentos obtidos, com diferentes concentrações do F-127 (0, 6 e 9%), foram caracterizados por DRX, MEV e FTIR. Revestimentos de CaP foram obtidos por eletrodeposição a 28°C. Foi confirmado por DRX e FTIR uma única fase de fosfato

bicálcico dihidratado, (DCPD-  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), nos revestimentos. Por MEV, observou-se que a morfologia dos cristais da amostra controle (sem adição de F-127) não difere das amostras produzidas com a adição de F-127. A morfologia destes cristais observadas por MEV é predominantemente em forma de placas.

**PALAVRAS-CHAVE:** Fosfato de cálcio, eletrodeposição, Pluronic F-127.

**ABSTRACT:** This work proposes the construction of a system of Ti substrate coated with calcium phosphate crystals (CaP) and the copolymer Pluronic® F-127 (F-127) by electrodeposition process. The CaPs are most often used as the mineral phase because of their similarity with the inorganic phase of bone, as well as their high bioactivity and biocompatibility. The F-127 copolymer has a good anti-inflammatory action and is capable of controlling the morphology of various materials (synthesis template). The coatings obtained, with different concentrations of F-127 (0, 6 and 9%), characterized by XRD, SEM and FTIR. CaP coatings were obtained by electrodeposition at 28 ° C. A single phase of dicalcium phosphate dihydrate (DCPD- $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) was confirmed by the XRD and FTIR in the coatings. MEV, it was observed that the morphology of the crystals of the control sample (without addition of F-127) did not differ from the samples produced with the

addition of F-127. The morphology of these crystals observed by MEV is predominantly plates.

**KEYWORDS:** Calcium phosphate, electrodeposition, Pluronic F-127.

## 1 | INTRODUÇÃO

Quando se trata da substituição de tecidos duros como na cirurgia de artroplastia total de quadril, da fixação de fraturas ósseas ou em tratamentos odontológicos, os metais são os mais utilizados. Tal classe de materiais começou a ser utilizada em implantes ortopédicos a partir de 1926, quando foi datado o emprego dos primeiros aços inoxidáveis [1]. Hoje, o titânio e suas ligas são amplamente usados em dispositivos biomédicos, especialmente quando se trata de substituições de tecidos rígidos, devido às suas propriedades desejáveis, tais como módulo de elasticidade relativamente baixo, maleabilidade, boa resistência à fadiga, resistência à corrosão e biocompatibilidade [2]. Em termos de implantes odontológicos, atualmente estima-se que o uso de titânio para fixação de implantes dentários em todo o mundo chega a movimentar todo ano um mercado de cerca de US\$ 4 bilhões [3].

Existem diversos processos para se realizar modificações nas superfícies de metais para se promover uma melhor osseointegração, dentre eles pode ser mencionado o processo de eletrodeposição (ou deposição eletroquímica), que se destaca pela obtenção de revestimentos uniformes em peças de geometria complexa, como a de uma prótese de Ti ou suas ligas, além de apresentar baixo custo. Este método baseia-se na redução catódica de moléculas de água, produzindo uma elevação localizada do pH nas imediações do eletrodo, atuante como cátodo (substrato). Este aumento do pH é responsável pela precipitação de íons  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{PO}_4^{3-}$  presentes no meio eletrolítico formando uma camada aderente e insolúvel de fosfatos de cálcio sobre o substrato. Usando o método de eletrodeposição é possível obter revestimentos com espessura uniforme e com composição homogênea, revestir substratos metálicos com geometria mais simples à complexas e produzir revestimentos bioativos [4,5].

Nos últimos anos, nota-se uma tendência para desenvolver materiais constituídos por polímero-cerâmica, tais como compósitos constituídos por fosfato de cálcio/colágeno, fosfatos de cálcio/proteína em substratos de Ti, com finalidade de obter revestimentos novos e mais elaborados que apresentam, dentre outras propriedades, uma maior bioatividade e biocompatibilidade [6,7]. O copolímero biocompatível F-127 apresenta ação anti-inflamatória conhecida, possibilidade de controle da morfologia na síntese de diversos materiais (síntese *template*), bem como a capacidade de evitar a formação de biofilmes bacterianos.

Com estas motivações, a proposta desse trabalho foi usar o método de eletrodeposição para revestir substratos de titânio com fosfatos de cálcio bioativo e o copolímero sintético do tipo tribloco, Pluronic F127 (F-127), o que torna o sistema



inédito. Além disso, foi estudado o efeito da concentração do polímero (6 e 9 %) nas fases de fosfatos obtidas e morfologia.

## 2 | MATERIAIS E MÉTODOS

Para obtenção dos substratos, foi usada uma barra de titânio de 11 mm de diâmetro, grau 2, adquirida da empresa TiBrasil Titânio Ltda. Foi usada uma isométrica da marca BUEHLER, com lâmina diamantada para o corte de discos de titânio com 2 mm de espessura. Os discos foram posteriormente limpos, e lixados com papel abrasivo de carvão de silício (SiC) com granulidade 600. Antes de cada procedimento de eletrodeposição os discos foram limpos com a imersão dos mesmos em banhos de ultrassom, imersos em acetona, álcool e água por 5 min. cada. Os reagentes usados para obtenção dos revestimentos foram o nitrato de cálcio (Sigma-Aldrich®) di-hidrogenofosfato de amônio (Sigma-Aldrich®), Pluronic F-127 (Sigma-Aldrich®).

O procedimento de eletrodeposição foi realizado usando um potenciostato da marca Autolab® modelo PGSTAT100, localizado no Laboratório de Corrosão no Departamento de Ciências e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Sergipe. O potenciostato foi conectado a três eletrodos: Eletrodo de trabalho (E.T., discos de titânio), de referência (E.R., Hg/Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/KCl) e o contraeletrodo (C.E., fio de platina). Estes foram imersos dentro de uma célula eletrolítica contendo a solução com os íons cálcio e fosfato nas proporções adequadas: 0,042 mol.L<sup>-1</sup> de Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O e 0,025 mol.L<sup>-1</sup> de NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, e polímero com diferentes concentrações (0%, 6 e 9% de F-127).

As soluções poliméricas foram mantidas por 24 h a 4°C, para que o copolímero usado solubilizasse e, em seguida, aguardou-se o equilíbrio térmico para a realização do procedimento de eletrodeposição. Os dados do procedimento de eletrodeposição foram acompanhados através do uso do software “GPES” também da Autolab®. A caracterização dos revestimentos foi possível com a utilização das técnicas de espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier com o modo de reflectância total atenuada (FTIR/ATR), difratometria de raios X (DRX), e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

## 3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

Pela análise dos difratogramas das amostras produzidas a temperatura ambiente, é possível confirmar que no revestimento há a presença de uma única fase de fosfato de cálcio, o fosfato bicálcico dihidratado, (DCPD), (Figura 1), de fórmula CaHPO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O, também conhecido como bruxita. Isso pode ser atribuído ao valor do pH da solução em torno de 4, que favorece a formação de fosfatos de cálcio mais ácidos, a exemplo do DCPD que apresenta cristais em forma de placas, confirmadas por microscopia

eletrônica de varredura, Figura 3.

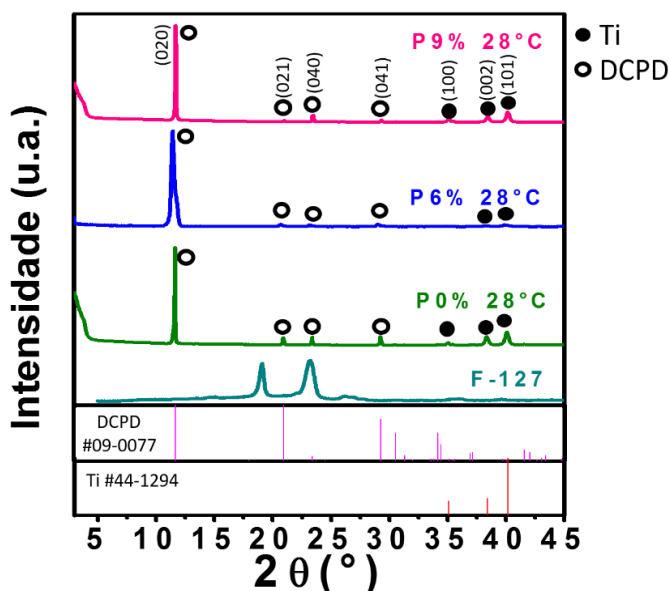


Figura 1: Padrão de difração de raios X das amostras produzidas a 28°C

Em água, devido a presença do  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ , acontece o equilíbrio:  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  (aq)  $\rightleftharpoons$   $\text{HPO}_4^{2-}$  (aq) +  $\text{H}^+$  (aq), este equilíbrio torna o pH da solução eletrolítica levemente ácido, antes da adição da corrente elétrica. A adição do campo elétrico promove a decomposição da água em gás hidrogênio e íons hidroxila:  $2\text{H}_2\text{O}_{(l)} + 2e^- \rightleftharpoons \text{H}_{2(g)} + 2\text{OH}^-$  (aq). A formação das hidroxilas na equação anterior, favorece o consumo dos íons  $\text{H}^+$  (evidenciado pelo aumento do pH após iniciado o processo de eletrodeposição) produzidos na primeira etapa onde há um deslocamento de equilíbrio para produzir mais íons  $\text{HPO}_4^{2-}$ . Finalmente os íons  $\text{Ca}^{2+}$  provenientes do  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  usado migram para o Ti e se combinam com o  $\text{HPO}_4^{2-}$ , ocorrendo a precipitação e depósito na superfície do substrato para produzir o fosfato de cálcio, conforme equação:  $\text{Ca}^{2+}$  (aq) +  $\text{HPO}_4^{2-}$  (aq) +  $2\text{H}_2\text{O}_{(l)} \rightarrow \text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_{(s)}$  [8].

Os resultados obtidos por meio das medidas de espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier com o modo de reflectância total atenuada (FTIR/ATR) das amostras produzidas a 28°C, Figura 2, revelam as bandas observadas nas regiões em torno de  $3500\text{ cm}^{-1}$  que são atribuídas a estiramentos assimétricos da hidroxila de moléculas de água adsorvida, a banda na região de  $1645\text{ cm}^{-1}$  é devido a dobramentos das ligações O-H presente em moléculas de água. Dobramento do grupo O-H no plano foi medido na região de  $1213\text{ cm}^{-1}$ . Estiramentos da ligação P-O presente em grupos  $\text{HPO}_4^{2-}$  foram registrados em  $1126$ ,  $1058$ ,  $970$  e  $870\text{ cm}^{-1}$ . Rotações de moléculas de água também são observadas na região de  $790\text{ cm}^{-1}$ . As posições das bandas observadas estão em acordo com as referências [9] e [10].

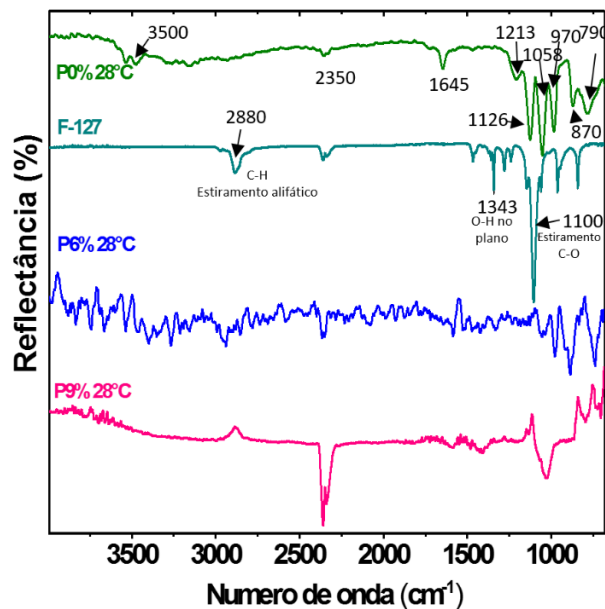


Figura 2: FTIR das amostras obtidas.

No espectro da amostra controle do F-127, bandas em  $2880\text{ cm}^{-1}$  são referentes a estiramento alifático do grupo C-H presente na estrutura de polímero; em  $1343\text{ cm}^{-1}$  e  $1110\text{ cm}^{-1}$  são observadas bandas referentes ao estiramento de ligações O-H (no plano de torção) e estiramento de ligações C-O, respectivamente [11]. As bandas que aparecem em  $2350\text{ cm}^{-1}$  são oriundas de deformações axiais simétricas de  $\text{CO}_2$  presente no ar. Nota-se nos espectros, regiões destacadas que indicam os modos vibracionais do  $\text{PO}_4$  característicos de determinados fosfatos de cálcio de acordo com Drouet, 2013 [12]; a apreciação dos gráficos sugere que as amostras P0% 28°C 1h, P6% 28°C 1h e P9% 28°C 1h, apresentam a fase DCPD. Devido a não homogeneidade dos revestimentos das amostras produzidas a 28°C (podendo ser evidenciada através de fotografias dos revestimentos) observa-se nos espectros de FTIR que as bandas, para as algumas amostras produzidas com adição de F-127 e não aparecem bem definidas, com sinal se confundindo com ruídos, provavelmente devido a esta não homogeneidade e pouca quantidade de revestimento.

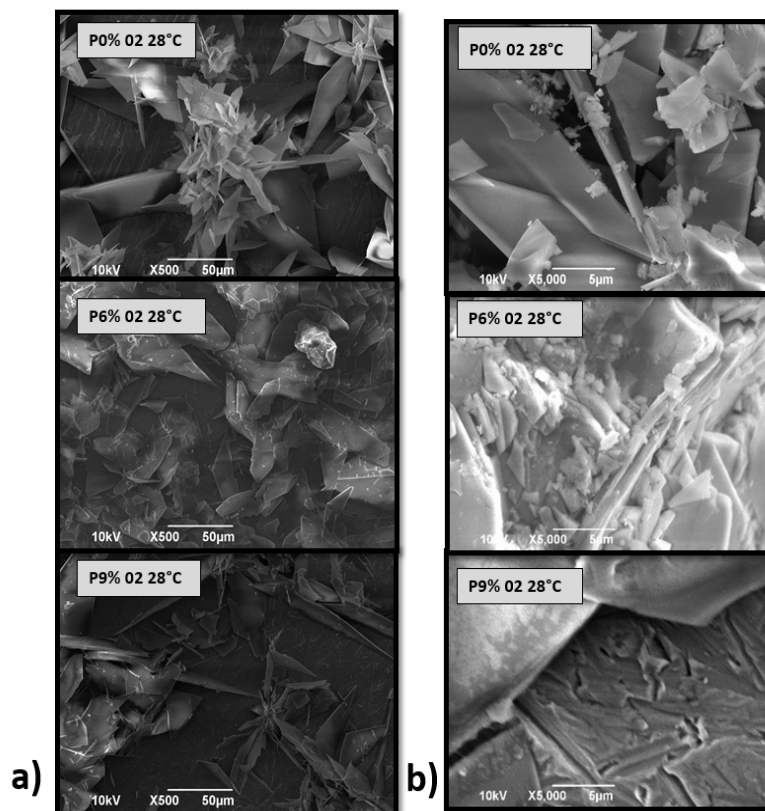


Figura 3: Aspecto visual dos revestimentos; a) MEV a 500X e b) MEV a 5000x.

As análises das imagens de MEV (Figura 3) indicam que a morfologia dos cristais obtidos da fase do DCPD é em forma de placas. São observadas, também, diversas regiões não revestidas, que podem ser atribuídas possivelmente devido a baixa mobilidade iônica alcançada nesta condição de temperatura, influenciando diretamente na distribuição de corrente em todos sistema. A amostra preparada com e sem adição de F-127 não apresentam distinção na morfologia, sugerindo que não há influência do polímero no processo de orientação no decorrer do crescimento dos cristais para estas condições de temperatura e concentração de F-127 empregadas.

#### 4 | CONCLUSÕES

O método de eletrodeposição empregado é de baixo custo e eficaz para obtenção de revestimentos de fosfatos cálcio em substratos metálicos. Apesar da não homogeneidade dos revestimentos, a presença desta fase de DCPD pode ser promissora para processos em que se deseja uma rápida regeneração óssea. Análises de FTIR confirmam a presença de fosfatos nos revestimentos. Por DRX, foi possível observar que ocorre a formação somente da fase do somente DCPD a 28°C e nas concentrações de 6 e 9 % do F-127. As análises das imagens obtidas por MEV revelam que a amostra controle (sem adição de F-127) não apresentam cristais com morfologias distintas das amostras produzidas com a adição de F-127 nas

concentrações de 6 e 9%. Ensaios com concentrações mais elevadas de F-127 devem ser realizados posteriormente bem como sua quantificação.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a UFS pela estrutura fornecida para o desenvolvimento desse trabalho, a CAPES e CNPq pelo apoio financeiro.

## REFERÊNCIAS

Rezaie, H. R.; Bakhtiari, L.; Öchsner, A. **Biomaterials and Their Applications**, New York: Springer, 2015.

Osman, R. B.; Swain, M. V. A Critical Review of Dental Implant Materials with an Emphasis on Titanium versus Zirconia, **Materials**, v. 8, p. 932-958, 2015.

Ratner, B. D.; Hoffman, A. S.; Schoen, F. J.; Lemons, J. E. **Biomaterials Science: An Introduction to Materials in Medicine**, Canada: Academic Press, 2013.

Gopi a, D.; Sherif, El-S.; Rajeswari a, D.; Kavitha f, L.; Radheshyam, P.; Dwivedi, J.; Polaki, S. R; Evaluation of the mechanical and corrosion protection performance of electrodeposited hydroxyapatite on the high energy electron beam treated titanium alloy, **Journal of Alloys and Compounds**, v. 616, p. 498-504, 2014.

Metoki, N.; Rosa, C. M. R.; Zanin, H.; Marciano, F. R.; Eliaz, N.; Lobo, A. O. Electrodeposition and biomineralization of nano-beta-tricalcium phosphate on graphenated carbon nanotubes, **Surface and Coatings Technology**, v. 297, p. 51-57, 2016.

Cheng, X. L.; Filiaggi, M.; Roscoe, S. G. Electrochemically assisted co-precipitation of protein with calcium phosphate coatings on titanium alloy , **Biomaterials**, v. 25, p. 5395-5403, 2004.

Liu, Y.; Hunziker, E. B.; Randall, N. X.; de Groot, K.; Layrolle, P. Proteins incorporated into biomimetically prepared calcium phosphate coatings modulate their mechanical strength and dissolution rate, **Biomaterials**, v. 24, p. 65-70, 2003.

Shojai, M. S.; Khorasani, M. T.; Jamshidi, A. Hydrothermal processing of hydroxyapatite nanoparticles – A Taguchi experimental design approach. **Journal of Crystal Growth**, v. 361, p. 73-84, 2012.

Mandel, S. A.; Tas, C. Brushite ( $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) to octacalcium phosphate ( $\text{Ca}_8(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) transformation in DMEM solutions at 36.5 °C, **Materials Science and Engineering: C**, v. 30, p. 245-254, 2010.

Lu, X.; Wang, Y.; Wang, J.; Qu, S.; Weng, J.; Xin, R.; Leng, Y. Calcium phosphate crystal growth under controlled environment through urea hydrolysis. **Journal of Crystal Growth**, v. 297, p. 396-402, 2006.

Al Kayal, T.; Panetta, D.; Canciani, B.; Losi, P.; Tripodi, M.; Burchielli, S.; Ottoni, P.; Salvadori, P. A.; Soldani, G. N.; Syam. Evaluation of the Effect of a Gamma Irradiated DBM-Pluronic F127 Composite on Bone Regeneration in Wistar Rat. **PLoS ONE**, v. 10, p. 1-19, 2015.

Drouet, C.; Apatite Formation: Why It May Not Work as Planned, and How to Conclusively Identify Apatite Compounds, **BioMed Research International**, v. 2013, p. 1-12, 2013.

## CARBOXIMETILCELULOSE-G-OLIGO(ÓXIDO DE ETILENO-CO-ÓXIDO DE PROPILENO): EFEITO DA PORCENTAGEM DE ENXERTIA NAS PROPRIEDADES EM MEIO AQUOSO SALINO

### Nívia do Nascimento Marques

Universidade Federal do Rio Grande do Norte,  
Instituto de Química, Laboratório de Pesquisa em  
Petróleo – LAPET, Natal-RN

### Rosangela de Carvalho Balaban

Universidade Federal do Rio Grande do Norte,  
Instituto de Química, Laboratório de Pesquisa em  
Petróleo – LAPET, Natal-RN

### Sami Halila

Centre de Recherche sur les Macromolécules  
Végétales – CERMAV, Grenoble – France,

### Redouane Borsali

Centre de Recherche sur les Macromolécules  
Végétales – CERMAV, Grenoble – France,

**RESUMO:** Neste trabalho, foi avaliado o comportamento em meio aquoso salino de carboximetilcelulose enxertada com cadeias do oligômero termorresponsivo de óxido de etileno-co-óxido de propileno, Jeffamine® M-2070. A síntese foi feita em meio aquoso, na presença dos agentes de acoplamento hidrocloreto de 1-(3-(dimetilamino)propil)-3-etil-carbodiimida (EDC) e *N*-hidroxisuccinimida (NHS), variando-se a quantidade de oligômero no meio reacional. Os materiais foram caracterizados por IV, RMN <sup>1</sup>H, SLS, DLS e UV-vis. A síntese foi confirmada através da presença das bandas de amida I e amida II nos espectros de IV dos copolímeros. Espectros de RMN <sup>1</sup>H revelaram, conforme

esperado, maior porcentagem de enxertia para o copolímero com maior quantidade de oligômero no meio reacional. O copolímero com 14% de enxertia apresentou menores valores de temperatura de turvação (NaCl 0,5M e K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 0,5M) e maiores valores de massa molar ponderal média ( $M_w$ ), raio de giração ( $R_g$ ) (NaNO<sub>3</sub> 0,1M) e raio hidrodinâmico ( $R_h$ ) (NaCl 0,5M e K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 0,5M) que o copolímero com 8% de enxertia. O segundo coeficiente virial ( $A_2$ ) foi positivo tanto para a CMC quanto para os copolímeros em NaNO<sub>3</sub> 0,1M, indicando boa interação polímero-solvente. Esse comportamento pode ser explicado considerando que, quanto maior a quantidade de um enxerto termorresponsivo, (i) menor a temperatura necessária para ocorrer a turvação do copolímero em um meio; (ii) maiores serão os valores de  $M_w$  e  $R_g$  esperados para um sistema com  $A_2$  positivo e (iii) maior será o  $R_h$  das cadeias isoladas, já que os enxertos atuam como espaçadores, aumentando o volume ocupado pelo polímero no meio.

**PALAVRAS-CHAVE:** termorresponsivo, carboximetilcelulose, Jeffamine®

**ABSTRACT:** In this work, it was evaluated the behaviour of carboxymethylcellulose grafted with chains of the thermoresponsive oligomer ethylene oxide-co-propylene oxide, Jeffamine® M-2070, in aqueous saline media.

The syntheses were performed in aqueous medium, in the presence of the coupling agents 1-ethyl-3-[3-(dimethylamino)-propyl]carbodiimide hydrochloride (EDC) and *N*-hydroxysuccinimide (NHS), changing the amount of oligomer in the reaction feed. The samples were characterized by FTIR, <sup>1</sup>H NMR, SLS, DLS and UV-Vis. The syntheses were confirmed by the presence of the amide I and amide II peaks in the FTIR spectra of the copolymers. <sup>1</sup>H NMR spectra revealed, as expected, a higher grafting degree on the copolymer prepared with higher amount of the oligomer in the feed. The copolymer with a grafting degree of 14% exhibited lower cloud point temperature (0.5M NaCl and 0.5M K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) and higher values of weight-average molar mass ( $M_w$ ), radius of gyration ( $R_g$ ) (0.1M NaNO<sub>3</sub>) and hydrodynamic radius ( $R_h$ ) (0.5M NaCl and 0.5M K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) than the copolymer with a grafting degree of 8%. The second virial coefficient ( $A_2$ ) was positive for CMC and both copolymers in 0.1M NaNO<sub>3</sub>, indicating good polymer-solvent interactions. This behaviour can be explained considering that, the higher the amount of thermoresponsive graft, (i) the lower the cloud point temperature, (ii) the higher the  $M_w$  and  $R_g$  expected to a system with a  $A_2$  positive and (iii) the higher the  $R_h$  of the chains, since the grafts act as spacers, increasing the volume occupied by the polymer in the medium.

**KEYWORDS:** thermoresponsive, carboxymethylcellulose; Jeffamine®

## 1 | INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, polímeros que possuem a capacidade de se associarem em meio aquoso em função do aumento da temperatura têm chamado considerável atenção em virtude da variedade de aplicações, que vai desde sistemas de liberação controlada de fármacos (Han *et al.*, 2009; Duan *et al.*, 2011; Toughraï *et al.*, 2015), descontaminação de água (Hua *et al.*, 2011; Parasuraman e Serpe, 2011b; a; Parasuraman *et al.*, 2012){Toughraï, 2015, Reduction-sensitive amphiphilic triblock copolymers self-assemble into stimuli-responsive micelles for drug delivery;Duan, 2011, Chitosan-g-poly(N-isopropylacrylamide) based nanogels for tumor extracellular targeting}, até modificadores reológicos na recuperação avançada de petróleo (Thorne *et al.*, 2011; Chen *et al.*, 2013).

Boa parte desses sistemas termoassociativos é baseada em copolímeros enxertados que possuem uma cadeia principal hidrofílica e enxertos termorresponsivos, os quais exibem uma temperatura consoluta inferior (*lower critical solution temperature* – LCST) em água (Cheaburu *et al.*, 2013). Com o aquecimento, microdomínios envolvendo vários enxertos são formados em regime semidiluído, mas separação de fases macroscópica é impedida ou dificultada pela cadeia principal hidrossolúvel (Hourdet *et al.*, 1994; Bokias *et al.*, 2001; Vasile, Bumbu, Mylonas, *et al.*, 2004).

A cadeia principal desses copolímeros tem sido constituída tanto de polímeros sintéticos, como o poli(ácido acrílico) (Durand e Hourdet, 1999; 2000a; b; Petit *et al.*, 2007) e o poli(ácido maleico-*alt*-acetato de vinila) (Vasile, Bumbu, Mylonas, *et*

*al.*, 2004), quanto naturais, como a carboximetilcelulose (Bokias *et al.*, 2001; Aubry *et al.*, 2003; Vasile, Bumbu, Dumitriu, *et al.*, 2004; Lü *et al.*, 2011), a goma xantana (Tizzotti *et al.*, 2010), o alginato (Cheaburu *et al.*, 2013) e a quitosana (Seetapan *et al.*, 2006). Em especial, a utilização de biopolímeros tem sido cada vez mais importante, tendo em vista a crescente preocupação industrial na produção de materiais ambientalmente mais seguros e de fonte renovável (Azevedo *et al.*, 2007; Brito *et al.*, 2011). A carboximetilcelulose (CMC), em particular, é um derivado da celulose que tem recebido grande atenção em virtude de sua solubilidade em água, baixo custo, biodegradabilidade e baixa toxicidade, sendo muito usada na indústria devido a sua propriedade espessante (Pensini *et al.*, 2013; Shakun *et al.*, 2013; Arinaitwe e Pawlik, 2014).

Os oligômeros compostos por meros de óxido de etileno e óxido de propileno com terminação amino constituem uma das classes de materiais com *LCST* conhecida pelo nome comercial de Jeffamine® (Belbekhouche, Desbrières, *et al.*, 2013). As diferenças na razão óxido de etileno/óxido de propileno geram diferenças na massa molar e na *LCST* dessas oligoéteraminas, sendo que esta última pode variar desde ~15 °C até as altas temperaturas encontradas nos reservatórios petrolíferos (>80 °C) (Azzam *et al.*, 2010; Mocanu *et al.*, 2011; Dulong *et al.*, 2012; Mocanu *et al.*, 2012). A presença de grupos hidrofílicos e hidrofóbicos na cadeia das poliéteraminas promove a separação de fases em meio aquoso, devido ao rápido equilíbrio de hidratação-desidratação das cadeias, em resposta a pequenas variações na temperatura por volta da *LCST* (Belbekhouche, Desbrières, *et al.*, 2013; Belbekhouche, Dulong, *et al.*, 2013; Marques *et al.*, 2018).

Karakasyan e colaboradores (2009) prepararam um copolímero de CMC enxertado com Jeffamine® M-2005 (razão óxido de etileno/óxido de propileno = 6/29) em meio aquoso ácido, na presença dos agentes de acoplamento EDC/NHS. A síntese foi realizada a 10 °C, para evitar que ocorresse a precipitação da Jeffamine® M-2005, que apresenta uma temperatura de turvação por volta de 25 °C em água, ou seja, essa é a temperatura em que o sistema passa de translúcido para opaco, indicando transição de fases do oligômero. Foi observado que a temperatura para início da associação entre os enxertos variou com a concentração do copolímero e a adição de K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, sendo de 39,5 °C a 1% de copolímero em água, de 32,2 °C a 3% de copolímero em água, e de 15,8 °C a 3% de copolímero em 0,4 mol/kg de K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (Karakasyan *et al.*, 2008).

Nesse sentido, copolímeros termoassociativos foram preparados, utilizando a carboximetilcelulose como cadeia principal hidrossolúvel e diferentes quantidades de cadeias de Jeffamine® M-2070 (razão óxido de etileno/óxido de propileno = 33/10) como enxertos termorresponsivos, com o intuito de obter materiais com temperaturas de turvação mais elevadas e ajustáveis pela adição de sal. A relação entre estrutura e as propriedades destes copolímeros foi investigada em NaCl 0,5M e K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 0,5M.



## 2 | MATERIAIS E MÉTODOS

### 2.1 Materiais

A carboximetilcelulose sódica (CMC) foi fornecida pela Sigma-Aldrich e a massa molar ponderal média indicada pelo fabricante foi de  $9,0 \times 10^4$  g/mol. O grau de substituição (DS) da CMC, igual a 1, foi determinado por RMN  $^1\text{H}$ , conforme descrito na literatura (Ho, 1980). A Jeffamine<sup>®</sup> M-2070 foi gentilmente doada pela Huntsman. A proporção óxido de propileno/óxido de etileno (10/33) e a massa molar de 2048 g/mol foram determinados por RMN  $^1\text{H}$ , como descrito na literatura (Hourdet *et al.*, 1997; Park *et al.*, 2011).

Os ativadores da copolimerização, hidrocloreto de 1-(3-(dimetilamino)propil)-3-etilcarbodiimida (EDC) e *N*-hidroxisuccinimida (NHS), foram fornecidos pela Carbosynth. Cloreto de sódio (NaCl), água deuterada ( $\text{D}_2\text{O}$ ) e sal de sódio do ácido 3-(trimetilsilil)-3,3,2,2-tetradeutériopropionico ( $(\text{CH}_3)_3\text{SiCD}_2\text{CD}_2\text{CO}_2\text{Na}$ ) foram fornecidos pela Sigma-Aldrich. Carbonato de potássio ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ ) foi fornecido pela Analar Normapur e nitrato de sódio ( $\text{NaNO}_3$ ) foi adquirido da Merck. Todos os materiais foram usados sem purificação prévia.

### 2.2 Síntese dos Copolímeros

A síntese dos copolímeros ocorreu em meio aquoso, utilizando o par EDC/NHS como agentes de acoplamento, conforme apresentado previamente por nosso grupo de pesquisa (Marques *et al.*, 2018) (Tabela 1). A CMC foi dissolvida por meio da adição de 1,0 g do polissacarídeo em 150 mL de água destilada, que foi deixada sob agitação magnética constante, durante 24 horas. A Jeffamine<sup>®</sup> foi dissolvida, separadamente, em 50 mL de água destilada. As soluções de CMC e Jeffamine<sup>®</sup> foram combinadas e mais 50 mL da água foram adicionados à mistura resultante, que foi deixada sob agitação magnética constante por mais 30 minutos. Em seguida, o pH foi ajustado em  $\sim 5$ , por meio da adição de HCl 0,1 M. Após 30 minutos, NHS e EDC foram adicionados ao meio reacional e a reação ocorreu durante 24 horas, à temperatura ambiente ( $\sim 25$  °C).

Os copolímeros foram purificados por filtração tangencial, usando cápsulas (Pall<sup>®</sup>) com tamanho de corte de 10000 g/mol. O sistema foi lavado com NaCl 0,5 M (Hourdet *et al.*, 1997), sendo a eliminação da Jeffamine<sup>®</sup> M-2070 verificada por análises de RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{D}_2\text{O}$ ) de alíquotas rotaevaporadas do filtrado. Finalmente, o sistema foi lavado com água destilada até que a condutividade atingisse  $\sim 10$   $\mu\text{S}/\text{cm}$  (Marques *et al.*, 2016), e os copolímeros foram recuperados por liofilização.

Copolímero	CMC	Jeffamine <sup>®</sup> M-2070	Agentes de acoplamento	
		COO <sup>-</sup> (mol/L)	NH <sub>2</sub> (mol/L)	EDC (mol/L)

<b>CMC-g-J2</b>	1	2	4	2
<b>CMC-g-J05</b>	1	0.5	4	2

Tabela 1 – Concentração molar dos reagentes usados na síntese dos copolímeros

### 2.3 Espectroscopia no Infravermelho

Os espectros na região do infravermelho foram obtidos em um espectrômetro Spectrum Two™ FT-IR da Perkin Elmer. As amostras sólidas foram analisadas em pastilhas de KBr, no intervalo de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ . Já a amostra líquida, a Jeffamine® M-2070, foi analisada diretamente em uma janela de  $\text{CaF}_2$ , no intervalo de 4000 a 1000  $\text{cm}^{-1}$ .

### 2.4 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN $^1\text{H}$ )

Os espectros de ressonância magnética nuclear de hidrogênio foram obtidos em um espectrômetro Bruker Avance DRX400 de 400 MHz, usando  $\text{D}_2\text{O}$  como solvente e o sal de sódio do ácido 3-(trimetilsilil)-3,3,2,2-tetradetúriopropionico ( $\delta = 0,00$  ppm) como padrão interno (D'este *et al.*, 2012).

### 2.5 Espalhamento de Luz Dinâmico e Estático

Medidas de espalhamento de luz dinâmico (DLS) e estático (SLS) foram realizadas utilizando-se um goniômetro ALV-5000/ALV, equipado com laser polarizado linear de He-Ne operando a um comprimento de onda de 632,8 nm, um detector de ângulo móvel e um correlator digital múltiplo  $\tau$  ALV-5000/EPP. A temperatura foi mantida a 25 °C por meio de um banho termostatizado acoplado ao equipamento. O ângulo de espalhamento variou de 40 a 150°, com intervalos de 5°. As soluções poliméricas foram filtradas em cubetas cilíndricas de vidro de 10 mm, por meio de membranas MILLIPORE Millex® LCR de 0,45  $\mu\text{m}$ .

As análises de DLS foram realizadas com tempo de 300 segundos para cada ângulo. Os dados foram coletados usando o programa ALV Correlator Control. As distribuições dos tempos de relaxação ( $\tau$ ) foram obtidas através da análise CONTIN da função de autocorrelação ( $g^{(2)}-1$ ) (Otsuka *et al.*, 2010; Zepon *et al.*, 2015). Os coeficientes de difusão,  $D$ , foram calculados a partir da Equação 1, em que  $\Gamma$  é a frequência de relaxação ( $\Gamma = \tau^{-1}$ ) e  $q$  é o vetor de espalhamento, definido pela Equação 2. Na Equação 2,  $\lambda$  é o número de onda da radiação incidente (632.8 nm),  $\theta$  é o ângulo de espalhamento e  $n$  é o índice de refração do solvente. O raio hidrodinâmico ( $R_h$ ) foi calculado a partir da equação de Stokes-Einstein (Equação 3), na qual  $k_B$  é a constante de Boltzmann ( $1,38064852 \times 10^{-23}$  J.K $^{-1}$ ) e  $\eta$  é a viscosidade do solvente.

$$\frac{\Gamma}{q^2} \Big|_{q \rightarrow 0} = D \quad (1)$$

$$q = \frac{4\pi n}{\lambda} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \quad (2)$$

$$R_h = \frac{k_B T}{6\pi\eta D} \quad (3)$$

Nas análises de SLS, a intensidade do espalhamento das soluções poliméricas em diferentes concentrações de polímero foi corrigida pelo sinal do NaNO<sub>3</sub> 0,1M (solvente) e normalizada pelo sinal do tolueno (padrão). Os valores de massa molar ponderal média, ( $M_w$ ), raio de giração ( $R_g$ ) e segundo coeficiente virial ( $A_2$ ) foram determinados através da dupla extrapolação, a ângulo zero e concentração zero, através do método de Zimm (Vidal *et al.*, 2008), com o auxílio do programa ALV Static & Dinamic FIT and PLOT. O incremento do índice de refração (dn/dc) utilizado para as soluções aquosas de CMC e dos copolímeros foi de 0,163 mL/g, conforme valor encontrado na literatura para CMC dissolvida em NaNO<sub>3</sub> 0,1M, a um comprimento de onda de 632,8 nm (Hoogendam *et al.*, 1998). Considerou-se que o dn/dc não variou significativamente após a modificação química da CMC.

## 2.6 UV-vis

A determinação da temperatura de turvação (*CPT – cloud point temperature*) das amostras, em diferentes meios aquosos, foi feita em um espectrofotômetro UV-vis Cary 50 Bio da Varian, acoplado a um banho termostático. A *CPT* foi definida como a temperatura na qual a transmitância da solução foi reduzida em 50% do valor inicial (Qiu *et al.*, 2007; Xu *et al.*, 2007).

## 3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

O espectro no infravermelho do CMC-*g*-J05 (Figura 1) confirma que a reação de enxertia foi realizada com sucesso, através da presença das bandas características de amida I (C=O) e amida II (N-H), em 1650 e 1550 cm<sup>-1</sup>, respectivamente. Além disso, o copolímero apresentou uma larga banda em 3420 cm<sup>-1</sup>, atribuída à deformação axial de hidroxilas da CMC e a banda a 2920 cm<sup>-1</sup> de deformação axial de C-H da CMC e da Jeffamine<sup>®</sup> M-2070. A deformação axial assimétrica dos grupos carboxilato da CMC foi detectado em 1559 cm<sup>-1</sup>, e a banda em torno de 1100 cm<sup>-1</sup> foi atribuída à deformação axial C-O do polissacarídeo e da Jeffamine<sup>®</sup> M-2070. O mesmo perfil foi apresentado para o copolímero CMC-*g*-J2 (dados não mostrados) (Campana-Filho e De Britto, 2009; Belbekhouche *et al.*, 2011; Dulong *et al.*, 2012; Yadollahi e Namazi, 2013).

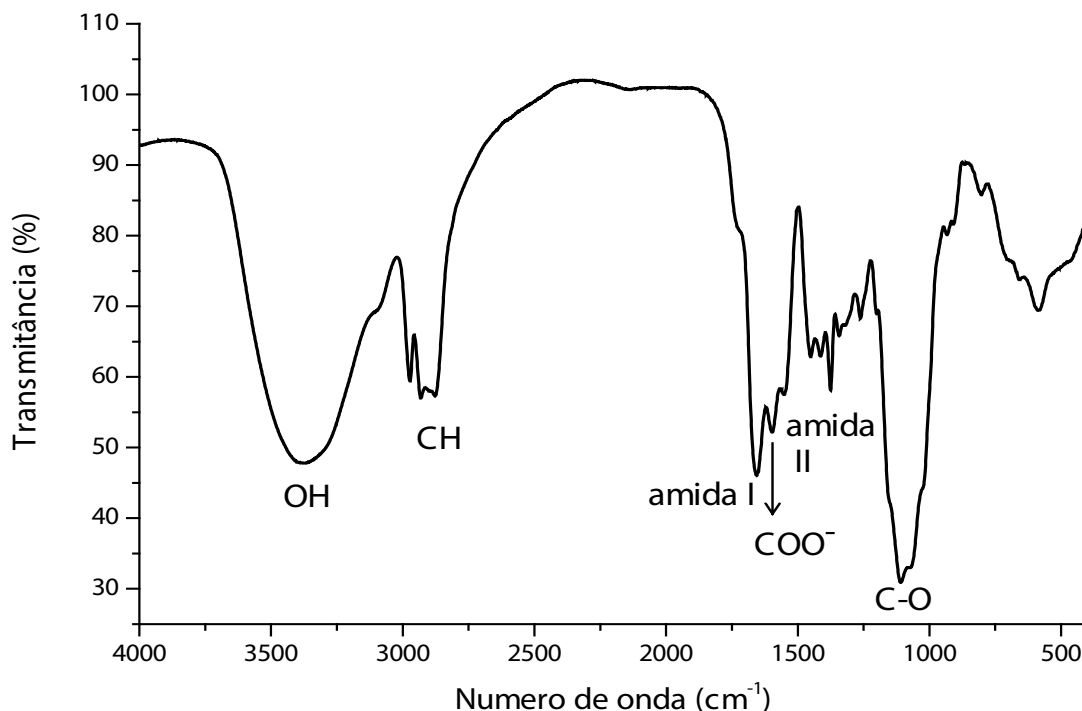


Figura 1. Espectro no infravermelho para o CMC-g-J05

A Tabela 2 apresenta os valores de massa molar ponderal média ( $M_w$ ), segundo coeficiente do virial ( $A_2$ ), e raio de giração ( $R_g$ ). Tanto a CMC quanto os copolímeros apresentaram valores de  $A_2$  positivos em  $\text{NaNO}_3$  0,1M, indicando boa interação polímero-solvente. Ao mesmo tempo, o  $R_g$  dos copolímeros foi maior em relação ao da CMC, mostrando um aumento no raio do centro de massa quando a CMC foi modificada quimicamente. A massa molar da CMC foi de  $9,0 \times 10^4$  g/mol, mesmo valor informado pelo fabricante. Os copolímeros apresentaram massa molar maior que a CMC, sendo que, a maior massa molar foi obtida para o copolímero com maior porcentagem de enxertia, o que também contribuiu para confirmar a reação entre as cadeias de Jeffamine<sup>®</sup> M-2070 e a cadeia principal do polissacarídeo.

Amostra	Porcentagem de enxertia - E(%)*	$M_w$ (g.mol <sup>-1</sup> )	$A_2$ (mol.L .g <sup>-2</sup> )	$R_g$ (nm)
CMC	-	$9,0 \times 10^4$	$9,1 \times 10^{-6}$	43,1
CMC-g-J05	8	$3,0 \times 10^5$	$1,9 \times 10^{-6}$	57,2
CMC-g-J2	14	$4,3 \times 10^5$	$6,9 \times 10^{-7}$	68,3

Tabela 2 – Porcentagem de enxertia (E) %, massa molar ponderal média ( $M_w$ ), segundo coeficiente virial ( $A_2$ ), e raio de giração ( $R_g$ ) CMC e seus copolímeros

\*determinada por RMN <sup>1</sup>H:  $E\% = [I_{\text{CH}_3} / (3 \cdot n_{\text{CH}_3} \cdot I_{\text{Hanomérico}})] \times 100$ ;  $I_{\text{CH}_3}$  = integral dos grupos -CH<sub>3</sub> dos meros do óxido de propileno;  $n_{\text{CH}_3}$  = número de meros de óxido de propileno na cadeia da Jeffamine<sup>®</sup>;  $I_{\text{Hanomérico}}$  = integral do pico do hidrogênio anomérico da CMC (pico base).

A Tabela 3 mostra os valores de raio hidrodinâmico e temperatura de turvação das amostras. Em meio salino, as cargas da CMC são blindadas, o que leva a uma contração

das cadeias do polissacarídeo. O raio hidrodinâmico dos copolímeros aumentou em relação ao raio da CMC e foi maior para o copolímero CMC-*g*-J2, provavelmente em função do maior número de enxertos, que atuam como espaçadores, dificultando a contração em meio salino.

Apenas o CMC-*g*-Jef2 apresentou temperatura de turvação nos dois meios avaliados. A CMC é hidrofílica e não possui característica termorresponsiva (De Lima *et al.*, 2012), logo não apresenta temperatura de turvação. No caso do CMC-*g*-J05, em função da baixa enxertia, o comportamento termossensitivo foi observado apenas em  $K_2CO_3$  0,5M. Isso pode ser explicado em função de dois fatores: (i) maior força iônica do  $K_2CO_3$  0,5 M (1,5) em relação ao NaCl 0,5M (0,5); (ii) o  $CO_3^{2-}$  é um dos ânions que faz parte da conhecida série de Hofmeister com grande capacidade em diminuir as interações polímero-solvente, seja por interação direta com as porções hidrofílicas do polímero (Deyerle e Zhang, 2011) ou por interações do ânion com a água de hidratação do polímero, que diminuem a solvatação das macromoléculas (Hourdet *et al.*, 1994).

Amostra	Raio hidrodinâmico - $R_h$ (nm)		Temperatura de turvação (°C)	
	NaCl 0,5 M	$K_2CO_3$ 0,5 M	NaCl 0,5M	$K_2CO_3$ 0,5 M
CMC	12	13	-	-
CMC- <i>g</i> -J05	18	15	-	90
CMC- <i>g</i> -J2	26	18	90	45

Tabela 3. Raio hidrodinâmico e temperatura de turvação da CMC e seus copolímeros

#### 4 | CONCLUSÕES

Copolímeros de CMC-*g*-oligo(óxido de etileno-co-óxido de propileno) foram preparados com sucesso, como confirmado pelo aparecimento das bandas de amida I e amida II no espectro de IV dos copolímeros. As propriedades físico-químicas dos materiais variaram em função da porcentagem de enxertia. A CMC modificada com maior quantidade de oligômero termorresponsivo (14%) apresentou menores valores de temperatura de turvação que o copolímero com 8% de enxertia, já que quanto maior a quantidade de um enxerto termorresponsivo, menor a temperatura necessária para ocorrer a turvação do copolímero em um meio. Além disso, quanto maior a quantidade de enxertos na cadeia de CMC, maiores os valores de  $M_w$  e  $R_g$  esperados para um sistema com boa interação polímero-solvente ( $A_2$  positivo), bem como maior o valor do raio hidrodinâmico, provavelmente porque os enxertos atuam como espaçadores, aumentando o volume hidrodinâmico do polímero no meio.

## 5 | AGRADECIMENTOS

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001. Os autores também agradecem ao CNRS, ao Institute Carnot Polynat e ao Labex ARCANE pelo suporte financeiro.

## REFERÊNCIAS

- ARINAITWE, E.; PAWLIK, M. Dilute solution properties of carboxymethyl celluloses of various molecular weights and degrees of substitution. **Carbohydrate Polymers**, v. 99, n. 0, p. 423-431, 1/2/ 2014. ISSN 0144-8617. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S014486171300814X> >.
- AUBRY, T. et al. Rheological study of semidilute aqueous solutions of a thermoassociative copolymer. **Journal of Rheology**, v. 47, n. 2, p. 577-587, Mar-Apr 2003. ISSN 0148-6055. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000181414600016 >.
- AZEVEDO, V. V. C. et al. Quitina e Quitosana: aplicações como biomateriais. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 2, n. 3, p. 27-34, 2007. ISSN 1809-8797. Disponível em: < <http://www.dema.ufcg.edu.br/revista/index.php/REMAP/article/view/46/81> >.
- AZZAM, F. et al. Preparation by grafting onto, characterization, and properties of thermally responsive polymer-decorated cellulose nanocrystals. **Biomacromolecules**, v. 11, n. 12, p. 3652-3659, 2010. ISSN 15257797 (ISSN). Disponível em: < <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-78650261216&partnerID=40&md5=0e80061a0c86c12e4bb4e3856a20aed6> >.
- BELBEKHOUCHE, S. et al. Synthesis and characterization of thermosensitive and pH-sensitive block copolymers based on polyetheramine and pullulan with different length. **Carbohydrate Polymers**, v. 86, n. 1, p. 304-312, // 2011. ISSN 01448617 (ISSN). Disponível em: < <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-79959361855&partnerID=40&md5=32c068d8b763a845e9aba08bc90233a2> >.
- BELBEKHOUCHE, S. et al. Organization of "Pullulan" -block-polyether copolymers at the aqueous solution/air interface. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 398, p. 134-141, // 2013. ISSN 00219797 (ISSN). Disponível em: < <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-84876460304&partnerID=40&md5=135a3f942e607c91d54338ec57814087> >.
- BELBEKHOUCHE, S. et al. Saccharide effect on the LCST property of a polyether: Influence of structure and length. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 428, p. 25-31, // 2013. ISSN 09277757 (ISSN). Disponível em: < <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-84876425774&partnerID=40&md5=50807e4268c753395857657c4699d494> >.
- BOKIAS, G. et al. Synthesis and aqueous solution properties of novel thermoresponsive graft copolymers based on a carboxymethylcellulose backbone. **Macromolecules**, v. 34, n. 14, p. 4958-4964, // 2001. ISSN 00249297 (ISSN). Disponível em: < <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-0035800297&partnerID=40&md5=13060776af396156fd76d64324e07086> >.
- BRITO, G. F. et al. Biopolímeros, Polímeros Biodegradáveis e Polímeros Verdes. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 6, n. 2, p. 127-139, 2011. ISSN 1809-8797. Disponível em: < <http://www.dema.ufcg.edu.br/revista/index.php/REMAP/article/view/222/204> >.
- CAMPANA-FILHO, S. P.; DE BRITTO, D. Estudo das interações entre o complexo polieletrólítico trimetilquitosana/ carboximetilcelulose e cu+2, ácido húmico e atrazina em solução aquosa Study of the interactions between the polyelectrolyte complex trimethylchitosan carboxymethylcellulose and cu+2, humic acid and atrazine in aqueous solution. **Química Nova**, v. 32, n. 6, p. 1461-1466, //

2009. ISSN 01004042 (ISSN). Disponível em: < <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-70349906318&partnerID=40&md5=a78f21ea16ed03cd5fa1b01942a50886> >.

CHEABURU, C. N. et al. Thermoresponsive sodium alginate-g-poly(N-isopropylacrylamide) copolymers III. Solution properties. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 127, n. 5, p. 3340-3348, // 2013. ISSN 00218995 (ISSN). Disponível em: < <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-84870566511&partnerID=40&md5=d46eb50284c411bc1f7667113fa732fd> >.

CHEN, Q. et al. Thermoviscosifying polymer used for enhanced oil recovery: Rheological behaviors and core flooding test. **Polymer Bulletin**, v. 70, n. 2, p. 391-401, 2013. ISSN 01700839 (ISSN). Disponível em: < <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-84878519946&partnerID=40&md5=47d16d685c0b81803c8d35b658337c1b> >.

D'ESTE, M.; ALINI, M.; EGLIN, D. Single step synthesis and characterization of thermoresponsive hyaluronan hydrogels. **Carbohydrate Polymers**, v. 90, n. 3, p. 1378-1385, 2012. ISSN 01448617. Disponível em: < <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-84865627287&partnerID=40&md5=6135bf737c5afc885d4130334f50ecbd> >.

DE LIMA, B. V. et al. Temperature-induced thickening of sodium carboxymethylcellulose and poly(N-isopropylacrylamide) physical blends in aqueous solution. **Polymer Bulletin**, v. 69, n. 9, p. 1093-1101, // 2012. ISSN 01700839 (ISSN). Disponível em: < <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-84870052950&partnerID=40&md5=ade18f02d7102d5752a7043d58a9f6c1> >.

DEYERLE, B. A.; ZHANG, Y. Effects of Hofmeister anions on the aggregation behavior of PEO-PPO-PEO triblock copolymers. **Langmuir**, v. 27, n. 15, p. 9203-9210, 2011. ISSN 07437463 (ISSN). Disponível em: < <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-79960765239&partnerID=40&md5=a1b43ec2b533a62a248010e41d940b2d> >.

DUAN, C. et al. Chitosan-g-poly(N-isopropylacrylamide) based nanogels for tumor extracellular targeting. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 409, n. 1-2, p. 252-259, 2011. ISSN 03785173 (ISSN). Disponível em: < <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-79955036331&partnerID=40&md5=92973d6a8209d79956b3c9b852f1a30b> >.

DULONG, V. et al. Amphiphilic and thermosensitive copolymers based on pullulan and Jeffamine®: Synthesis, characterization and physicochemical properties. **Carbohydrate Polymers**, v. 87, n. 2, p. 1522-1531, // 2012. ISSN 01448617 (ISSN). Disponível em: < <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-81255133999&partnerID=40&md5=7d83d40f6eaa8df3f20ae5e174e4dd6e> >.

DURAND, A.; HOURDET, D. Synthesis and thermoassociative properties in aqueous solution of graft copolymers containing poly(N-isopropylacrylamide) side chains. **Polymer**, v. 40, n. 17, p. 4941-4951, // 1999. ISSN 00323861 (ISSN). Disponível em: < <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-0032805815&partnerID=40&md5=80b67085a5fdc575d9ede98abeed8a17> >.

DURAND, A.; HOURDET, D. Thermoassociative graft copolymers based on poly(N-isopropylacrylamide): Effect of added co-solutes on the rheological behaviour. **Polymer**, v. 41, n. 2, p. 545-557, // 2000a. ISSN 00323861 (ISSN). Disponível em: < <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-0033990301&partnerID=40&md5=d196e42c25011cc63784030fe2415893> >.

DURAND, A.; HOURDET, D. Thermoassociative graft copolymers based on poly(N-isopropylacrylamide): Relation between the chemical structure and the rheological properties. **Macromolecular Chemistry and Physics**, v. 201, n. 8, p. 858-868, // 2000b. ISSN 10221352 (ISSN). Disponível em: < <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-0001397175&partnerID=40&md5=9914203e2051c92938826fb14f268c27> >.

HAN, J. et al. Photopolymerization of methacrylated chitosan/PNIPAAm hybrid dual-sensitive hydrogels as carrier for drug delivery. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 44, n. 3, p. 229-235, 2009. ISSN 01418130 (ISSN). Disponível em: < <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-60349112307&partnerID=40&md5=991059ac36ed53ca849a94d0d3c43a94> >.

HO, F. F. L. Proton nuclear magnetic resonance spectrometry for determination of substituents and their distribution in carboxymethylcellulose. **Analytical Chemistry**, v. 52, n. 6, p. 913-916, // 1980. ISSN 00032700 (ISSN). Disponível em: < <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-0019020748&partnerID=40&md5=058bc9d570794c23b1dc9af85548f133> >.

HOOGENDAM, C. W. et al. Persistence length of carboxymethyl cellulose as evaluated from size exclusion chromatography and potentiometric titrations. **Macromolecules**, v. 31, n. 18, p. 6297-6309, 1998. ISSN 00249297. Disponível em: < <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-0032497176&partnerID=40&md5=afc236787862429dcfdb95387d0e67f2> >.

HOURDET, D.; L'ALLORET, F.; AUDEBERT, R. Reversible thermo-thickening of aqueous polymer solutions. **Polymer**, v. 35, n. 12, p. 2624-2630, // 1994. ISSN 00323861 (ISSN). Disponível em: < <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-0001178393&partnerID=40&md5=0a988aab3ba457e692307bd7e8da0a3f> >.

HOURDET, D.; L'ALLORET, F.; AUDEBERT, R. Synthesis of thermoassociative copolymers. **Polymer**, v. 38, n. 10, p. 2535-2547, // 1997. ISSN 00323861 (ISSN). Disponível em: < <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-0031143301&partnerID=40&md5=c4a89641e67ba6ba41d49a9e1013dfb9> >.

HUA, D. et al. Smart chitosan-based stimuli-responsive nanocarriers for the controlled delivery of hydrophobic pharmaceuticals. **Macromolecules**, v. 44, n. 6, p. 1298-1302, 2011. ISSN 00249297 (ISSN). Disponível em: < <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-79952749032&partnerID=40&md5=771ec097021e44ffae5fda0f72468d0d> >.

KARAKASYAN, C. et al. Synthesis and rheological properties of responsive thickeners based on polysaccharide architectures. **Biomacromolecules**, v. 9, n. 9, p. 2419-2429, 2008. ISSN 15257797 (ISSN). Disponível em: < <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-52649118133&partnerID=40&md5=09be7062df5f2a3be19aa9b0d166312d> >.

LÜ, S.; LIU, M.; NI, B. Degradable, injectable poly(N-isopropylacrylamide)-based hydrogels with low gelation concentrations for protein delivery application. **Chemical Engineering Journal**, v. 173, n. 1, p. 241-250, 2011. ISSN 13858947 (ISSN). Disponível em: < <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-81155160935&partnerID=40&md5=6085cff48a2431d256d252bd32a925fd> >.

MARQUES, N. D. N. et al. Synthesis and characterization of carboxymethylcellulose grafted with thermoresponsive side chains of high LCST: The high temperature and high salinity self-assembly dependence. **Carbohydrate Polymers**, v. 184, p. 108-117, 2018. ISSN 01448617. Disponível em: < <https://www.scopus.com/inward/record.uri?eid=2-s2.0-85039155297&doi=10.1016%2fj.carbpol.2017.12.053&partnerID=40&md5=f42426d11b9281a4e48bf57af20edf6f> >.

MARQUES, N. N. et al. PNIPAM-based graft copolymers prepared using potassium persulfate as free-radical initiator: synthesis reproducibility. **Colloid and Polymer Science**, p. 1-11, 2016. ISSN 0303402X. Disponível em: < <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-84960328325&partnerID=40&md5=59ffcf8dc51b2271d6b9ca9c8a502cf9> >.

MOCANU, G. et al. New anionic amphiphilic thermosensitive pullulan derivatives. **Carbohydrate Polymers**, v. 84, n. 1, p. 276-281, // 2011. ISSN 01448617 (ISSN). Disponível em: < <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-78951470246&partnerID=40&md5=29b1abe5dc9e607e9df89ab5733fb8e8> >.

MOCANU, G. et al. Multi-responsive carboxymethyl polysaccharide crosslinked hydrogels containing Jeffamine side-chains. **Carbohydrate Polymers**, v. 89, n. 2, p. 578-585, // 2012. ISSN 01448617 (ISSN). Disponível em: < <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-84861099163&partnerID=40&md5=d5464d3c335512a57fa767ca11121b63> >.

OTSUKA, I. et al. Thermoresponsive vesicular morphologies obtained by self-assemblies of hybrid oligosaccharide-block-poly(N-isopropylacrylamide) copolymer systems. **Langmuir**, v. 26, n. 4, p. 2325-2332, 2010. ISSN 07437463. Disponível em: < <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0->



77149126429&partnerID=40&md5=a663fd4bffa988df3987f57d675c3245 >.

PARASURAMAN, D.; LEUNG, E.; SERPE, M. J. Poly (N-isopropylacrylamide) microgel based assemblies for organic dye removal from water: microgel diameter effects. **Colloid and Polymer Science**, p. 1-12, 2012. ISSN 0303402X (ISSN). Disponível em: < <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-84858029194&partnerID=40&md5=cfda77590daf777c00e5416d24ce9368> >.

PARASURAMAN, D.; SERPE, M. J. Poly (N-isopropylacrylamide) microgel-based assemblies for organic dye removal from water. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 3, n. 12, p. 4714-4721, 2011a. ISSN 19448244 (ISSN). Disponível em: < <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-84857727566&partnerID=40&md5=525f20ece022885157971a5c6ee6982a> >.

PARASURAMAN, D.; SERPE, M. J. Poly (N-isopropylacrylamide) microgels for organic dye removal from water. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 3, n. 7, p. 2732-2737, 2011b. ISSN 19448244 (ISSN). Disponível em: < <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-80053625399&partnerID=40&md5=46c47ef305ae2eb0a53925b7293523c8> >.

PARK, Y. et al. Investigation of CO<sub>2</sub> capture mechanisms of liquid-like nanoparticle organic hybrid materials via structural characterization. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 13, n. 40, p. 18115-18122, 2011. ISSN 14639076 (ISSN). Disponível em: < <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-80053508342&partnerID=40&md5=902af1e47e1956b8057c5b3aaac83d84> >.

PENSINI, E. et al. Carboxymethyl cellulose binding to mineral substrates: Characterization by atomic force microscopy-based Force spectroscopy and quartz-crystal microbalance with dissipation monitoring. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 402, n. 0, p. 58-67, 7/15/ 2013. ISSN 0021-9797. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021979713003111> >.

PETIT, L. et al. Synthesis of graft polyacrylamide with responsive self-assembling properties in aqueous media. **Polymer**, v. 48, n. 24, p. 7098-7112, // 2007. ISSN 00323861 (ISSN). Disponível em: < <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-35748946361&partnerID=40&md5=a857373bbd428980cedb848753995a57> >.

QIU, X. P.; TANAKA, F.; WINNIK, F. M. Temperature-induced phase transition of well-defined cyclic poly(N-isopropylacrylamide)s in aqueous solution. **Macromolecules**, v. 40, n. 20, p. 7069-7071, 2007. ISSN 00249297. Disponível em: < <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-35348865540&partnerID=40&md5=8f5b2aa516e4a8c7bbc04ed1a6eb6a30> >.

SEETAPAN, N. et al. Linear viscoelasticity of thermoassociative chitosan-g-poly(N-isopropylacrylamide) copolymer. **Rheologica Acta**, v. 45, n. 6, p. 1011-1018, // 2006. ISSN 00354511 (ISSN). Disponível em: < <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-33747517562&partnerID=40&md5=6c494feb1059582b3f96707992e0b837> >.

SHAKUN, M.; HEINZE, T.; RADKE, W. Determination of the DS distribution of non-degraded sodium carboxymethyl cellulose by gradient chromatography. **Carbohydrate Polymers**, v. 98, n. 1, p. 943-950, 10/15/ 2013. ISSN 0144-8617. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0144861713006620> >.

THORNE, J. B.; VINE, G. J.; SNOWDEN, M. J. Microgel applications and commercial considerations. **Colloid and Polymer Science**, v. 289, n. 5-6, p. 625-646, 2011. ISSN 0303402X (ISSN). Disponível em: < <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-79959265019&partnerID=40&md5=5bcd5a31d0ec0b677893e73cd3b12710> >.

TIZZOTTI, M. et al. Synthesis of temperature responsive biohybrid guar-based grafted copolymers by click chemistry. **Macromolecules**, v. 43, n. 16, p. 6843-6852, // 2010. ISSN 00249297 (ISSN). Disponível em: < <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-77955726039&partnerID=40&md5=b3e11c74f5c1c2a2548ee51d78b30f91> >.

TOUGHRAÏ, S. et al. Reduction-sensitive amphiphilic triblock copolymers self-assemble into stimuli-

responsive micelles for drug delivery. **Macromolecular Bioscience**, v. 15, n. 4, p. 481-489, 2015. ISSN 16165187 (ISSN). Disponível em: < <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-84927168983&partnerID=40&md5=80be19b2afdfa8be0327ab1fa0583189> >.

VASILE, C. et al. Comparative study of the behavior of carboxymethyl cellulose-g-poly(N-isopropylacrylamide) copolymers and their equivalent physical blends. **European Polymer Journal**, v. 40, n. 6, p. 1209-1215, // 2004. ISSN 00143057 (ISSN). Disponível em: < <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-2342659750&partnerID=40&md5=dbd4992d1686beca632e22eed15f6cf0> >.

VASILE, C. et al. Thermoresponsive behaviour in aqueous solution of poly(maleic acid-alt-vinyl acetate) grafted with poly(N-isopropylacrylamide). **Polymer International**, v. 53, n. 8, p. 1176-1179, // 2004. ISSN 09598103 (ISSN). Disponível em: < <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-3342934238&partnerID=40&md5=c5fae38ce8dab009c9b6f19152b22cae> >.

VIDAL, R. R. L.; BALABAN, R.; BORSALI, R. Amphiphilic derivatives of carboxymethylcellulose: Evidence for intra- and intermolecular hydrophobic associations in aqueous solutions. **Polymer Engineering and Science**, v. 48, n. 10, p. 2011-2026, 2008. ISSN 00323888 (ISSN).

XU, J.; YE, J.; LIU, S. Synthesis of well-defined cyclic poly(N-isopropylacrylamide) via click chemistry and its unique thermal phase transition behavior. **Macromolecules**, v. 40, n. 25, p. 9103-9110, 2007. ISSN 00249297. Disponível em: < <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-37549029211&partnerID=40&md5=4b97d57c0c99fa5c2a1ff0fcbdc28313> >.

YADOLLAHI, M.; NAMAZI, H. Synthesis and characterization of carboxymethyl cellulose/layered double hydroxide nanocomposites. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 15, n. 4, // 2013. ISSN 13880764 (ISSN). Disponível em: < <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-84874943952&partnerID=40&md5=1874e8cb2612d60e19cf591533154fd3> >.

ZEPON, K. M. et al. Glyco-nanoparticles made from self-assembly of maltoheptaose- block -poly(methyl methacrylate): Micelle, reverse micelle, and encapsulation. **Biomacromolecules**, v. 16, n. 7, p. 2012-2024, 2015. ISSN 15257797. Disponível em: < <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-84937060652&partnerID=40&md5=5c1c435d19be54793d7ce60076f4557d> >.

## PROPRIEDADES MECÂNICAS, TERMOMECÂNICAS, REOMETRIA DE TORQUE E MORFOLOGIA DE BLENDS PS/PP/PP RECICLADO COMPATIBILIZADAS COM O COPOLÍMERO SEBS

### **Carlos Bruno Barreto Luna**

Universidade Federal de Campina Grande  
Departamento de Engenharia de Materiais,  
Campina Grande – Paraíba

### **Eduardo da Silva Barbosa Ferreira**

Universidade Federal de Campina Grande  
Departamento de Engenharia de Materiais,  
Campina Grande – Paraíba

### **Danilo Diniz Siqueira**

Universidade Federal de Campina Grande  
Departamento de Engenharia de Materiais,  
Campina Grande – Paraíba

### **Edcleide Maria Araújo**

Universidade Federal de Campina Grande  
Departamento de Engenharia de Materiais,  
Campina Grande – Paraíba

### **Elieber Barros Bezerra**

Universidade Federal de Campina Grande  
Departamento de Engenharia de Materiais,  
Campina Grande – Paraíba

**RESUMO:** Neste estudo, foi avaliado o efeito da incorporação de PP reciclado ( $PP_{Rec}$ ) em blends de poliestireno (PS)/ polipropileno copolímero ( $PP_{Cop}$ ), compatibilizadas com estireno–(etileno/butileno)-estireno (SEBS). As blends foram preparadas, inicialmente, em uma extrusora de rosca dupla corrotacional e, posteriormente, os grânulos extrudados foram moldados por injeção. As misturas foram

avaliadas por reometria de torque, propriedades mecânicas, temperatura de amolecimento Vicat e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Por reometria de torque, verificou-se que as blends melhoraram a processabilidade em comparação ao PS. Os resultados mostraram que houve um aumento na resistência ao impacto, alongamento na ruptura e na temperatura de amolecimento Vicat, em relação ao poliestireno. Entretanto, houve perdas no módulo elástico e na resistência sob flexão. As morfologias obtidas por MEV são típicas de blends imiscíveis, apresentando separação de fases. Os resultados são importantes para a área da reciclagem, podendo levar a uma economia no produto final, uma vez que pode utilizar até 21% de  $PP_{Rec}$ , mantendo boas propriedades.

**PALAVRAS-CHAVE:** poliestireno, polipropileno, polipropileno reciclado, compatibilizante, blends poliméricas.

**ABSTRACT:** In this study, the effect of the incorporation of recycled PP ( $PP_{Rec}$ ) on polystyrene (PS)/polypropylene copolymer blends ( $PP_{Cop}$ ), compatibilized with styrene-(ethylene/butylene)-styrene (SEBS) was evaluated. The blends were initially prepared in a co-rotational twin-screw extruder, and the extruded granules were injection molded. The mixtures were evaluated by torque rheometry,

mechanical properties, Vicat softening temperature and scanning electron microscopy (SEM). The torque rheometry aided in verifying that the blends improved the processability in comparison to the PS. The results showed that there was an increase in impact strength, elongation at break and at Vicat softening temperature, in relation to polystyrene. However, there were losses in the elastic modulus and the flexural strength. The morphologies obtained by MEV are typical of immiscible blends, presenting phase separation. The results are important for the recycling area, which can lead to savings in the final product, since it can use up to 21% of  $PP_{Rec}$ , maintaining good properties.

**KEYWORDS:** polystyrene, polypropylene, recycled polypropylene, compatibilizer, polymer blends.

## 1 | INTRODUÇÃO

O poliestireno (PS) é um termoplástico amplamente utilizado no setor industrial para o desenvolvimento de produtos de consumo, sendo facilmente sintetizado, processado e reciclado. Apresenta resistência à degradação, transparência e baixo custo (CALLEJA *et al.*, 2004; LUNA *et al.*, 2018). Contudo, possui baixa resistência ao impacto e, por isso, dependendo da aplicação, necessita ser tenacificado (COUTINHO *et al.*, 2008). Para contornar esse problema do PS, a principal técnica utilizada pelas indústrias de polímeros tem sido o desenvolvimento de copolímeros ou misturas poliméricas (blendas) (RIBEIRO *et al.*, 2012; LUNA *et al.*, 2015).

A mistura de poliestireno e polipropileno (PP) é uma das mais estudadas, principalmente, pelo alto consumo, baixo custo e relevância tecnológica desses materiais (OLIVEIRA *et al.*, 2013). Assim, alguns trabalhos foram relatados na literatura (HUNG *et al.*, 2008; THIRTHA *et al.*, 2008; WU *et al.*, 2011) sobre o desenvolvimento de misturas poliméricas à base de poliestireno e polipropileno, sugerindo boas propriedades.

PARAMESWARANPILLAI *et al.* (2017) estudaram as propriedades mecânicas e a morfologia de blendas binárias (PS/PP) e ternárias (PS/PP/SEBS). Verificou-se que as blendas ternárias, especialmente aquelas com maior concentração de SEBS, exibiram excelente resistência ao impacto, assim como um aumento no alongamento da ruptura. Esse comportamento pode ser correlacionado com a morfologia, que demonstrou que o compatibilizante SEBS melhorou a adesão entre as fases PP e PS. Por outro lado, a resistência à tração tendeu a diminuir, indicando que as blendas tornaram mais flexíveis. Já o módulo de elasticidade foi dependente da concentração, apresentando resultados equiparáveis ao PP puro quando se adiciona teores mais elevados de PS. Os resultados mostraram que, dependendo da concentração, pode-se selecionar a melhor composição para aplicações específicas.

Estudos de misturas de PS/PP e PS/PP/SEBS são encontrados na literatura científica especializada (WANG *et al.*, 2003; DÍAZ *et al.*, 2005; OMONOV *et al.*, 2007; VIRGILIO *et al.*, 2009; WANG *et al.*, 2011), enfatizando, na grande maioria,

as propriedades mecânicas, térmicas, reológicas e morfológicas, sendo amplamente discutidas. Todavia, esses estudos utilizam o polipropileno virgem, não sendo encontrada menção sobre as misturas híbridas de polipropileno com polipropileno reciclado no desenvolvimento de blendas com matriz de poliestireno (PS), configurando, assim, um ponto relevante a ser estudado. Em vista disso, tornam-se justificáveis as pesquisas que avaliem a incorporação de um material pós-consumo (PP reciclado), nas propriedades finais de blendas de PS/PP compatibilizadas.

A prática do reaproveitamento de plásticos é uma técnica consolidada, sendo uma alternativa para reduzir a demanda por matérias-primas petroquímicas, contribuindo, assim, para a preservação dos recursos naturais e para a redução do preço do composto final (LUNA *et al.*, 2017; ARAÚJO & MORALES, 2018; DÍAZ *et al.*, 2018; WANG *et al.*, 2018).

Portanto, este trabalho teve como objetivo estudar a influência da incorporação de material reciclado pós-consumo de polipropileno (PP), na mistura virgem de PS/PP copolímero compatibilizada com SEBS, visando avaliar as propriedades reológicas, mecânicas, termomecânicas e a morfologia.

## 2 | MATERIAIS E MÉTODOS

### 2.1 Materiais

Como matriz polimérica, foi utilizado o poliestireno cristal (PS), comercializado com o código U249, densidade de 1,04 g/cm<sup>3</sup> e índice de fluidez de 15 g/10 min, fornecido na forma de pellets e fabricado pela Unigel S.A (Brasil).

Foi utilizado, como fase dispersa, o polipropileno copolímero heterofásico (PP<sub>Cop</sub>), comercializado com o código EP440P, na forma de pellets, densidade de 0,895 g/cm<sup>3</sup> e com índice de fluidez de 17 g/10 min (230°C/2,16 kg), adquirido da Braskem. Foi utilizado, como material reciclado, o polipropileno homopolímero (PP<sub>Rec</sub>), proveniente de recipientes industriais da cidade de Campina Grande-PB.

O copolímero estireno-(etileno-butileno)-estireno (SEBS) foi utilizado como agente compatibilizante, na forma de pó, sob o código G1652, contendo 30% de estireno e índice de fluidez (IF) de 5 g/10 min, fornecido pela Kraton.

### 2.2 Preparação do Polipropileno Reciclado (PP<sub>Rec</sub>)

Inicialmente, os recipientes de polipropileno reciclado (PP<sub>Rec</sub>) foram submetidos ao processo de separação, onde os rótulos de adesivos foram removidos. Os recipientes foram triturados em um moinho de facas, dando origem aos *flakes*. Posteriormente, os *flakes* passaram por uma lavagem com água, visando à retirada dos contaminantes e, subsequentemente, por um processo de secagem em uma estufa com vácuo por 24h, em temperatura de 60°C.

## 2.3 Preparação das Blendas

As blendas foram misturadas a seco e, posteriormente, processadas em uma extrusora de rosca dupla corrotacional modular, modelo ZSK (D = 18 mm e L/D = 40), da Coperion Werner-Pfleiderer, com temperatura de 190°C em todas as zonas, velocidade de rotação da rosca de 250 rpm e taxa de alimentação controlada de 4 kg/h, com perfil de rosca configurado com elementos de misturas distributivos e dispersivos. Após o processamento das blendas por extrusão, os materiais foram granulados e secos em uma estufa com vácuo por 24h, em temperatura de 60°C. O poliestireno (PS) foi processado e seco nas mesmas condições das blendas. A Tabela 1 ilustra as proporções em massa (%) das composições que foram utilizadas no desenvolvimento das blendas.

Misturas	PS	PP <sub>Cop</sub>	PP <sub>Rec</sub>	SEBS
	(% massa)	(% massa)	(% massa)	(% massa)
PS	100	-	-	-
PS/PP <sub>Cop</sub>	60	40	-	-
PS/PP <sub>Cop</sub> /PPr/SEBS	60	28	7	5
PS/PP <sub>Cop</sub> /PPr/SEBS	60	21	14	5
PS/PP <sub>Cop</sub> /PPr/SEBS	60	14	21	5

Tabela 1 – Composições das blendas com as proporções em massa (%).

Os materiais obtidos por extrusão foram moldados por injeção, em uma injetora Arburg, Modelo Allrounder 207C Golden Edition, para a obtenção de corpos de prova de impacto e flexão, segundo as normas ASTM D256 e ASTM D790, respectivamente. As condições de moldagem foram: perfil de temperatura de 190°C, em todas as zonas; temperatura do molde de 20°C; tempo de resfriamento no molde de 25 s; pressão de injeção e recalque, 1000 e 500 bar, respectivamente.

## 2.4 Caracterização das Amostras

As curvas reológicas foram obtidas em um misturador Haake PolyLab QC, da Thermo Scientific, com rotores do tipo roller, a 190°C, velocidade de rotação dos rotores de 60 rpm, sob atmosfera de ar, durante 10 min.

O ensaio de resistência ao impacto Izod foi realizado em corpos de prova entalhados, segundo a norma ASTM D256, em um aparelho da marca Ceast modelo Resil 5,5 J, operando com martelo de 2,75 J, em temperatura ambiente (~23°C). Os resultados foram analisados com uma média de dez corpos de prova.

Os testes de flexão foram realizados em uma máquina de ensaio universal da marca EMIC DL 2000, segundo a norma ASTM D790, operando em modo de flexão em três pontos, a uma velocidade de 1,6 mm/min, com separação entre os apoios de 40 mm e célula de carga de 2 kN. Os testes foram conduzidos à temperatura ambiente (~23°C) e os resultados analisados com uma média de dez corpos de prova.

O ensaio de temperatura de amolecimento Vicat foi realizado segundo a norma

ASTM D1525, em um equipamento Ceast, modelo HDT 6 VICAT, empregando-se uma taxa de aquecimento de 120°C/h. A temperatura foi determinada após a agulha penetrar 1 mm nos corpos de prova. Os resultados foram analisados com uma média de três corpos de prova.

As análises por microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram realizadas na superfície de fratura dos corpos de prova submetidos ao ensaio sob impacto. Utilizou-se um microscópio eletrônico de varredura, Shimadzu SSX-550 Superscan, a uma voltagem de 15kV, sob alto vácuo. As superfícies de fratura das amostras foram recobertas com ouro.

### 3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1 Reometria de Torque

A Figura 1 ilustra as curvas de torque em função do tempo de processamento para o PS, SEBS, PP copolímero e o PP reciclado. Observa-se que o SEBS apresentou o maior torque e, conseqüentemente, a maior viscosidade, devido ao menor índice de fluidez desse polímero quando comparado aos demais. Para o PS, após a plastificação dos pellets, ocorreu estabilidade do torque com o tempo e com um valor levemente superior ao  $PP_{Cop}$ , o que já era esperado, em decorrência do menor índice de fluidez do PS. Pode-se observar que o  $PP_{Cop}$  apresenta um torque superior ao do  $PP_{rec}$ , sugerindo que a viscosidade e a massa molar do  $PP_{Cop}$  são superiores. Geralmente, quando o material reciclado ( $PP_{Rec}$ ) é submetido ao reprocessamento, sofre cisão de cadeias, provocando redução do peso molecular e, conseqüentemente, reduzindo a sua viscosidade, conforme relatado na literatura (GONZÁLES *et al.*, 1998).

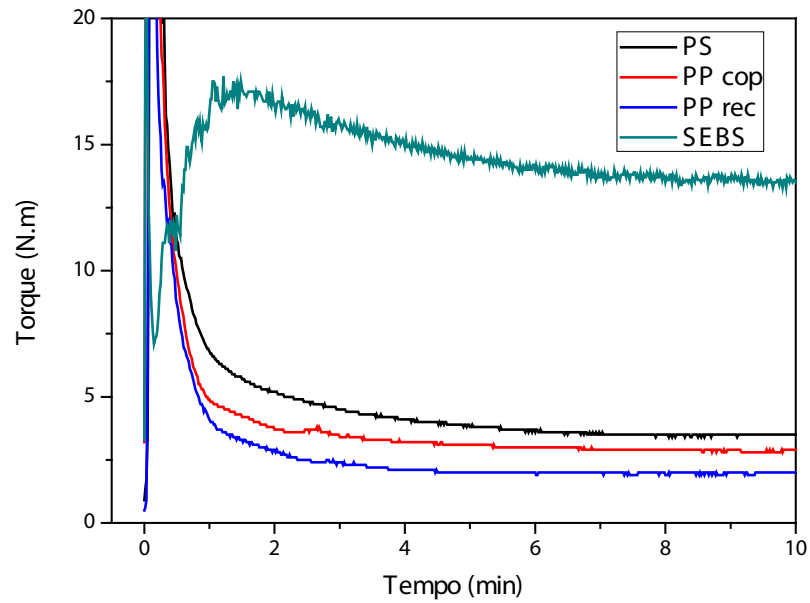


Figura 1 – Curvas de torque em função do tempo de processamento dos polímeros puros.

A Figura 2 ilustra as curvas de torque em função do tempo de processamento para o PS, a blenda PS/PP<sub>Cop</sub> e as misturas compatibilizadas, em função do teor de material reciclado.

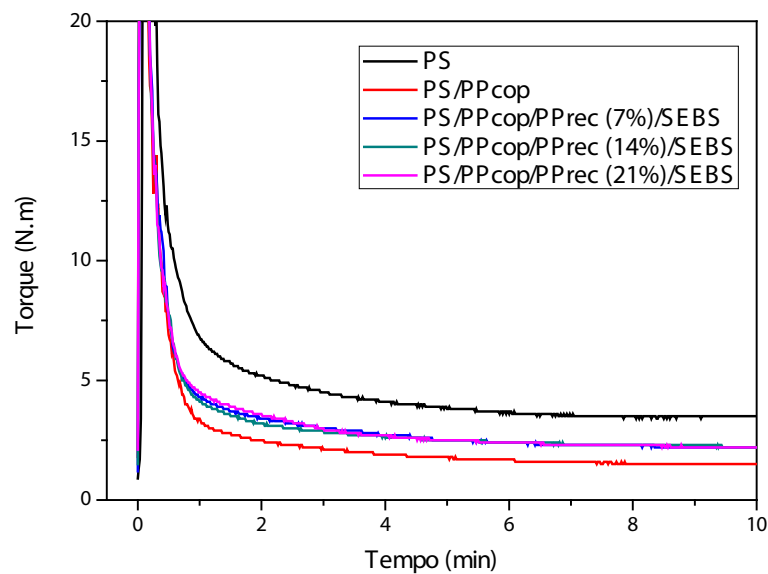


Figura 2 – Curvas de torque em função do tempo de processamento do PS, da blenda binária e das misturas ternárias.

Verifica-se que após 4 min de processo, o torque do PS e das blendas tende a ficar praticamente constante, com pequenas oscilações em torno de um valor médio. Esse comportamento indica estabilidade da viscosidade para as condições de processo utilizadas, ou seja, velocidade de 60 rpm e temperatura de 190°C. Constata-se que



o PS apresenta o maior valor de torque, ou seja, uma viscosidade mais alta, quando comparada com as blendas, independentemente de serem compatibilizadas ou não.

É possível observar que as blendas PS/PP<sub>Cop</sub>/PP<sub>Rec</sub> compatibilizadas com SEBS apresentam um torque superior à blenda não compatibilizada (PS/PP<sub>Cop</sub>) e, conseqüentemente, aumento na viscosidade dos sistemas. O aumento na viscosidade dos sistemas PS/PP<sub>Cop</sub>/PP<sub>Rec</sub>/SEBS pode ser devido a duas possibilidades: baixo índice de fluidez do SEBS, que impõe maior dificuldade para processar, ou a formação de interações entre os grupos químicos similares, como os blocos de estireno do SEBS com o PS, assim como o etileno/butileno (EB) com o PP (MACAÚBAS *et al.*, 2005). O comportamento das blendas PS/PP<sub>Cop</sub>/PP<sub>Rec</sub>/SEBS sugere um fortalecimento na interface entre os constituintes dessas blendas, promovendo uma maior compatibilidade, o que será confirmado nos resultados de resistência ao impacto. É importante notar que as blendas ternárias possuem praticamente o mesmo torque no final do processamento, e como o torque é proporcional à viscosidade, pode-se, em primeira aproximação, dizer que apesar das blendas possuírem diferentes teores de PP<sub>Rec</sub>, a viscosidade é similar entre elas.

Na Figura 2, pode-se pontuar ainda que, mesmo aumentando a concentração de material reciclado (PP<sub>Rec</sub>) nas blendas compatibilizadas, não há indícios de degradação, sendo também verificado um aumento na fluidez, auxiliando para melhorar a processabilidade em comparação ao PS.

No gráfico da Figura 3, está registrada a energia consumida em kJ durante os dez minutos de processamento dos materiais.

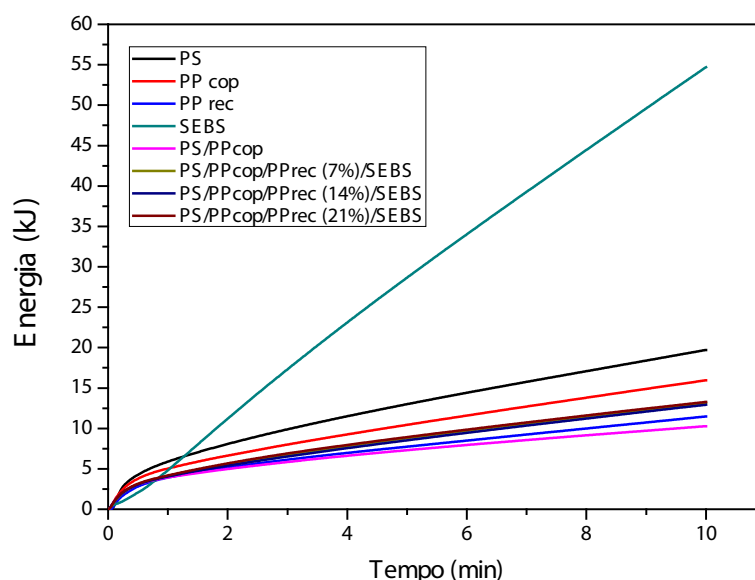


Figura 3 – Variação da energia em função do tempo de processamento dos materiais.

Observa-se que a energia consumida pelo SEBS foi a mais elevada, seguida do poliestireno (PS), devido aos menores índices de fluidez desses polímeros. A energia

consumida pelo  $PP_{Rec}$  foi inferior à do  $PP_{Cop}$ , sugerindo um menor trabalho mecânico para processar o  $PP_{Rec}$ , em decorrência do menor peso molecular desse polímero. A blenda binária apresentou o menor consumo energético para ser processada, possivelmente em decorrência da alta fluidez do  $PP_{Cop}$ , contribuindo, assim, para facilitar o processamento. As blendas ternárias ( $PS/PP_{Cop}/PP_{Rec}/SEBS$ ) apresentaram valores de energia consumida abaixo dos respectivos polímeros puros, com exceção do  $PP_{Rec}$ . É importante constatar que o aumento do teor de material reciclado ( $PP_{Rec}$ ) nas blendas promoveu uma melhora na processabilidade, em relação ao PS. Essa constatação indica que o  $PP_{Rec}$  funciona como um diluente, diminuindo a viscosidade e, conseqüentemente, auxiliando na redução do consumo energético durante o processo. Novamente, dentro da faixa de material reciclado utilizado (7 a 21%), não se verificou diferenças significativas no consumo energético entre as blendas compatibilizadas. Essa averiguação reforça a hipótese de que as blendas ternárias têm viscosidades similares, o que corrobora com as curvas de reometria de torque.

### 3.2 Ensaio de Impacto

A Figura 4 mostra os resultados de resistência ao impacto do PS, da blenda  $PS/PP_{Cop}$  e das misturas compatibilizadas, em função do teor de material reciclado.

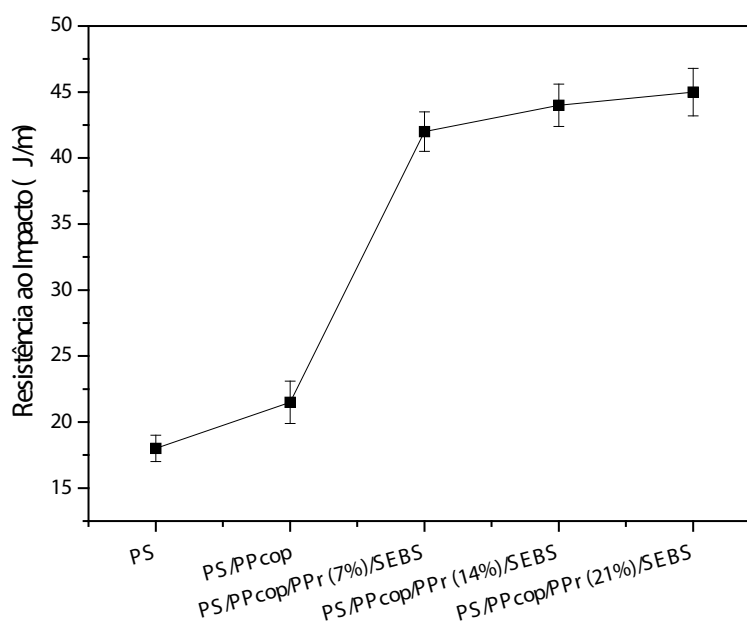


Figura 4 – Resistência ao impacto Izod do PS, da blenda  $PS/PP_{Cop}$  e das misturas compatibilizadas, em função do teor de material reciclado.

O poliestireno (PS) apresentou baixa resistência ao impacto (18 J/m), o que se deve ao seu comportamento frágil, atribuído principalmente à elevada temperatura de transição vítrea (100°C) que esse polímero apresenta (LUNA *et al.*, 2017). A presença de 40% de  $PP_{Cop}$  na matriz de poliestireno (PS) não resulta em um aumento significativo da resistência ao impacto, somente uma manutenção dos valores da propriedade. Tal

fato é devido à insuficiente adesão entre as duas fases e, conseqüentemente, ao surgimento de microvazios na interface, que resultam em baixa resistência ao impacto (HUNG *et al.*, 2008; WANG *et al.*, 2011).

A resistência ao impacto das blendas compatibilizadas foi bem maior do que a da blenda não compatibilizada (PS/PP<sub>Cop</sub>) e o PS, o que é um indicativo de que houve compatibilização, levando a uma redução na diferença de tensão interfacial entre as fases e, conseqüentemente, no tamanho médio das partículas da fase dispersa (PARAMESWARANPILLAI *et al.*, 2015), resultando no aumento da resistência ao impacto. Isto pode ser corroborado por meio da análise da morfologia.

Deve ser destacado, o comportamento da blenda PS/PP<sub>Cop</sub>/PP<sub>Rec</sub>/SEBS contendo 21% de PP<sub>Rec</sub>, apresentando resultado de resistência ao impacto expressivo, atingindo valores de 150% de ganho quando comparado ao PS puro. Na faixa de composição investigada de PP<sub>Rec</sub> (7 a 21%), observa-se que as blendas estão dentro da margem de erro experimental, obtendo-se, assim, propriedades de resistência ao impacto comparáveis entre si. Os resultados de resistência ao impacto fortalecem as suposições de que o SEBS esteja atuando como um agente compatibilizante, promovendo uma maior interação entre os segmentos moleculares estirênicos e olefínicos do compatibilizante com as fases presentes na blenda PS/PP<sub>Cop</sub>/PP<sub>Rec</sub> durante a mistura mecânica, favorecendo uma maior eficiência na transferência de tensões entre as fases, conforme reportado na literatura (MÉLO *et al.*, 2000).

Os resultados de resistência ao impacto, Figura 4, são importantes para a área da reciclagem, ou seja, a incorporação de PP reciclado na produção de blendas PS/PP<sub>Cop</sub>/PP<sub>Rec</sub>/SEBS poderia levar a uma economia no produto final, uma vez que pode utilizar até 21% de PP<sub>Rec</sub>, mantendo boas propriedades de impacto.

### 3.3 Ensaio de Flexão

A Figura 5 mostra os resultados do módulo elástico sob flexão do PS, da blenda PS/PP<sub>Cop</sub> e das misturas compatibilizadas, em função do teor de material reciclado.

O poliestireno (PS) apresenta o mais elevado módulo de elasticidade, com valor típico de polímero frágil (ROUABAH *et al.*, 2012). As blendas, independentemente de serem compatibilizadas ou não, reduziram o módulo de elasticidade em relação à amostra referência de PS, indicando uma maior flexibilidade para as blendas. Observa-se ainda que o módulo elástico da blenda binária é levemente superior em relação às blendas compatibilizadas. Nesse caso, a blenda PS/PP<sub>Cop</sub> apresenta maior rigidez entre as blendas, impactando em uma menor distribuição de energia sob impacto, conforme já reportado em trabalho similar (MÉLO *et al.*, 2000; DÍAZ *et al.*, 2005).

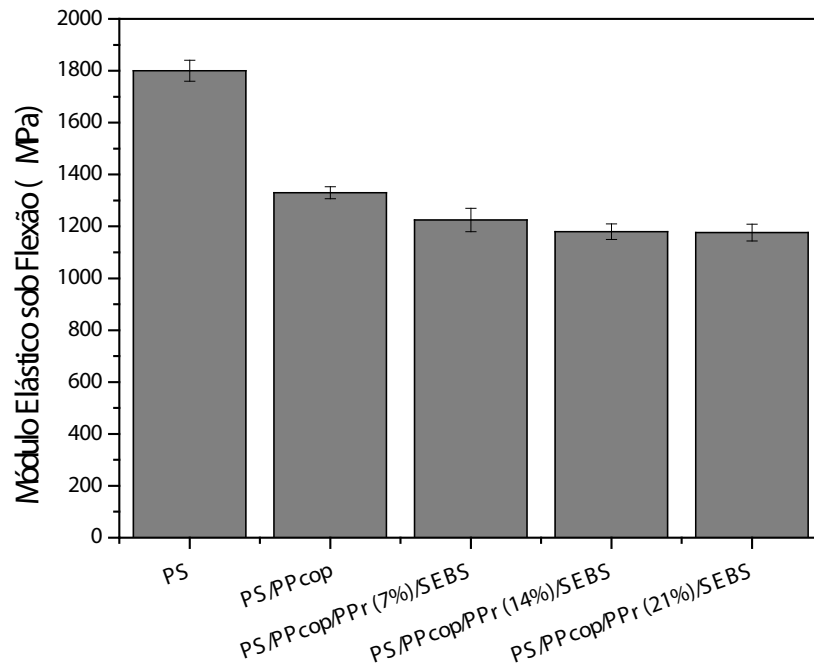


Figura 5 – Módulo elástico do PS, da blenda PS/PP<sub>Cop</sub> e das misturas compatibilizadas, em função do teor de material reciclado.

Com a adição do SEBS e o aumento do teor de PP<sub>Rec</sub>, verifica-se que os valores do módulo de elasticidade foram bem próximos, apresentando uma diminuição discreta. Nesse caso, na faixa de composições investigada de PP<sub>Rec</sub>, os resultados ficaram dentro da margem de erro experimental. No geral, as blendas compatibilizadas são mais flexíveis do que o PS e a blenda PS/PP<sub>Cop</sub>, e, portanto, resultou em um decréscimo nos valores do módulo elástico. Além disso, à medida que se adiciona o SEBS e o PP<sub>Rec</sub> às blendas, há um efeito de amortização, refletindo nos ganhos verificados na resistência ao impacto.

A Figura 6 mostra os resultados de resistência à tração do PS, da blenda PS/PP<sub>Cop</sub> e das misturas compatibilizadas, em função do teor de material reciclado.

O poliestireno (PS) apresenta alta resistência sob flexão, típica de polímero vítreo, fazendo necessária uma alta carga de flexão para provocar a ruptura do material. Na Figura 6, observa-se que houve uma redução em todos os valores de resistência à flexão das blendas, em comparação ao PS. Novamente, têm-se indícios que as blendas tornaram-se mais flexíveis, deformando-as em tensões menores. Assim, o ganho na resistência ao impacto das blendas foi acompanhado por uma perda no valor de seu módulo elástico e pela resistência à flexão. Comportamento similar foi verificado na literatura (SAMSUDIN *et al.*, 2003). Em relação às blendas, não se observa diferenças significativas, sendo que as mesmas estão dentro da margem de erro experimental, independentemente de serem compatibilizadas ou não.

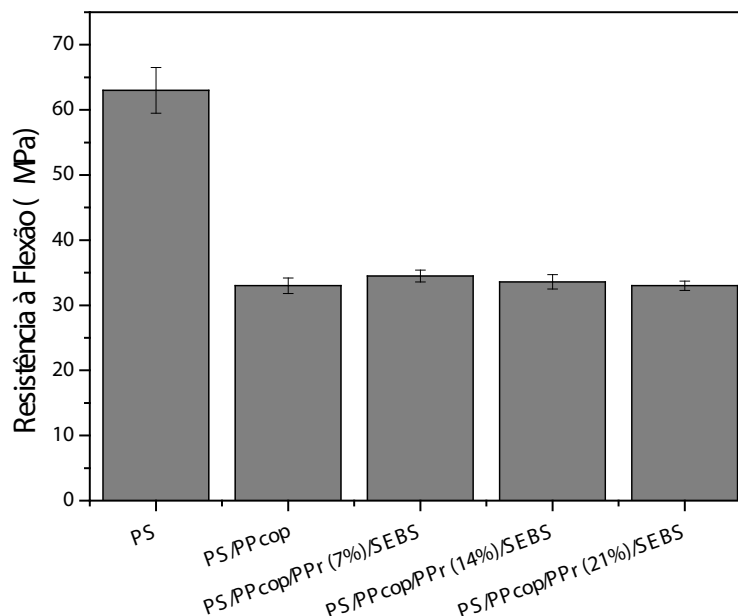


Figura 6 – Resistência sob flexão do PS, da blenda PS/PP<sub>Cop</sub> e das misturas compatibilizadas, em função do teor de material reciclado.

Tang *et al.* (2001) sugerem que quanto menor for o valor da resistência máxima das mistura durante o ensaio mecânico, mais energia será dissipada pelo material. Essa constatação corrobora com os resultados de resistência ao impacto (Figura 4), ou seja, houve um maior nível de dissipação de energia, reduzindo o valor da resistência à flexão, em comparação ao PS (Figura 6).

A Figura 7 mostra as curvas tensão *versus* deformação do PS, da blenda PS/PP<sub>Cop</sub> e das misturas compatibilizadas, em função do teor de material reciclado.

Na Figura 7, observa-se que o PS apresenta um comportamento frágil, sem escoamento, com baixo alongamento, porém com elevado valor de resistência. Já a resistência da blenda PS/PP<sub>Cop</sub> decresceu em comparação ao PS puro, porém o comportamento frágil foi mantido, apresentando baixa deformação e corroborando com os resultados de resistência ao impacto, que foram semelhantes. As blendas compatibilizadas apresentaram um maior nível de deformação em comparação ao PS e à blenda binária, sugerindo um aumento na flexibilidade das blendas PS/PP<sub>Cop</sub>/PP<sub>Rec</sub>/SEBS, o que confirma a maior capacidade de absorção de energia das blendas compatibilizadas.

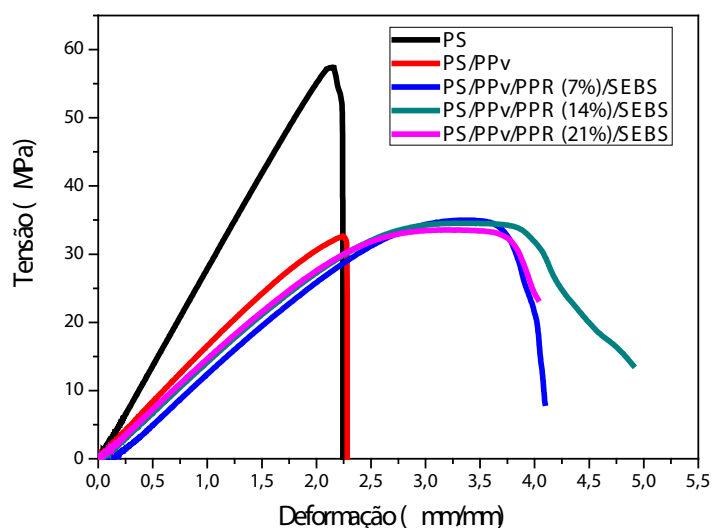


Figura 7 – Curvas tensão *versus* deformação do PS, da blenda PS/PP<sub>Cop</sub> e das misturas compatibilizadas, em função do teor de material reciclado.

### 3.4 Temperatura de Amolecimento Vicat

A análise termomecânica pode ser utilizada para avaliar a compatibilidade dos sistemas poliméricos de forma semelhante às propriedades mecânicas (ARAÚJO *et al.*, 2004). A temperatura de amolecimento Vicat tem relevância em termos técnicos, servindo como referência em controle de qualidade de materiais poliméricos.

A Figura 8 mostra os resultados de temperatura de amolecimento Vicat do PS, da blenda PS/PP<sub>Cop</sub> e das misturas compatibilizadas, em função do teor de material reciclado.

A incorporação de um polímero semicristalino como o polipropileno (PP<sub>Cop</sub> e PP<sub>Rec</sub>) em uma matriz termoplástica amorfa (PS), em relação aos modificadores de impacto elastoméricos, tem como vantagem a melhora, ou, pelo menos, o não abaixamento da temperatura de amolecimento Vicat (TAKEMORI *et al.*, 1979; LUNA *et al.*, 2015; BIRUDUGADDA *et al.*, 2016; LUNA *et al.*, 2018). A temperatura de amolecimento Vicat do PS ficou em torno de 86 °C, enquanto um aumento sutil foi observado para a blenda PS/PP<sub>Cop</sub> (88°C). É possível visualizar um aumento discreto na temperatura de amolecimento Vicat das blendas compatibilizadas, em comparação à blenda sem compatibilizante e ao PS. Em termos comparativos, a temperatura Vicat das blendas compatibilizadas foi, em média, 6°C superior à do PS. Os valores observados na temperatura de amolecimento Vicat para essas blendas são muito interessantes do ponto de vista tecnológico, pois eles são superiores ao do PS. Como já foi observado, os valores de resistência ao impacto dessas blendas foram superiores ao encontrado pela matriz de PS, ou seja, apresentaram bom desempenho sob impacto com ganho na estabilidade termomecânica.

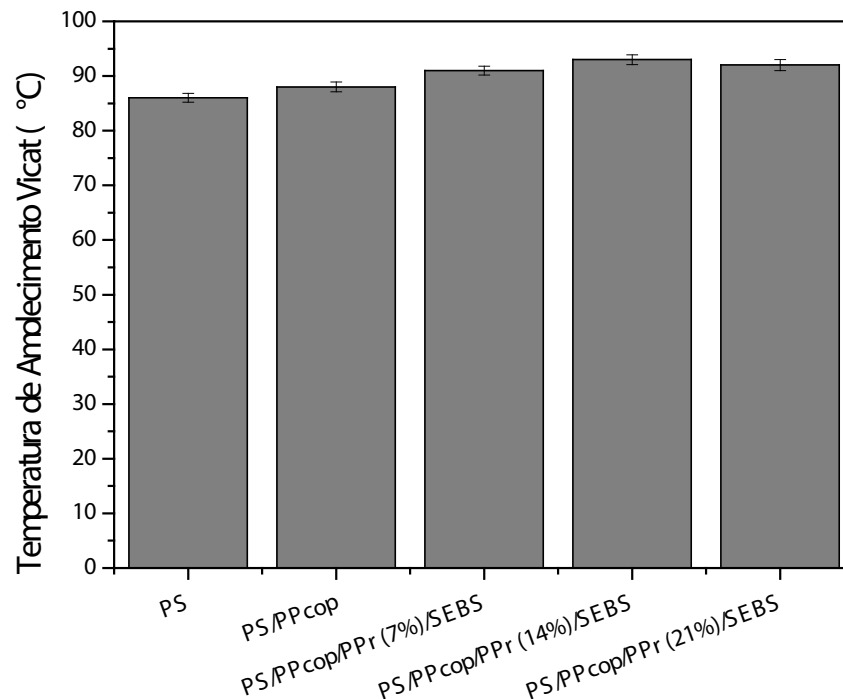


Figura 8 – Temperatura de amolecimento Vicat do PS, da blenda PS/PP<sub>Cop</sub> e das misturas compatibilizadas, em função do teor de material reciclado.

Os resultados de temperatura de amolecimento Vicat das blendas compatibilizadas foram relevantes, uma vez que, quando se considera que a incorporação de um material reciclado (PP<sub>Rec</sub>), com teores de até 21% em massa no PS, contribuiu para aumentar essa propriedade, é confirmado que a mistura híbrida de PP<sub>Cop</sub>/PP<sub>Rec</sub> constitui uma alternativa eficiente para a reciclagem.

### 3.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Na Figura 9, está apresentada a fotomicrografia da superfície de fratura do PS. Verifica-se, na Figura 9 (a), um aspecto liso e homogêneo, que está associado à natureza frágil desse polímero de baixa resistência ao impacto, corroborando com o resultado da Figura 4.

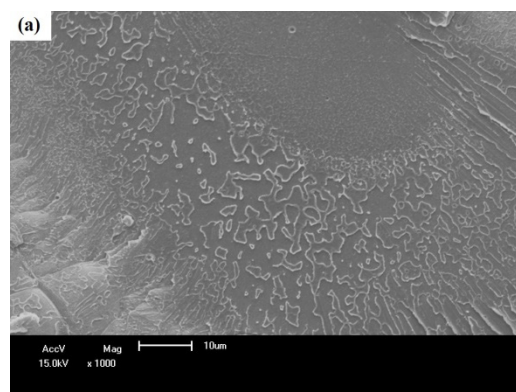


Figura 9 (a) – Fotomicrografia obtida por MEV da superfície de fratura do PS.

A Figura 10 ilustra a fotomicrografia obtida por MEV da superfície de fratura da blenda binária (PS/PP<sub>Cop</sub>), com um aumento de 5000x. Observa-se, para o sistema sem compatibilizante, a formação de uma estrutura bifásica com partículas esféricas e alongadas, de tamanhos variados e dispersas na matriz de PS. Verifica-se, ainda, partículas com interfaces sem nenhum tipo de adesão, sugerindo uma pobre adesão entre a fase dispersa e a fase contínua. A má adesão ocorre devido à alta tensão interfacial existente entre os componentes (TAGHAVI *et al.*, 2017), o que torna a interface com baixa resistência. A incompatibilidade entre o PS e o PP, visualizada por meio da morfologia da superfície de fratura, corrobora os resultados de resistência ao impacto desse sistema, que foram inferiores aos dos sistemas compatibilizados.

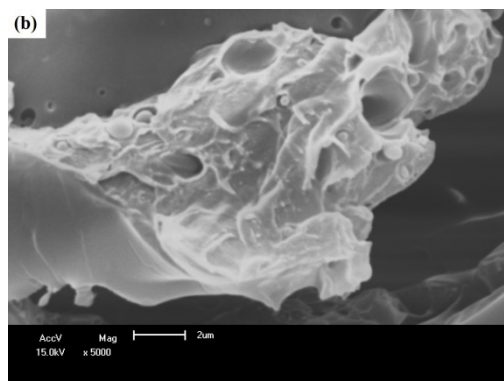


Figura 10 (b) – Fotomicrografia obtida por MEV da superfície de fratura da blenda PS/PP<sub>Cop</sub>.

A Figura 11 ilustra a fotomicrografia obtida por MEV da superfície de fratura das blendas compatibilizadas, com um aumento de 5000x.

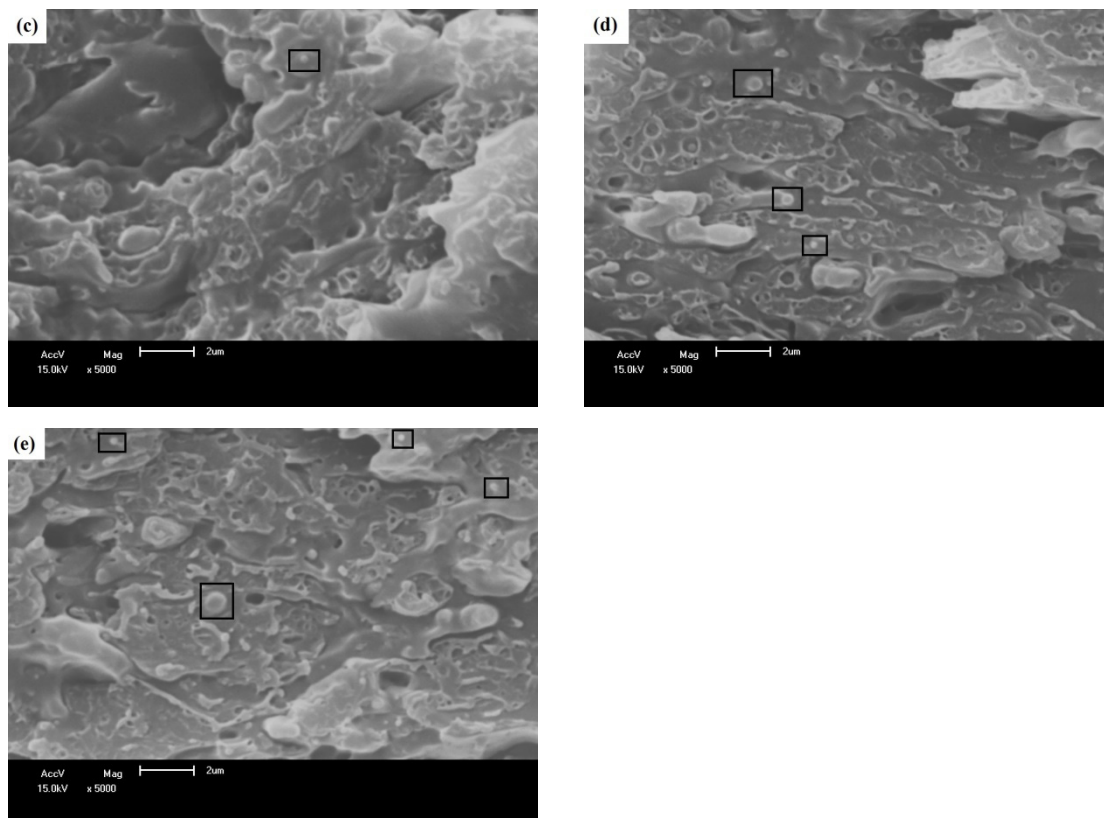


Figura 11 – Fotomicrografias obtidas por MEV da superfície de fratura das blendas



As micrografias de todas as blendas compatibilizadas, Figuras 11 (c,d,e), revelam superfícies típicas de blendas imiscíveis, apresentando separação de fases. Além disso, visualiza-se, em todas as morfologias, aspectos de deformação plástica, ou seja, há claras evidências de um mecanismo de fratura mais dúctil quando comparado à morfologia do PS, corroborando com os resultados de resistência ao impacto.

Pode ser observado, claramente, que ocorreu uma redução no tamanho das partículas dispersas na matriz de PS em comparação à blenda binária, principalmente com o teor de 14% de PP<sub>Rec</sub>. Esse resultado está de acordo com a literatura (CAVANAUGH *et al.*, 1998), pois quando um compatibilizante é adicionado a uma blenda incompatível, a fase dispersa tende a apresentar um refinamento no tamanho das partículas (círculo preto). Esse efeito está relacionado com a migração do compatibilizante para a interface entre as fases presentes na blenda, promovendo uma redução da energia interfacial e evitando o coalescimento das partículas (MÉLO *et al.*, 2000; PENAVAL *et al.*, 2012). A presença do compatibilizante SEBS atuou reduzindo a tensão interfacial e aumentando a adesão, o que é importante para fortalecer a interface e, conseqüentemente, aumentar a eficiência da transferência de tensão (LIBIO *et al.*, 2012). O refinamento do tamanho das partículas, uma melhor dispersão e o aumento da adesão entre o PS e PP foram, provavelmente, os fatores responsáveis pelo aumento das propriedades de impacto.

#### 4 | CONCLUSÕES

A incorporação de material reciclado pós-consumo de polipropileno (PP<sub>Rec</sub>), na mistura virgem de PS/PP copolímero compatibilizada com SEBS, é uma solução para o reaproveitamento dos resíduos plásticos industriais. Verificou-se que a adição de PP<sub>Rec</sub> é viável para o desenvolvimento de materiais com boas propriedades de resistência ao impacto, alongamento na ruptura e temperatura de amolecimento Vicat, além de apresentar boa processabilidade, em comparação ao PS. Os resultados indicam que se pode valorizar um material reciclado, contribuindo para minimizar os impactos ambientais e possibilitando o desenvolvimento de materiais que contribuam para um ciclo sustentável.

#### 5 | AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Braskem pelo fornecimento do polipropileno copolímero, à UFCG pela infraestrutura dos laboratórios, ao MCTI/CNPq e à CAPES/PNPD.

## REFERÊNCIAS

- ARAÚJO, E. M., JÚNIOR, E. H., CARVALHO, A. J. F., "Compatibilização de blendas de poliamida 6/ABS usando os copolímeros acrílicos reativos MMA-GMA e MMA-MA. Parte 2: comportamento termomecânico e morfológico das blendas", *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 14, n. 1, pp.22-30, 2004.
- ARAÚJO, L. M. G., MORALES, A. R., "Compatibilization of recycled polypropylene and recycled poly (ethylene terephthalate) blends with SEBS-g-MA", *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 28, n. 1, pp.84-91, 2018.
- BIRUDUGADDA, A. K., MADHAV, C. V., BHUKYA, R., "Evaluation and characterization of polystyrene blending with polypropylene by using compatibilizers", In: *8th International Conference on Chemical, Ecology and Environmental Sciences*, pp. 67-71, Dubai, Jan. 2016.
- CALLEJA, F. J. B., CAGIAO, M. E., ADHIKARI, R., MICHLER, G. H., "Relating microhardness to morphology in styrene/butadiene block copolymer/polystyrene blends", *Polymer*, v. 45, n. 1, pp. 247-254, 2004.
- CAVANAUGH, T. J., BUTTLE, K., TURNER, J. N., NAUMAN, E. B., "The study of various styrene-butadiene copolymers as compatibilisers in bulk blends of polystyrene/polybutadiene", *Polymer*, v. 39, n. 18, pp. 4191-4197, 1998.
- COUTINHO, F. M. B., COSTA, M. P. M., GUIMARÃES, M. J. O. C., SOARES, B. G., "Preparation and characterization of high-impact polystyrene using different types of polybutadiene", *Journal of Applied Polymer Science*, v. 108, n. 1, pp. 406-413, 2008.
- DÍAZ, M. F., BARBOSA, S. E., CAPIATI, N. J., "Improvement of mechanical properties for PP/PS blends by in situ compatibilization", *Polymer*, v. 46, n.16, pp. 6096–6101, 2005.
- DÍAZ, S., ORTEGA, Z., MCCOURT, M., KEARNS, M. P., BENÍTEZ, A. N., "Recycling of polymeric fraction of cable waste by rotational moulding", *Waste Management*, v. 76, n. 6, pp. 199-206, 2018.
- GONZÁLEZ, V. A. G., VELÁZQUEZ, G. N., SÁNCHEZ, J. L. A., "Polypropylene chain scissions and molecular weight changes in multiple extrusion", *Polymer Degradation and Stability*, v. 60, n. 1, p. 33–42, 1998.
- HUNG, C. J., CHUANG, H. Y., CHANG, F. C., "Novel reactive compatibilization strategy on immiscible polypropylene and polystyrene blend", *Journal of Applied Polymer Science*, v. 107, n. 2, pp. 831-839, 2008.
- LIBIO, I. C., GRASSI, V. G., PIZZOL, M. F. D.,NACHTIGALL, S. M. B., "Toughened polystyrene with improved photoresistance: effects of the compatibilizers", *Journal of Applied Polymer Science*, v. 126, n. 1, pp. 179-185, 2012.
- LUNA, C. B. B., SILVA, D. F., ARAÚJO, E. M., OLIVEIRA, A. D., BEZERRA, E.O.T, "Influence of SEBS-MA and SBS compatibilizers on properties and morphology of blends of polystyrene/rubber residue (SBRr) from the footwear industry", *Rem: Int. Eng. J.*, v. 70, n. 2, pp. 193-199, 2017.
- LUNA, C. B. B., SILVA, D. F., ARAÚJO, E. M., MÉLO, T. J. A., OLIVEIRA, A. D., "Comportamento reológico, mecânico, termomecânico e morfológico de blendas de poliestireno/resíduos de calçados com diferentes granulometrias", *Tecnol. Metal. Mater. Miner.*, v. 14, n. 3, p. 219-226, 2017.
- LUNA, C. B. B., SILVA, D. F., ARAÚJO, E. M., MÉLO, T. J. A., OLIVEIRA, A. D., "Estudo do comportamento mecânico, termomecânico e morfológico de misturas de poliestireno/composto de borracha reciclada (SBR)", *Matéria (Rio J.)*, v. 20, n. 2, pp. 322-334, 2015.
- LUNA, C. B. B., SILVA, D. F., BASÍLIO, S. K. T., ARAÚJO, E. M., SILVA, A. L., BEZERRA, A.

F. C., “Desenvolvimento de blendas poliméricas visando à tenacificação dos polímeros: uma revisão”, *Semin., Ciênc. Exatas Tecnol.*, v. 36, n. 1, pp. 67-80, 2015.

LUNA, C. B. B., SIQUEIRA, D. D., ARAÚJO, E. M., MORAIS, D. D. S., BEZERRA, E. B., “Toughening of polystyrene using styrene-butadiene rubber (SBRr) waste from the shoe industry”, *Rem: Int. Eng. J.*, v. 71, n. 2, pp. 253-260, 2018.

MACAÚBAS, P. H. P., DEMARQUETTE, N. R., DEALY, J. M., “Nonlinear viscoelasticity of PP/PS/SEBS blends”, *Rheologica Acta*, v. 44, n. 3, p. 295–312, 2005.

MÉLO, T. J. A., CARVALHO, L. H., CALUMBY, R. B., BRITO, K. G. Q., D’ALMEIDA, J. R. M., SPIETH, E., “Propriedades mecânicas e morfologia de uma blenda polimérica de PP/HIPS compatibilizada com SEBS”, *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 10, n. 2, pp.82-89, 2000.

OLIVEIRA, R. V. B., FERREIRA, C. I., PEIXOTO, L. J. F., BIANCHI, O., SILVA, P. A., DEMORI, R., SILVA, R. P., VERONESE, V. B., “Mistura polipropileno/poliestireno: um exemplo da relação processamento-estrutura-propriedade no ensino de polímeros”, *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 23, n.1, pp. 91-96, 2013.

OMONOV, T. S., HARRATS, C., MOLDENAERS, P., GROENINCKS, G., “Phase continuity detection and phase inversion phenomena in immiscible polypropylene/polystyrene blends with different viscosity ratios”, *Polymer*, v. 48, n. 20, pp. 5917-5927, 2007.

PARAMESWARANPILLAI, J., JOSEPH, G., CHELLAPPAN, R. V., ZAHAKARIAH, A. K., HAMEED, N., “The effect of polypropylene-graft-maleic anhydride on the morphology and dynamic mechanical properties of polypropylene/polystyrene blends”, *Journal of Polymer Research*, v. 22, n. 2, pp. 11-11, 2015.

PARAMESWARANPILLAI, J., JOSEPH, G., JOSE, S., HAMEED, N., “Phase morphology, thermomechanical, and crystallization behavior of uncompatibilized and PP-g-MAH compatibilized polypropylene/polystyrene blends”, *Journal of Applied Polymer Science*, v. 132, n. 24, pp. 1-11, 2015.

PARAMESWARANPILLAI, J., JOSÉ, S., SIENGCHIN, S., HAMEED, N., “Phase morphology, mechanical, dynamic mechanical, crystallization, and thermal degradation properties of PP and PP/PS blends modified with SEBS elastomer”, *International Journal of Plastics Technology*, v.21, n. 1, pp.79-95, 2017.

PENAVA, N. V., REK, V., HOURA, I. F., “Effect of EPDM as a compatibilizer on mechanical properties and morphology of PP/LDPE blends”, *Journal of Elastomers & Plastics*, v. 45, n. 4, pp. 391-403, 2012.

RIBEIRO, V. F., JÚNIOR, N. S. D., RIEGEL, I. C., “Estudo da Recuperação das propriedades de poliestireno de alto impacto (HIPS) através da incorporação de borracha termoplástica tipo estireno-butadieno-estireno (SBS)”, *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 22, n. 2, pp. 186-192, 2012.

ROUABAH, F., DADACHE, D., HADDAOUI, N., “Thermophysical and mechanical properties of polystyrene: influence of free quenching”, *International Scholarly Research Network*, v. 20, n. 2, p. 1-8, 2012.

SAMSUDIN, S. A., HASSAN, A., MOKHTAR, M., JAMALUDIN, S. M. S., “Effect of SEBS on impact strength and flexural modulus of polystyrene/polypropylene blends”, *Jurnal Teknologi*, v. 39, n. A, pp. 35–44, 2003.

TAGHAVI, S. K., SHAHRAJABIAN, H., HOSSEINI, H. M., “Detailed comparison of compatibilizers MAPE and SEBS-g-MA on the mechanical/thermal properties, and morphology in ternary blend of recycled PET/HDPE/MAPE and recycled PET/HDPE/SEBS-g-MA”, *Journal of Elastomers & Plastics*, v. 50, n. 1, pp. 13-35, 2017.

- TAKEMORI, M. T., "Towards an understanding of the heat distortion temperature of thermoplastics", *Polymer Engineering and Science*, v. 19, n. 15, pp. 1104-1109, 1979.
- TANG, C. Y., TSUI, C. P., SHEN, W., LI, C. C., PENG, L. H., "Modelling of non-linear stress-strain behaviour of HIPS with craze damage in tensile loading-unloading process", *Polymer Testing*, v. 20, n. 1, pp. 15-27, 2001.
- THIRTHA, V., LEHMAN, R., NOSKER, T., "Effect of additives on the composition dependent glass transition variation in PS/PP blends", *Journal of Applied Polymer Science*, v. 107, n. 6, pp. 3987-3992, 2008.
- VIRGILIO, N., AURÉLE, C. M., FAVIS, B. D., "Novel self-assembling close-packed droplet array at the interface in ternary polymer blends", *Macromolecules*, v.42, n. 9, pp. 3405-3416, 2009.
- WANG, D., LI, Y., XIE, X. M., GUO, B. H., "Compatibilization and morphology development of immiscible ternary polymer blends", *Polymer*, v. 52, n. 1, pp. 191-200, 2011.
- WANG, Y. H., CHEN, Y. H., RODRIGUE, D., "Production of thermoplastic elastomers based on recycled PE and ground tire rubber: morphology, mechanical properties and effect of compatibilizer addition", *International Polymer Processing*, v. 33, n. 4, pp. 525-534, 2018.
- WANG, Y., XIAO, Y., ZHANG, Q., GAO, X. L., FU, Q., "The morphology and mechanical properties of dynamic packing injection molded PP/PS blends", *Polymer*, v. 44, n. 5, pp. 1469-1480, 2003.
- WU, Y., JING, S., GU, Q., LI, B. "Morphological evolution of polypropylene/polystyrene blends in a twin-screw extruder", *Journal of Applied Polymer Science*, v. 119, n. 4, pp. 1970-1977, 2011.

## SÍNTESE E COMPORTAMENTO REOLÓGICO DE HPAM TERMORRESPONSIVA

### **Bruna Luiza Batista de Lima**

Universidade Federal do Rio Grande do Norte,  
Instituto de Química, Laboratório de Pesquisa em  
Petróleo (LAPET) Natal – Rio Grande do Norte

### **Nívia do Nascimento Marques**

Universidade Federal do Rio Grande do Norte,  
Instituto de Química, Laboratório de Pesquisa em  
Petróleo (LAPET), Natal – Rio Grande do Norte

### **Marcos Antonio Villetti**

Universidade Federal de Santa Maria,  
Departamento de Física, Laboratório de  
Espectroscopia e Polímeros (LEPOL), Santa  
Maria – Rio Grande do Sul

### **Rosângela de Carvalho Balaban**

Universidade Federal do Rio Grande do Norte,  
Instituto de Química, Laboratório de Pesquisa em  
Petróleo (LAPET), Natal – Rio Grande do Norte

**RESUMO:** O objetivo desse trabalho foi sintetizar e avaliar o comportamento reológico em meio aquoso salino de uma poli(acrilamida parcialmente hidrolisada) (HPAM) enxertada com o polímero termorresponsivo poli(óxido de etileno-*co*-óxido de propileno) – PEOppo (OE/OP = 19/03). O copolímero foi preparado em água, através do uso dos agentes de acoplamento 1-(3-(dimetilamino)propil)-3-etilcarbodiimida (EDC) e *N*-hidroxissuccinimida (NHS). A caracterização estrutural foi realizada através de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN <sup>1</sup>H) e o comportamento do

copolímero em meio aquoso salino (K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 0,5M) foi estudado através de medidas reológicas em diferentes temperaturas. Através do espectro de RMN <sup>1</sup>H, foi possível confirmar que o copolímero foi sintetizado com sucesso, assim como calcular o grau de enxertia (0,9%). As medidas reológicas mostraram que o copolímero possui comportamento termoviscosificante acima de 75 °C. Os resultados sugerem que o copolímero HPAM-*g*-PEOPPO é um interessante candidato para recuperação aumentada de petróleo.

**PALAVRAS-CHAVE:** Termorresponsivo, enxertia, HPAM, Jeffamine®.

**ABSTRACT:** The objective of this work was to synthesize and evaluate the rheological behavior in saline aqueous media of a partially hydrolyzed polyacrylamide (HPAM) grafted with the thermoresponsive polymer poly(ethylene oxide-*co*-propylene oxide) – PEOppo (EO/PO = 19/03). The copolymer was prepared in water, by using the coupling agents 1-(3-(dimethylamino)propyl)-3-ethylcarbodiimide (EDC) and *N*-hydroxysuccinimide (NHS). The structural characterization was performed by proton nuclear magnetic resonance (<sup>1</sup>H NMR) and the behavior of the copolymer in aqueous saline medium (K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 0.5M) was studied through rheological measurements at different temperatures. Through the <sup>1</sup>H NMR spectrum, it was possible to confirm that the copolymer was

successfully synthesized, as well as to calculate the degree of grafting (0.9%). The rheological measurements showed that the copolymer presents a thermothickening behavior above 75 °C. The results suggest that the HPAM-*g*-PEOPPO copolymer is an interesting candidate for enhanced oil recovery.

**KEYWORDS:**Thermoresponsive, grafting, HPAM, Jeffamine®.

## 1 | INTRODUÇÃO

As poliacrilamidas parcialmente hidrolisadas (HPAM) têm sido utilizadas em grande escala na recuperação aumentada de petróleo (Taylor e Nasr-El-Din, 1998), por promoverem aumento na viscosidade da água que desloca o óleo do reservatório para o poço produtor, melhorando a eficiência do varrido (Taylor e Nasr-El-Din, 1998). Entretanto, devido à flexibilidade de sua cadeia e à presença de grupos  $-\text{COO}^-$ , é um polímero extremamente sensível a altas salinidades, principalmente cátions divalentes como  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{Sr}^{2+}$ , que podem provocar a diminuição da viscosidade e até a precipitação das macromoléculas (Ikegami e Imai, 1962). Além da salinidade, altas temperaturas encontradas nos reservatórios também diminuem a viscosidade que o polímero confere à água (Giap, 2010).

Sendo assim, seria interessante o desenvolvimento de polímeros com a capacidade de aumentar a viscosidade nas condições severas do reservatório, como alta temperatura e salinidade. Uma alternativa promissora tem sido observada nos chamados polímeros termoviscosificantes, que apresentam a capacidade de aumentar a viscosidade de suas soluções com o aumento da temperatura do meio. Nesse sentido, o estudo de sistemas termoviscosificantes baseados em HPAM é uma excelente alternativa para desenvolvimento e aplicação de novos materiais para a indústria do petróleo.

Jeffamine® é o nome comercial de uma classe de polieteraminas termoresponsivas compostas por meros de óxido de etileno (OE) e óxido de propileno (OP) (PEOPPO), com um ou mais grupos amino na cadeia. A temperatura consoluta inferior, *LCST* (lower critical solution temperature), da Jeffamine® é dependente da proporção entre os dois tipos de meros da cadeia, em que, quanto mais hidrofílica (mais meros de OE) maior é a *LCST*, e quanto mais hidrofóbica (mais meros de OP) menor é a temperatura de turvação do sistema. A presença do grupo  $-\text{NH}_2$  possibilita sua reação para obtenção de copolímeros enxertados termoresponsivos, como observado na reação entre os grupos carboxilato do poli(acrilato de sódio) e amino da Jeffamine® M-2070 (De Vos *et al.*, 1994), com o uso de agentes de condensação. Além disso, visando a aplicabilidade na indústria do petróleo, seria interessante a escolha de uma cadeia de PEOPPO com maior proporção de grupos hidrofílicos, para que a associação entre as cadeias enxertadas ocorra apenas nas elevadas temperaturas do reservatório.

Neste sentido, o objetivo desse trabalho foi a obtenção e caracterização de

copolímeros responsivos à temperatura e à salinidade baseados em HPAM enxertada com a PEOppo Jeffamine® M-1000 (OE/OP = 19/3). A partir desses resultados, os copolímeros foram avaliados como possíveis novos modificadores reológicos em sistemas com elevada força iônica e elevadas temperaturas.

## 2 | METODOLOGIA

### 2.1 Materiais

Poliacrilamida parcialmente hidrolisada foi gentilmente doada pela SNF Floerger, com código AN 910 PG2, grau de hidrólise de 14% e  $M_v = 3,3 \times 10^5 \text{ g.mol}^{-1}$ , conforme fornecido pelo fabricante. Jeffamine® M-1000 (PEOPPO) foi gentilmente doada pela Huntsman. Sua massa molar é de  $1130 \text{ g.mol}^{-1}$ , composta por 19 meros de óxido de etileno (OE), 3 meros de óxido de propileno (OP) e um grupo amino terminal, conforme indicado pelo fabricante.

Os agentes de acoplamento 1-(3-(dimetilamino)propil)-3-etil-carbodiimida (EDC) e *N*-hidroxisuccinimida (NHS) foram adquiridos da Sigma Aldrich. Cloreto de sódio (NaCl) e carbonato de potássio ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ ) foram obtidos da Synth, ácido clorídrico (HCl) foi fornecido pela Cromoline e água deuterada ( $\text{D}_2\text{O}$ ) foi obtida da Cambridge Isotope Laboratories. Todos os materiais foram utilizados sem purificação prévia.

### 2.2 Síntese do Copolímero

Para a síntese do copolímero, 1 g de HPAM foi dissolvida em 250 mL de água destilada, através de agitação magnética por 24 horas. A PEOppo foi dissolvida em 100 mL de água destilada durante 30 minutos e, em seguida, adicionada à solução de HPAM. A mistura resultante foi homogeneizada durante 40 minutos e, em seguida, corrigiu-se o pH para 5, usando uma solução de HCl  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ . Logo após, adicionou-se a NHS, esperou-se cerca de 15 minutos e adicionou-se o EDC. A síntese prosseguiu por 24 horas à temperatura ambiente (aproximadamente  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ) (Figura 1).

Inicialmente, o produto foi purificado por diálise (membrana com ponto de corte de 12000 Da) em solução de NaCl  $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ , para blindar as interações eletrostáticas entre a HPAM e o subproduto (Hourdet *et al.*, 1997), com 5 trocas de solução salina. Em seguida, a diálise foi feita em água deionizada até que a condutividade chegasse próximo a condutividade da água destilada. Por fim, o produto foi liofilizado. A síntese foi feita seguindo as proporções (Marques *et al.*, 2018; De Lima *et al.*, 2019) de 1:1:4:2 de  $[\text{COO}^-] : [-\text{NH}_2] : [\text{EDC}] : [\text{NHS}]$ .

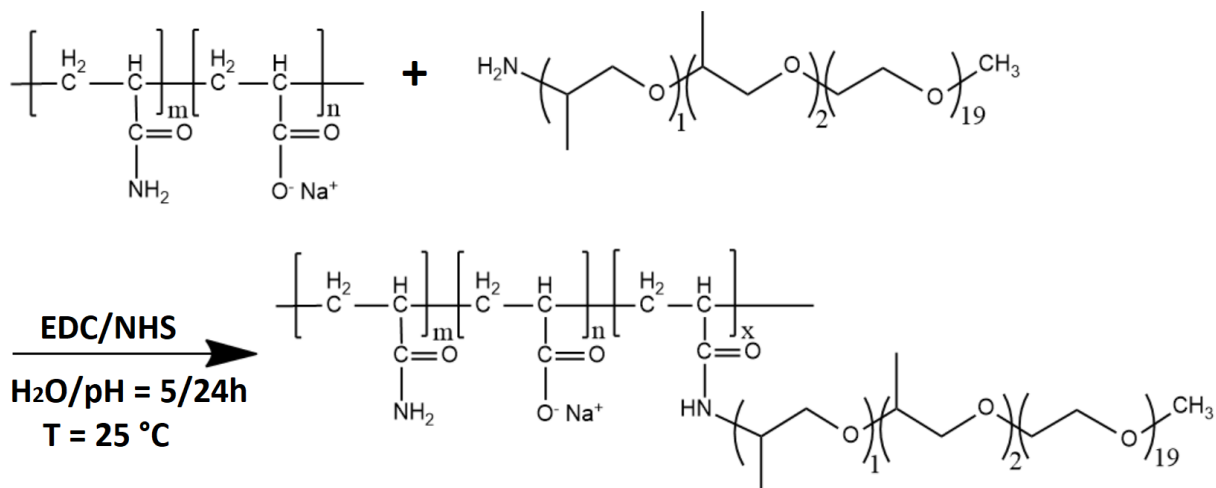


Figura 1: Esquema de reação do copolímero HPAM-*g*-PEOPPO.

### 2.3 Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio

Os espectros de ressonância magnética nuclear de hidrogênio foram obtidos em um espectrômetro Bruker Biospin de 600 MHz. A determinação da porcentagem de enxertia das cadeias de PEOPPO na HPAM foi determinada a partir dos espectros de RMN  $^1\text{H}$  do copolímero, a 25 °C, utilizando uma solução de  $\text{D}_2\text{O}/\text{NaCl}$  15 % (m/v). O valor foi obtido com base na integração dos picos de hidrogênio dos grupos  $\text{CH}_2$  da HPAM e dos grupos  $\text{CH}_3$  pertencentes aos meros de óxido de propileno da PEOPPO (Atta *et al.*, 2011), utilizando a seguinte equação (Equação 1):

$$\frac{ICH_2}{3ICH_3} \times 100\% \quad (1)$$

Em que  $ICH_2$  se refere ao valor da integral dos grupos  $\text{CH}_2$  dos meros da HPAM e  $ICH_3$  se refere ao valor da integral dos grupos  $\text{CH}_3$  dos meros de óxido de propileno da PEOPPO.

### 2.4 Medidas Reológicas

As medidas reológicas das soluções poliméricas foram realizadas em um reômetro Haake Mars da Thermo, com sensor do tipo cilindros coaxiais modelo DG41Ti e um controlador de temperatura, do tipo DC50, acoplado ao equipamento. As medidas foram feitas com uma concentração de polímero de  $1,5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  e variando: (i) taxa de cisalhamento de 0,1 a  $1000 \text{ s}^{-1}$  e (ii) temperatura de 25, 60, 70, 75 e 80 °C, em solução aquosa de  $\text{K}_2\text{CO}_3$   $1,25 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

## 3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

A partir dos dados do espectro de RMN  $^1\text{H}$  (Tabela 1) observou-se que, diferente da PEOPPO, as metilas dos enxertos no copolímero apresentaram um único pico de deslocamento químico 1,25 ppm. Além disso, o valor do pico foi deslocado para



campo baixo em relação aos picos das metilas do PEPPO não modificado, indicando que a reação de amidação foi bem sucedida. Ainda, no espectro do copolímero houve alargamento dos picos referentes à cadeia de HPAM, com o deslocamento na faixa de 1,40-1,95 ppm para os grupos  $-CH_2$  da cadeia de HPAM, enquanto que os grupos  $-CH$  da cadeia principal estão em 1,96-2,85 ppm. (De Vos *et al.*, 1994; Karakasyan *et al.*, 2008; Mojarradi, 2010; D'este *et al.*, 2014; Gupta *et al.*, 2015; Marques *et al.*, 2018; De Lima *et al.*, 2019).

Polímero	Deslocamento Químico	Grupo
PEOPPO	0,96-0,97 ppm	$-CH_3$
	1,07-1,08 ppm	$-CH_3$
	2,97-3,08 ppm	$-CH-$
	3,17-3,80 ppm	$-CH-CH_2-$ e $-CH_2-CH_2-$
	3,30 ppm	$-O-CH_3$
HPAM	1,52-1,84 ppm	$-CH_2-$
	2,17-2,42 ppm	$-CH-$
HPAM- <i>g</i> -PEOPPO	1,25 ppm	$-CH_3$
	1,40-1,95 ppm	$-CH_2-$
	1,96-2,85 ppm	$-CH-$
	3,46-3,79 ppm	$-CH-CH_2-$ , $-CH_2-CH_2-$ , $-O-CH_3$ e $-CH-$

Tabela 1: Dados de deslocamento químico dos espectros de RMN  $^1H$  da PEOPPO, HPAM e HPAM-*g*-PEOPPO

O grau de enxertia foi calculado utilizando como base na integração dos picos de  $CH_2$ , presentes nos meros da cadeia principal de HPAM, e nos grupos  $CH_3$  da PEOPPO, utilizando a Equação (1) (Atta *et al.*, 2011), resultando num valor de 0,9 % de enxertia. O baixo valor encontrado pode ser explicado devido ao meio reacional ser ácido, o que faz com o que parte das aminas terminais das cadeias da PEOPPO estejam protonadas ( $-NH_3^+$ ) e, assim, não nucleofílicas neste meio. Hidrólise e produção de intermediários inativos frente à reação com o PEOPPO também contribuem para a baixa enxertia (D'este *et al.*, 2014). No entanto, geralmente são necessárias percentagens de enxertia baixas para obter as propriedades desejáveis. Quantidades de enxertos maiores podem levar à precipitação dos copolímeros, enquanto quantidades de enxertos muito baixos não alteram efetivamente as propriedades do material.

A Figura 2 mostra as curvas de viscosidade em função da temperatura para o copolímero HPAM-*g*-PEOPPO, em solução aquosa de  $K_2CO_3$   $1,25 \text{ mol.L}^{-1}$ , a uma concentração polimérica de  $1,5 \text{ g.L}^{-1}$ . O copolímero apresentou comportamento pseudoplástico, que é a diminuição da viscosidade com o aumento da taxa de cisalhamento, devido ao alinhamento das cadeias na direção do fluxo.

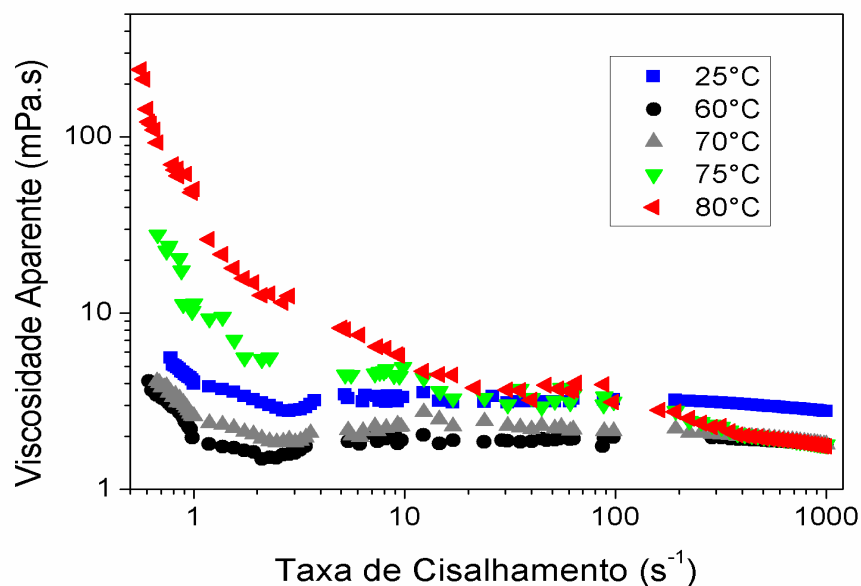


Figura 2: Curvas de viscosidade em função da taxa de cisalhamento para HPAM-g-PEOPPO, com concentração de polímero de  $1,5 \text{ g.L}^{-1}$ , em solução aquosa de  $\text{K}_2\text{CO}_3$   $1,25 \text{ mol.L}^{-1}$ , a 25, 60, 70, 75 e 80 °C

Com o aumento na temperatura de 25 para 60 °C, houve uma diminuição viscosidade do meio, em função do aumento na mobilidade das cadeias. Entretanto, quando a temperatura foi elevada para 70, 75 e 80 °C, a viscosidade começou gradativamente a aumentar com o aumento na temperatura, em função das associações intermoleculares hidrofóbicas entre as cadeias de PEOPPO. Essas associações são desfeitas com o aumento na taxa de cisalhamento. O comportamento apresentado pelo copolímero é interessante em processos de recuperação aumentada de petróleo, pois a solução idealmente deve apresentar baixa viscosidade durante a injeção na rocha reservatório, onde altas taxas de cisalhamento são aplicadas (facilidade de injeção) e elevadas viscosidades no interior do reservatório (baixo cisalhamento) para que aconteça um deslocamento efetivo do óleo para o poço produtor (Li *et al.*, 2017).

#### 4 | CONCLUSÕES

A reação de enxertia foi comprovada pelos espectros de RMN  $^1\text{H}$ , devido à mudança de deslocamento químico das metilas da cadeia de PEOPPO e ao alargamento dos sinais referentes à HPAM. Quando a temperatura foi maior ou igual a 70 °C, o copolímero apresentou comportamento termoviscosificante na presença de sal. Assim, as associações entre os enxertos de PEOPPO tornam esse material um excelente candidato em processos de recuperação aumentada de petróleo em soluções salinas de força iônica próxima a  $3,75 \text{ mol.L}^{-1}$ .

## 5 | AGRADECIMENTOS

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001. Os autores também agradecem ao CNPq pelo auxílio financeiro.

## REFERÊNCIAS

ATTA, A. A.; AL-SHAFY, H. I.; MOHAMED, Z. M. Application of hydrophobically modified water-soluble polyacrylamide conjugated with poly(oxyethylene)-co-poly(oxypropylene) surfactant as emulsifier. **Polymers for Advanced Technologies**, v. 22, n. 12, p. 1879-1887, 2011. ISSN 10427147 (ISSN). Disponível em: < <https://www.scopus.com/inward/record.uri?eid=2-s2.0-82155201864&doi=10.1002/pat.1687&partnerID=40&md5=43ca7e90b76b094a755288cafe4e9ff5> >.

D'ESTE, M.; EGLIN, D.; ALINI, M. A systematic analysis of DMTMM vs EDC/NHS for ligation of amines to Hyaluronan in water. **Carbohydrate Polymers**, v. 108, n. 1, p. 239-246, 2014. ISSN 01448617 (ISSN). Disponível em: < <https://www.scopus.com/inward/record.uri?eid=2-s2.0-84899443533&doi=10.1016/j.carbpol.2014.02.070&partnerID=40&md5=9ceabf149b419ebb8d8814e9f14cfd4f> >.

DE LIMA, B. L. B. et al. HPAM-g-PEOPPO: Rheological modifiers in aqueous media of high temperature and high ionic strength. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 136, n. 18, 2019. ISSN 00218995 (ISSN). Disponível em: < <https://www.scopus.com/inward/record.uri?eid=2-s2.0-85059701873&doi=10.1002/app.47453&partnerID=40&md5=1ba0406c3ce9d1b1e8cbcd42914127ef> >.

DE VOS, S. et al. Synthesis and characterization of poly(acrylamide)-graft-poly(ethylene oxide-co-propylene oxide). **Polymer**, v. 35, n. 12, p. 2644-2650, 1994. ISSN 00323861 (ISSN). Disponível em: < <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-0006285293&partnerID=40&md5=89a1731cee3e7077b1b6d9a778e3d09e> >.

GIAP, S. G. E. **The Hidden Property of Arrhenius-type Relationship: Viscosity as a Function of Temperature**. *Journal of Physical Science*. 21: 29-39 p. 2010.

GUPTA, N. R. et al. Synthesis and characterization of PEPO grafted carboxymethyl guar and carboxymethyl tamarind as new thermo-associating polymers. **Carbohydrate Polymers**, v. 117, p. 331-338, 2015. ISSN 01448617 (ISSN). Disponível em: < <https://www.scopus.com/inward/record.uri?eid=2-s2.0-84908409772&partnerID=40&md5=9b7808453e869b91c44f571189444a96> >.

HOURDET, D.; L'ALLORET, F.; AUDEBERT, R. Synthesis of thermoassociative copolymers. **Polymer**, v. 38, n. 10, p. 2535-2547, 1997. ISSN 00323861 (ISSN). Disponível em: < <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-0031143301&partnerID=40&md5=115ca75ff77b8c90fb401a6d81f81cf7> >.

IKEGAMI, A.; IMAI, N. Precipitation of polyelectrolytes by salts. **Journal of Polymer Science**, v. 56, n. 163, p. 133-152, 1962. ISSN 1542-6238. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1002/pol.1962.1205616312> >.

KARAKASYAN, C. et al. Synthesis and rheological properties of responsive thickeners based on polysaccharide architectures. **Biomacromolecules**, v. 9, n. 9, p. 2419-2429, 2008. ISSN 15257797 (ISSN). Disponível em: < <https://www.scopus.com/inward/record.uri?eid=2-s2.0-52649118133&doi=10.1021/bm800393s&partnerID=40&md5=5a01949661efc9ab5dab86ade3edeb43> >.

LI, X. et al. Comparative Studies on Enhanced Oil Recovery: Thermoviscosifying Polymer Versus Polyacrylamide. **Energy and Fuels**, v. 31, n. 3, p. 2479-2487, 2017. ISSN 08870624 (ISSN). Disponível em: < <https://www.scopus.com/inward/record.uri?eid=2-s2.0-85016938395&doi=10.1021/acs.energyfuels.6b02653&partnerID=40&md5=5778b151c9114871d0edab5c6a0e7da0> >.

MARQUES, N. D. N. et al. Synthesis and characterization of carboxymethylcellulose grafted with thermoresponsive side chains of high LCST: The high temperature and high salinity self-assembly dependence. **Carbohydrate Polymers**, v. 184, p. 108-117, 2018. ISSN 01448617 (ISSN). Disponível em: < <https://www.scopus.com/inward/record.uri?eid=2-s2.0-85039155297&doi=10.1016/j.carbpol.2017.12.053&partnerID=40&md5=f42426d11b9281a4e48bf57af20edf6f> >.

MOJARRADI, H. **Coupling of substances containing a primary amine to hyaluronan via carbodiimide-mediated amidation**. 2010. 44 Student thesis (11002). UPTEC K,

TAYLOR, K. C.; NASR-EL-DIN, H. A. Water-soluble hydrophobically associating polymers for improved oil recovery: A literature review. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 19, n. 3-4, p. 265-280, 1998. ISSN 09204105 (ISSN). Disponível em: < <https://www.scopus.com/inward/record.uri?eid=2-s2.0-0032021517&partnerID=40&md5=356793d12bd0094028b4b99ba4882ddc> >.

## FILME DE POLICAPROLACTONA REFORÇADOS POR MICROFIBRILAS DE CELULOSE DE AÇAÍ (*Euterpe oleracea Mart.*)

### **Rachel Margalho Barreira Valentim**

Universidade Federal do Pará, Pós-graduação em Engenharia de Recursos Naturais da Amazônia (PRODENA), Belém, PA, 66075-110, rachelbarreira@yahoo.com.br

### **Izrael Pinho dos Santos**

Universidade Federal do Pará, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica (PPGEM) Belém, PA, 66075-110, izaelmec@gmail.com

### **Victor Soares Pereira**

Universidade Federal do Pará, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica (PPGEM) Belém, PA, 66075-110, victorpr18@outlook.com

### **Carmen Gilda Barroso Tavares Dias**

Universidade Federal do Pará, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica (PPGEM) Belém, PA, 66075-110, cgbtd@ufpa.br

### **Marcos Allan Leite dos Reis**

Universidade Federal do Pará, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Naturais (PRODENA), Belém, PA, 66075-110, marcosallan@ufpa.br

**RESUMO:** Policaprolactona (PCL) é um biomaterial biodegradável e biocompatível com aplicação nas áreas biomédicas, biotecnológica e farmacêutica. Microfibrilas de celulose (MFC) são utilizadas como reforço, filmes eletrônicos, revestimentos para embalagens, liberação controlada de drogas, tratamento de água e filmes de barreira. O presente trabalho visa

a obtenção de microfibrilas de celulose com lignina residual (MFCL) a partir de tegumento de açaí (*Euterpe Oleracea Mart*) por tratamento químico para utilização como reforço em filmes de Policaprolactona (PCL). Os filmes processados foram avaliados quanto às propriedades mecânicas por ensaio de tração, e quanto a cristalinidade por difração de raios X (DRX). MFCL aumentou a resistência e rigidez da matriz. O índice de cristalinidade do PCL aumentou em filmes reforçados, indicando que MFCL nucleou cristais de PCL favorecendo a compatibilidade.

## INTRODUÇÃO

Policaprolactona (PCL) é um poliéster alifático com aplicação na engenharia tecidual como scaffolds (BINULAL, *et al*, 2014; KOŁBUK, *et al*, 2013) Também usado como fio de suturas, curativos e dispositivos de fixação (POWELL, & BOYCE, 2009; BARNES, *et al*, 2007; LIANG, *et al*, 2007; VENUGOPAL, & RAMAKRISHNA, 2005). A celulose é um polissacarídeo, um polímero natural renovável mais abundante na terra e altamente cristalino que apresenta utilização com ou sem lignina e hemicelulose. Apresenta vantagens inerentes de segurança, biocompatibilidade e biodegradabilidade. Os grupos OH abundantes na celulose favorecem

afinidade para substâncias inorgânicas e orgânicas, propiciando o preparo de materiais híbridos (WANG & ZHAN, 2016). A classe de material celulósico nanométrico inclui as MFC, material fibroso com típico diâmetro das fibrilas individuais na ordem de 10-50 nm (DUFRESNE, 2012) destaca-se pela utilização como reforço quando incorporado em uma matriz polimérica. Microfibrilas de Celulose (MFC) com teor residual de lignina (MFCL) são usadas como reforço por apresentarem propriedades mecânicas e cristalinas (El Baradai, 2016; Chandra, *et al*, 2016) favoráveis. E são obtidas a partir de remanescentes agrícolas como palha de arroz, bagaço de cana e algodão, que após pré-tratamento químico (HERZELE, 2016), e usando como solvente a água, fazem parte da chamada "química verde" (EL BARADAI, *et al*, 2016). MFC são aplicadas para se obter não só melhores propriedades mecânicas de reforço, fadiga e resistência ao impacto (HERZELE, 2016), como também eletrônicas (EL BARADAI, 2016; ADEL, *et al*, 2016). MFCL dispersam muito bem em PCL, proporcionando um aumento no limite de elasticidade e a resistência à tração (CARVELLI, *et al*, 2016). O presente trabalho apresenta produção de Filmes de PCL reforçados por Microfibrilas de Celulose com teor residual de lignina (MFCL), obtidas de Açaí, sendo realizados sua caracterização cristalina e mecânica.

## MATERIAIS E MÉTODOS

A semente oriunda do agrocomércio do açaí, na cidade de Belém (PA), foi triturada em moinho, no laboratório de Eco compósitos (UFPA). MFCL foi obtida por método adaptado de Henrique (HENRIQUE, *et al*, 2013), a partir do tegumento da semente do açaí (*Euterpe Oleracea* Mart), utilizando soluções de hidróxido de sódio (NaOH); peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ); ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ); ácido acético glacial ( $C_2H_4O_2$ ). Para a produção de filmes, foi preparado solução de PCL em diclorometano (1:13 m/v) sob agitação magnética até completa dissolução do pó, adaptado de CUNHA, 2012. Solução aquosa de MFCL foi evaporada com acetona (método casting) e adicionada à solução de PCL, com concentração de MFCL4%, ultrasonificada (Ultrasonic Processor UP 400S) com amplitude de 50% e ciclo de 0,2 por 10 min) e em seguida, vertida em placas de Petri, para evaporação do solvente em temperatura ambiente. Filmes de PCL e de PCL/MCFL foram caracterizados por ensaios mecânicos, sob tração, em equipamento de ensaio universal, fabricante Emic, modelo DL500 com carga máxima de 5kN e velocidade de ensaio de 10 mm/min, as dimensões do corpo de prova foram 10 mm de largura e 0,1 mm de espessura. Os corpos de provas foram construídos de acordo com a norma ASTM- D882-02. A caracterização por Difração de raio X (DRX) de tegumento e filmes de PCL e PCL/MCFL foram realizados em um difratômetro D2 PHASER - BRUKER, operando com 30 kV, 10 mA e radiação de  $CuK\alpha$ . Os ensaios foram realizados a temperatura ambiente (25 °C) e com ângulos  $2\theta$  entre 0 e 70° (0,080°/min). Os índices de cristalinidade (Ic) foram calculados, empregando-se a Eq1 (SEGAL, *et al*, 1959; FERRER, *et al*, 2016) que fornece um valor aproximado de

cristalinidade.

$$I_c = \frac{I(110) - I(am)}{I(110)} \times 100 \quad (1)$$

Onde:

$I_c$  = Porcentagem de cristalinidade

$I(110)$  = Intensidade no plano (110) (intensidade máxima de difração)

$I(am)$  = Intensidade do material amorfo

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

A figura 1, apresenta curvas representativas dos ensaios de tração de filmes de PCL e de PCL/MFCL, que comprovam reforço ao PCL com o acréscimo MFCL. E observando os resultados dispostos na tabela 1, o filme PCL/MFCL apresentou melhora significativa da tensão de escoamento e uma queda em sua deformação de acordo com LAVOINE (2018) demonstrando aumento da rigidez do PCL com acréscimo de MFCL. Essa propriedade pode ser explicada devido ao formato geométricos semelhante as fibras, com partículas de comprimento de aproximadamente 5 vezes sua largura. Outra observação foi a interação da interface PCL / MFCL. Essa boa adesão foi atribuída ao reforço de microfibrila sem a presença de água. O filme PCL/MFCL apresentou alguns pontos com aglomeração de microfibrilas com tamanhos de 1 a 3 mm de comprimento. E o resultado da tensão máxima do PCL/MFCL, de acordo com HERZELE (2016) é 138% menor.

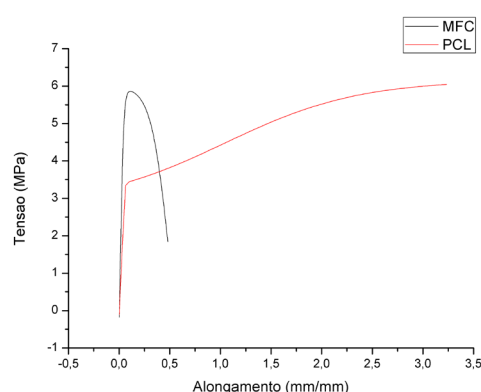


Figura 1: Representação dos ensaios de tração de PCL e de PCL/MFCL PCL.

Filmes	Limite de escoamento (MPa)	Tensão máxima (MPa)	Alongamento (mm/mm)	Modulo de Elasticidade (MPa)
PCL	~3,5	~6,0	~3,2	~1,8
PCL/MFCL	~3,8	~5,8	~0,5	~7,6

PCL / MFCL	5,6 ± 0,6	6,3 ± 0,7	0,7 ± 0,2	139 ± 14,7
PCL	3,9 ± 0,2	5,7 ± 1,9	3,0 ± 2,2	77 ± 12

Tabela 1: Resultados dos ensaios de tração

O índice de cristalinidade de celulose, tabela 2, no tegumento é na ordem de 55,55%, e a cristalinidade de MFCL/PCL é 76,47% sendo observado aumento de cristalinidade do PCL, de acordo com KOŁBUK (2013), indicando que MFCL nucleou cristais de PCL devido afinidades entre a cadeia molecular da matriz polimérica e a superfície do reforço e a influência de restrições geométricas, de acordo HERSHKOVITS-MEZUMAN, 2010. E os filmes de PCL apresentaram índice de cristalinidade de 66%. Os resultados de difração de raio-X são apresentados na figura 2. Valores referentes aos planos cristalográficos estão na tabela 3.

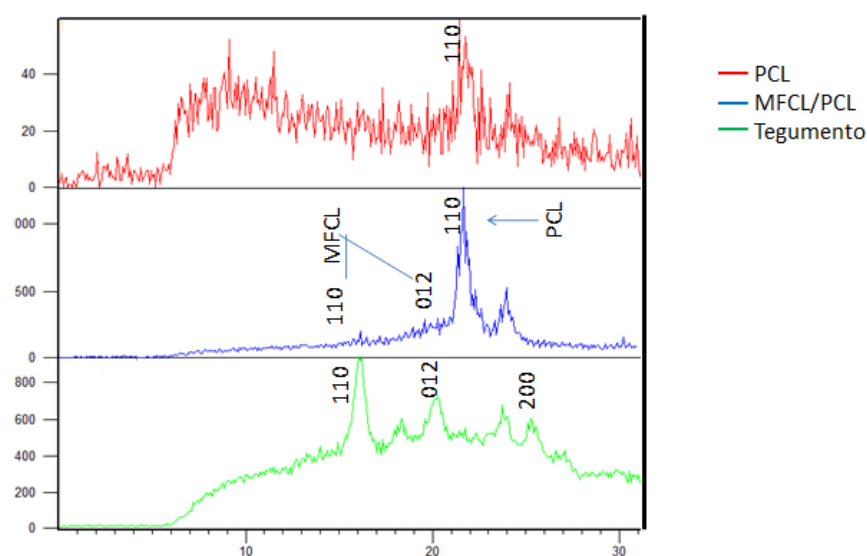


Figura 2: DRX dos filmes PCL; PCL/MFCL e de tegumento de açaí

Material	<i>I<sub>c</sub></i>
Filmes de PCL	66%
Filmes de PCL/MFCL	76%
Tegumento de açaí	55%

Tabela 2: Índice de Cristalinidade

Material	2θ	Planos de celulose	Planos de PCL



Filmes de PCL	21°	-	110
Filmes de PCL/MFCL	16,5°/18,4°/21°	110/012	110
Tegumento de açaí	16,5°/20,90/25,30	110/012/200	-

Tabela 3: Resultados DRX

## CONCLUSÕES

A análise de difração de raio X (DRX) revelou melhor cristalinidade no filme PCL/MFCL, onde os cristais de PCL cresceram na interface MFCL/PCL favorecendo a compatibilidade e o ensaio mecânico apresentou aumento de rigidez e da tensão de escoamento e queda em sua deformação pela adição de MFCL. Esses resultados revelam alterações estruturais e correlacionam a cristalinidade à variação nas propriedades mecânicas, oferecendo a possibilidade de utilização do filme PCL/MFCL para a confecção de material que necessite suportar esforços como compressão e tração.

## REFERÊNCIAS

Adel, M. A; El-Gendy, A.A; Diab, M.A; Abou-Zeid, R. E; El-Zawawy, W. K; Dufresne, A. Microfibrillated cellulose from agricultural residues. Part I: Papermaking application. *Industrial Crops and Products*, 2016

BARNES, C.P ; SELL, SA; BOLAND, E.D; SIMPSON, D.G; BOWLIN, G.L. Nanofiber technology: designing the next generation of tissue engineering scaffolds. *Adv. Drug Deliv.Rev.* 59, 1413–1433, 2007.

BINULAL, N.S; NATARAJAN, A; MENON, D; BHASKARAN, V.K;. MONY, U; NAIR S. V. PCL–gelatin composite nanofibers electrospun using diluted acetic acid–ethyl acetate solvent system for stem cell-based bone tissue engineering. *Journal of Biomaterials Science*, Polymer Edition 25:4, pages 325-340, 2014.

CARVELLI, V; BETTI, A; FUJII, T. Fatigue and Izod impact performance of carbon plain weave textile reinforced epoxy modified with cellulose microfibrils and rubber nanoparticles. *Composites: Part A* 84, 26–35,2016.

CHANDRA, C.S. J; GEORGEA, N; NARAYANANKUTTY, S.K. Isolation and characterization of cellulose nanofibrils from arecanut husk fibre *Carbohydrate Polymers*, 142, 158–166, 2016.

CUNHA T.F. Dissertação de Mestrado, Instituto de Pesquisa Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, 2012

DUFRESNE, A. Nanocellulose. In: From Nature to High Performance Tailored Materials. *De Gruyter*, 2012.

EL BARADAI, O; BENEVENTI, D; ALLOIN, F; BONGIOVANNI, R; BRUAS-REVERDY, N; BULTEL, Y; CHAUSSY, D. Microfibrillated Cellulose Based Ink for Eco-Sustainable Screen Printed Flexible Electrodes in Lithium Ion Batteries. *Journal of Materials Science & Technology* 32, 566–572, 2016

FERRER, A; SALAS, C; ROJAS, O.J. Physical, thermal, chemical and rheological characterization of cellulosic microfibrils and microparticles produced from soybean hulls. **Industrial Crops and Products**. 84, 337–343, 2016.

HENRIQUE, M.A; SILVÉRIO, H.A; NETO, W.P.F; PASQUINI, D. Valorization of an agro-industrial waste, mango seed, by the extraction and Characterization of its cellulose nanocrystals. **Journal of Environmental Management**. 121, 202e209, 2013.

HERSHKOVITS-MEZUMAN, A ; HAREL H ; WANG, Y ; SOKOLOV, J.C; RAFAILOVICH, M. H. MAROM; G. The effects of interfacial interactions on lamellar morphologies in thin and ultrathin films and nanocomposites of LLDPE. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 41, 1066–1071, 2010.

HERZELE, S; FALK, L; STEFAN, V; TANJA Z; WOLFGANG, G-A. Reinforcement of polycaprolactone with microfibrillated lignocellulose. **Industrial Crops and Products**, 93:302-308, 2016.

KOŁBUK, D; SAJKIEWICZ, P; MANIURA-WEBER, K; FORTUNATO, G. Structure and morphology of electrospun polycaprolactone/gelatine nanofibres, *Eur. Polym. J.* 49 (8), 2052 e 2061, 2013.

LAVOINE, N ; DESLOGES, I; DUFRESNE A; BRAS, J. Microfibrillated cellulose – Its barrier properties and applications in cellulosic materials: A review. **Carbohydrate Polymers**, 103 , 528–537, 2014.

LIANG, D; HSIAO, B.S; CHU, B. Functional Electrospun Nanofibrous Scaffolds for Biomedical Applications. **Adv. Drug Deliv. Rev.** 59, 1392–1412, 2007.

POWELL, H.M; BOYCE, S.T. Engineered human skin fabricated using electrospun collagen-PCL blends: morphogenesis and mechanical properties. **Tissue Engineering Part A**, 15, 2177–2187, 2009.

SEGAL, L., GREELY, J.J., MARTIN, A.E., CONRAD, C.M. An empirical method for estimating the degree of crystallinity of native cellulose using X-ray diffractometer. **Text. Res. J.** 29, 786–794, 1959.

VENUGOPAL, J.; RAMAKRISHNA, S. Biocompatible Nanofiber Matrices for the Engineering of a Dermal Substitute for Skin Regeneration. **Tissue Eng**, 11, 847–854, 2005.

WANG, S; LU, A; ZHAN, L. Recent **Advances** in Regenerated Cellulose Materials. **Progress in Polymer Science**, 53, 169–206, 2016.

## AVALIAÇÃO DA BIODEGRADABILIDADE DE FILMES DE AMIDO REFORÇADOS COM NANOCRISTAIS DE CELULOSE DA FIBRA DE COCO VERDE

### Ingrid Lessa Leal

Centro Universitário SENAI CIMATEC,  
Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial,  
Departamento de Alimentos e Biotecnologia  
Salvador - Bahia

### Yasmin Carolino da Silva Rosa

Centro Universitário SENAI CIMATEC,  
Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial,  
Departamento de Alimentos e Biotecnologia  
Salvador - Bahia

### Josiane Dantas Viana Barbosa

Centro Universitário SENAI CIMATEC, Serviço  
Nacional de Aprendizagem Industrial, Instituto de  
Tecnologias da Saúde  
Salvador - Bahia

### Janice Izabel Druzian

Universidade Federal da Bahia, Departamento de  
Bromatologia, Programa de Pós-Graduação de  
Ciência de Alimentos  
Salvador - Bahia

### Bruna Aparecida Souza Machado

Centro Universitário SENAI CIMATEC, Serviço  
Nacional de Aprendizagem Industrial, Instituto  
de Tecnologias da Saúde e Departamento de  
Alimentos e Biotecnologia  
Salvador - Bahia

**RESUMO:** Atualmente, a maioria das embalagens é produzida com materiais sintéticos que estão envolvidos em problemas ambientais devido a sua não biodegradabilidade. O

desenvolvimento de filmes a partir de materiais renováveis, como o amido, e reforçados pela incorporação de nanocelulose, que possuem a propriedade de melhorar as características de barreira e mecânicas destes filmes, é considerada uma alternativa viável para a substituição dos materiais sintéticos. O objetivo do trabalho foi obter nanocristais de celulose da fibra de coco, caracterizá-los e incorporá-los como aditivos em embalagens de amido de mandioca e plastificante, avaliando se a presença dessas nanopartículas irá afetar a biodegradabilidade dos nanobiocompósitos resultantes. Os nanocristais foram obtidos a partir da fibra de coco verde por hidrólise ácida e caracterizados por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET). Os filmes foram elaborados por *casting* e continham diferentes concentrações de nanocelulose incorporada. A análise de biodegradabilidade foi realizada por 17 semanas com a presença de um filme controle (sem a incorporação dos nanocristais). O monitoramento da biodegradabilidade mostrou uma perda de massa de até 80% no período avaliado. Constatou-se que a presença dos nanocristais não afetou significativamente a biodegradabilidade do material estudado.

**PALAVRAS-CHAVE:** *nanowhiskers*, *casting*, peso

**ABSTRACT:** Currently, most packaging is

produced with synthetic materials that are involved in environmental problems due to its non-biodegradability. The development of films from renewable materials such as starch and reinforced by the incorporation of nanocellulose, which have the property of improving the barrier and mechanical characteristics of these films, is considered a viable alternative for the substitution of synthetic materials. The objective of the work was to obtain coconut fiber cellulose nanocrystals, characterize them and incorporate them as additives in cassava starch and plasticizer packaging, evaluating if the presence of these nanoparticles will affect the biodegradability of the resulting nanobiocomposites. The nanocrystals were obtained from the green coconut fiber by acid hydrolysis and characterized by Electron Transmission Electron Microscopy (MET). The films were made by casting and contained different concentrations of incorporated nanocellulose. The biodegradability analysis was performed for 17 weeks with the presence of a control film (without the incorporation of nanocrystals). Monitoring of biodegradability showed a mass loss of up to 80% in the period evaluated. It was observed that the presence of nanocrystals did not significantly affect the biodegradability of the studied material.

**PALAVRAS-CHAVE:** *nanowhiskers, casting, weight*

## 1 | INTRODUÇÃO

A vida contemporânea juntamente com as inovações tecnológicas tem causado um aumento na produção de resíduos sólidos, estes que em sua grande maioria permanecem por centenas e milhares de anos no ambiente, acarretando além de uma crise ambiental um grave problema econômico e social (LANDIM et al., 2016). O consumo elevado de produtos industrializados, como os alimentos, que necessitam de embalagens para o seu transporte e conservação, tem fomentado impactos ambientais provocados pela degradação lenta das embalagens de polímeros sintéticos (FERNANDES et al., 2015). Visando contornar esta problemática, os plásticos biodegradáveis, especialmente os provenientes de fontes naturais e renováveis, estão sendo usados para o desenvolvimento de novas tecnologias que visam, entre outros aspectos, a preservação ambiental e a busca por potenciais alternativas de substituição dos plásticos convencionais oriundos de fontes petrolíferas (MATTA, 2009). Do ponto de vista científico, o polímero biodegradável é definido como plásticos cuja degradação resulta primariamente da ação de microrganismos de ocorrência natural, entre eles, bactérias, fungos ou algas. Materiais como compostos de amido, polivinil álcool, polilactatos e polihidroxibutirato são exemplos de polímeros biodegradáveis (DEBIAGI et al., 2010).

O interesse por estes polímeros tem crescido muito nos últimos tempos, no mundo todo. Apesar disto, o alto custo de sua produção ainda é uma grande desvantagem em relação aos polímeros convencionais (FRANCHETTI & MARCONATO, 2006). Por isso a procura por fontes como o amido tem recebido uma atenção especial, uma vez que é encontrado em abundância na natureza, sendo uma fonte renovável e um material

biodegradável (MIGUEL, 2014).

Entretanto, a utilização do amido encontra algumas limitações na utilização como embalagem, que incluem baixa resistência à umidade e propriedades mecânicas inadequadas para aplicação comercial (COSTA, 2014). Uma opção para a melhoria dessas propriedades tem sido a incorporação de outros materiais aos filmes, como por exemplo, fibras de celulose (MORAES, 2013). Dentre as fibras naturais, a de coco (*Cocos nucífera*) merece atenção, por ser uma biomassa encontrada em larga escala nos litorais e sua fibra que outrora era descarte, atualmente está sendo associada com muitas inovações tecnológicas na área de tecnologia, sendo uma delas, os nanocristais de celulose (JERONIMO & SILVA, 2013). A inserção dos nanocristais em polímeros biodegradáveis tem sido mencionada na literatura como uma excelente alternativa para melhoria em algumas de suas propriedades como as mecânicas, de barreira e térmicas (PEREIRA et al., 2014).

A partir disso, o objetivo desse trabalho foi avaliar a biodegradabilidade em embalagens elaboradas a partir do método *casting*, tendo como matriz polimérica o amido de mandioca reforçado com a incorporação de nanocelulose da fibra de coco durante 17 semanas.

## 2 | MATERIAIS E MÉTODOS

A metodologia para extração da polpa de celulose foi adaptada da literatura, utilizando como referência os trabalhos realizados por Rosa et al. (2010) e Samir et al. (2005). Os nanocristais de celulose foram preparados por hidrólise ácida utilizando  $H_2SO_4$  64%. Um total de 12 mL/g de polpa de celulose foi submetido à agitação constante durante um período de 10 a 15 minutos, numa temperatura de 50 °C. A partir disso, foram feitas a caracterização por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) (as visualizações foram determinadas utilizando a coloração com acetato de uranila a 2%, onde as suspensões de nanocelulose foram misturadas em volumes iguais com a uranila).

Os filmes biodegradáveis foram preparados por *casting* (MACHADO et al., 2012 e COSTA, 2013), que consistiu na mistura do amido de mandioca (Aminna®), glicerol, suspensões de nanocelulose obtidos da fibra de coco. A Tabela 1 apresenta a concentração utilizada para cada formulação e controle. As formulações foram desenvolvidas com base nos resultados obtidos por Machado et al. (2012). No estudo em questão, as formulações F1 e F2 foram selecionadas já que apresentaram ótimas propriedades mecânicas e de barreira. A formulação F3 foi escolhida porque apresenta o maior percentual de nanocelulose (0,5%) em sua composição, tendo como objetivo avaliar se a presença dos nanocristais interfere no processo natural de biodegradação. As formulações e controle foram aquecidas até a temperatura de gelatinização do amido (70 °C) sob constante agitação manual. Posteriormente, 40g das soluções

filmogênicas foram pesadas em Placas de Petri de poliestireno e secas em estufa de circulação de ar ( $35\pm 2$  °C) por 18 a 20 horas. Os nanobiocompósitos obtidos foram acondicionados (60% UR, 23 °C) em dessecadores contendo solução saturada de cloreto de sódio, por 10 dias, antes de serem avaliados.

Amostra	Amido de Mandioca (%)	Glicerol (%)	Nanocristais (%)
F1	6,0	1,5	0,3
F2	4,5	0,5	0,3
F3	4,5	1,5	0,5
Controle	4,5	1,5	0,0

Tabela 1. Concentrações da matriz polimérica, plastificante e nanocristais de celulose nas formulações e controles.

A avaliação da biodegradabilidade dos nanobiocompósitos foi realizada com base na metodologia proposta por Leite et al. (2010). O solo simulado utilizado no ensaio de biodegradabilidade foi preparado misturando-se partes iguais de solo fértil com baixo teor de argila, areia de praia seca e peneirada (40 mesh), e esterco de cavalo seco ao sol por dois dias, seguindo a norma ASTM G-160-03. As formulações e controle foram acondicionados em sistemas diferentes para serem retirados após 2, 4, 12, 15 e 17 semanas, sendo que cada sistema continha uma amostra de cada formulação. O sistema foi formado por Placas de Petri, onde foi adicionado o solo preparado e os filmes. As placas contendo os filmes foram colocados em uma estufa (para cultura bacteriológica com circulação de ar e refrigeração) mantida a 30 °C ( $\pm 2$ ) e os sistemas foram retirados após o período estipulado, quando foram limpos e pesados (Figura 1).



Figura 1. Ilustração do teste de biodegradabilidade – solo preparado contendo as amostras.

### 3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Figura 2 são apresentadas as micrografias obtidas por Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM) dos nanocristais de celulose de coco em solução aquosa (0,66g/10mL). Estas imagens evidenciam a eficiência do tratamento de hidrólise ácida para a obtenção da nanocelulose da fibra do coco verde, confirmando assim, que as suspensões aquosas continham os nanocristais, consiste principalmente de fibrilas individuais e alguns agregados. Isto é consistente com o modelo estrutural proposto

em estudo (Battista & Smith, 1962) e com os resultados obtidos por outros autores (SAMIR et al., 2005; LAI-KEE-HIM et al., 2002; ROSA et al., 2010).

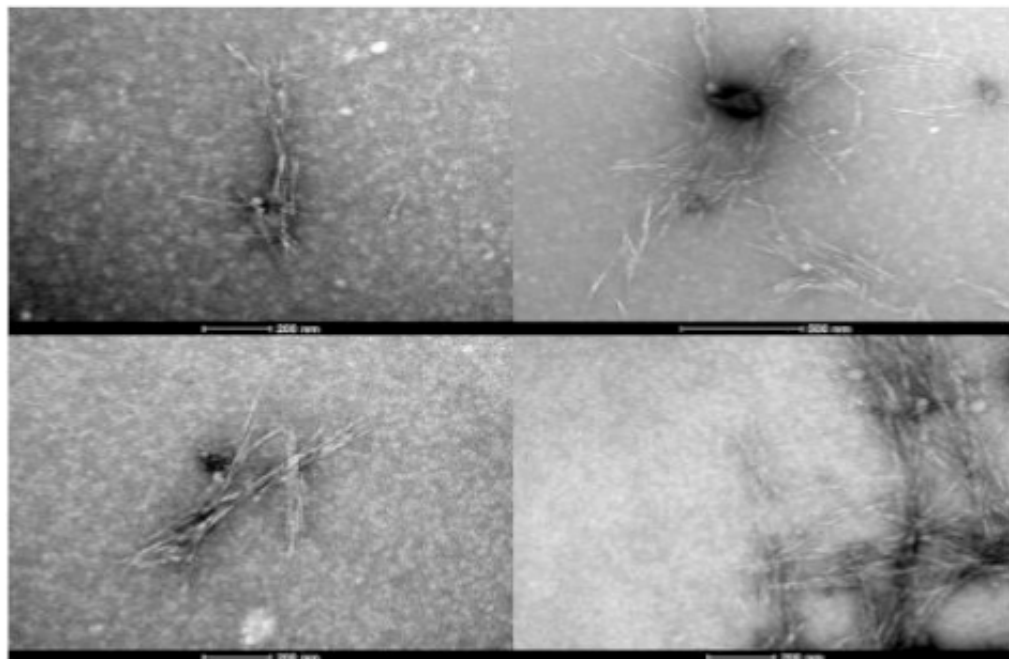


Figura 2. Micrografias obtidas da solução de nanocelulose de coco com a presença dos nanocristais (Escala: 200 e 500 nm).

Os nanocristais de celulose de coco apresentaram comprimentos que variaram de 98 a 430 nm e largura média de 6 nm. A relação de comprimento e largura (L/D) apresentou um valor médio de  $38,9 \pm 4,7$  que está na faixa da nanocelulose que tem grande potencial para serem usados como reforço em nanocompósitos (ROSA et al., 2010). Os nanocristais de celulose de coco caracterizados por ROSA et al., (2010) apresentaram comprimentos (L) e larguras (D) médias de 197 e 5,8 nm, respectivamente, e uma relação L/D de 39.

Em estudo realizado anteriormente (MACHADO et al., 2012), pode-se avaliar que a incorporação dos nanocristais influenciaram numa melhora nas propriedades físicas e de barreiras das formulações, a partir disso, foram selecionadas as amostras de melhor resistência mecânica para a avaliação da biodegradabilidade, assim como a de maior porcentagem de nanocristais, para avaliar se há alguma relação entre esse elemento e a velocidade de degradação.

A biodegradação é um processo que consiste na modificação física ou química, causada pela ação de microrganismos, sob certas condições de calor, umidade, luz, oxigênio e nutrientes orgânicos e minerais adequados (AMASS et al., 1998). Segundo FLEMMING (2003), que não utiliza o termo biodegradação e sim, biodeterioração de materiais poliméricos, esta é causada por microrganismos que colonizam sua superfície, formando biofilmes, que consistem de microrganismos embebidos em uma matriz de biopolímeros e enzimas excretadas por eles que, em contato com os polímeros, causam mudanças estruturais e/ou morfológicas. Por depender de vários fatores, os testes de biodegradabilidade são de difícil padronização (PACI & LA MANTIA, 1999).

O processo de biodegradação neste estudo foi acompanhado por 17 semanas, em solo preparado a 30 °C, conforme as normas da ASTM G 160-03. Foi monitorada a biodegradabilidade para as formulações F1 e F2, que apresentaram as melhores propriedades mecânicas e para a formulação F3, que contém o maior percentual de nanocelulose incorporada (MACHADO et al., 2012). Essa formulação foi avaliada com o intuito de analisar se uma maior concentração destes nanocristais interfere no processo de biodegradação. Foi utilizado um controle (sem nanocelulose) a fim de comparar os resultados.

A viabilidade do solo preparado foi testada conforme a Norma NBR 11912 (1991). O resultado do teste de viabilidade do solo preparado foi satisfatório, pois ocorreu a perda de 85% da resistência mecânica da lona de algodão crua, que foi enterrada no solo preparado.

A perda de massa percentual nas formulações e no controle foi analisada no período do teste de biodegradabilidade por 17 semanas em solo simulado e encontram-se descritos na Tabela 2.

Amostras	Tempo em semanas	% de perda de massa
F1	Zero	0
	2	11,71±0,23 <sup>a,h</sup>
	4	18,09±0,76 <sup>f</sup>
	12	37,98±0,87 <sup>b,e,g</sup>
	15	61,88±1,65 <sup>c</sup>
	17	79,76±1,23 <sup>d</sup>
F2	Zero	0
	2	11,20±0,28 <sup>a,h</sup>
	4	19,00±0,97
	12	37,80±0,75 <sup>b,g</sup>
	15	62,03±1,30 <sup>c</sup>
	17	80,01±1,12 <sup>d</sup>
F3	Zero	0
	2	11,98±0,76 <sup>a,h</sup>
	4	18,01±0,99 <sup>f</sup>
	12	38,09±1,03 <sup>g</sup>
	15	62,15±1,17 <sup>c</sup>
	17	79,91±1,12 <sup>d</sup>
C	Zero	0
	2	11,37±0,83 <sup>h</sup>
	4	17,91±0,86 <sup>f</sup>
	12	37,92±1,03 <sup>g</sup>
	15	62,87±1,65
	17	80,98±1,24



Tabela 2. Valores de perda de massa das formulações de nanobiocompósitos selecionados e do controle durante o teste de biodegradabilidade de 17 semanas.

C: controle

Valores que apresentam a mesma letra, numa mesma coluna, não apresentam diferenças significativas ( $p > 0,05$ ) pelo Teste de Tuckey a 95% de confiança.

Na Figura 2 são apresentadas as fotografias obtidas das formulações e controle após 2 semanas em solo preparado para a análise de biodegradabilidade.

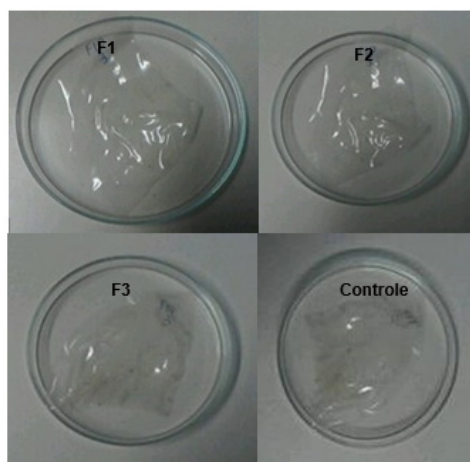


Figura 2. Formulações F1, F2, F3 e controle mantidas por 2 semanas em solo preparado.

Como esperado, foi observado que a perda de massa durante o ensaio de biodegradação aumentou com o passar do tempo. Verificou-se, que todas as formulações estudadas, sofreram degradações semelhantes ao longo das 17 semanas, independentemente do percentual de nanocelulose adicionada na matriz de amido plastificada com glicerol. A degradação do controle foi semelhante ao das amostras, indicando assim que a presença dos cristais de nanocelulose de coco não influencia no processo de biodegradabilidade dos nanocompósitos. Todas as formulações e o controle apresentaram uma perda de massa de aproximadamente 80%, com massa residual de 20% após 119 dias. De acordo com JAYASEKARA et al. (2005), a principal mudança que um polímero degradável sofre é a diminuição no peso molecular a medida que produtos menores vão sendo formados.

O amido pode ser degradado por fungos e/ou bactérias por ação de enzimas, resultando na formação de  $\text{CO}_2$ , água e açúcares. No caso de blendas (amido/plásticos), o amido degrada mais rapidamente, favorecendo a degradação da matriz sintética por facilitar o acesso de microrganismos, ou aos outros componentes desta mistura, podendo ser totalmente ou parcialmente biodegradável (FRANCHETTI & MARCONATO, 2006). Neste estudo todos os componentes adicionados na matriz polimérica de amido são biodegradáveis, isto é, o plastificante glicerol e as nanopartículas obtidas da celulose do coco.

Estudos (SHUJUN et al., 2008) utilizaram uma mistura de polietileno de baixa densidade (PEBD) linear, amido de milho e glicerol, que foi processada em extrusora mono-roscas e avaliada quanto a sua degradabilidade. Os pesos dos filmes após

degradação no ar, em termostato e no solo reduziu pelo menos 3% em 30 dias e 4% em 60 dias. As análises mostraram que o PEBD e o amido possuem taxas de degradação diferentes e que os grânulos de amido se desintegraram em pequenas partículas ou foram separados da superfície do filme. Em avaliação de filmes biodegradáveis de amido vazados com adição de argila nas concentrações 1, 3 e 5% em massa (BELTRÃO et al., 2010). Os filmes de amidos foram submetidos a estudo de biodegradação em solo enriquecido com humos. Os filmes apresentaram boa degradabilidade mesmo com a adição de argila (5%) tiveram massa residual de 29% após 30 dias.

## 4 | CONCLUSÕES

Os resultados apresentados neste trabalho indicam que é possível obter nanocelulose a partir da fibra de coco verde através do processo de hidrólise ácida ( $H_2SO_4$  64%, 50 °C, 10-15 minutos), com grau de cristalinidade de 69,1% e relação L/D de  $38,9 \pm 4,7$ . Outros estudos já apontam que a incorporação destes nanocristais em filmes de amido de mandioca, plastificados com glicerol, contribui para melhorar significativamente as propriedades mecânicas, de barreira e térmicas. Neste estudo, foi possível concluir que a presença dos nanocristais não alteram a biodegradabilidade do material estudado, e por isso, pode ser considerado como um importante aditivo de reforço para filmes de amido.

## 5 | AGRADECIMENTOS

A Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado da Bahia (FAPESB) pelo fomento dessa pesquisa e ao SENAI CIMATEC pela disponibilidade de estrutura para a realização da mesma.

## REFERÊNCIAS

AMASS, W.; AMASS, A.; TIGHE, B. **A review of biodegradable polymers: Uses, current developments in the synthesis and characterization of biodegradable polyesters, blend of biodegradable polymers and recent advances in biodegradation studies.** *Polymers*, v. 47, p. 89-144, 1998.

BATTISTA, O. A.; SMITH, P. A. **Microcrystalline cellulose.** *Industrial and Engineering Chemistry*. v. 54, p. 29, 1962.

BELTRÃO, I.B.; GONÇALVES, R. D.; NASSER, R. O.; LIMA, M. C. P. **Estudo da biodegradação de filmes vazados de compósitos amido-argilas.** Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências dos Materiais, Campos do Jordão, 2010.

COSTA, S.S. **Filmes de fécula de mandioca e glicerol, reforçados com nanocelulose e ativados com própolis vermelha.** Dissertação de Mestrado, PGAl. Universidade Federal da Bahia, 2013.

- DEBIAGI, F.; MALI, S.; GROSSMANN, M. V.E; e YAMASHITA, F. **Effects of vegetal fibers on properties of cassava starch biodegradable composites produced by extrusion.** *Ciência e Agrotecnologia*, v. 34, p. 1522, 2010.
- FERNANDES, A. P. S; COSTA, J. B; SOARES, D. S.B; MOURA, C. J; SOUZA, A R.M. **Aplicação de filmes biodegradáveis produzidos a partir de concentrado proteico de soro de leite irradiado.** *Pesq. Agropec. Trop*, v. 45, p. 192, 2015.
- FLEMMING, H. C. **Role and levels of real time monitoring for successful anti-fouling strategies.** *Water Science Technology*, v. 47, n. 5, p. 1–8, 2003.
- FRANCHETTI, S.M. M; MARCONATO, J.D. **Polímeros biodegradáveis – uma solução parcial para diminuir a quantidade dos resíduos plásticos.** *Química Nova*, v. 29, p. 811, 2006.
- JAYASEKARA, R.; HARDING, I. H.; BOWATER, I.; LONERGAN, G.; CHISTIE, G. **Biodegradability of a Selected Range of Polymers and Polymer Blends and Standard Methods for Assessment of Biodegradation.** *Journal Polymers Environment*, v. 13, n. 3, p. 231-251, 2005.
- JERONIMO, C. E; SILVA, G. **Estudo de alternativas para o aproveitamento de resíduos sólidos da industrialização do coco.** *Revista Monografias Ambientais*, v. 10, p. 2193, 2013.
- LAI-KEE-HIM, H.; CHANZY, H.; MULER, M.; PUTAUX, J. L.; IMAI, T.; BULONE, V. **In vitro versus in vivo cellulose microfibrils from plant primary wall synthases: structural differences.** *The Journal of Biological Chemistry*, v. 277, n. 40, p. 36931– 36939, 2002.
- LANDIM, A. P. M; BERNARDO, C. O; MARTINS, I. B. A; FRANCISCO, M. R; SANTOS, M B.; MELO N. R. **Sustentabilidade quanto às embalagens de alimentos no Brasil,** *Polímeros*, v. 26, p. 82.
- LEITE, M. C. A. M; FURTADO, C. R. G.; COUTO, L. O.; OLIVEIRA, L. B. O.; CORREIA, T. R. C. **Avaliação da biodegradação de compósitos de poli ( $\epsilon$ -caprolactona)/fibra de coco verde.** *Polímeros*, v. 2, p. 324-329, 2010.
- MACHADO, B. A. S.; NUNES, I. L.; PEREIRA, F. V.; DRUZIAN, J. I. **Desenvolvimento e avaliação da eficácia de filmes biodegradáveis de amido de mandioca com nanocelulose como reforço e com extrato de erva-mate como aditivo antioxidante.** *Ciência Rural*, v. 42, p. 2085-2091, 2012.
- MATTA JUNIOR, M. D. **Caracterização de biofilmes obtidos a partir de amido de ervilha (*pisum sativum*) associado à goma xantana e glicerol**”. Dissertação de Mestrado, ESALQ, Universidade de São Paulo, 2009.
- MIGUEL, O. D. **Blendas de amido termoplástico e polietileno grafitizado (enxertado).** Dissertação de Mestrado, PGrCEM, Universidade de São Paulo, 2014.
- PACI, M.; LA MANTIA, F. P. **Influence of small amounts of polyvinylchloride on the recycling of polyethylenetherephtalate.** *Polymer Degradation and Stability*, v. 63, p. 11-14, 1999.
- PEREIRA, F.V.; PAULA, E. L.; MESQUITA, J. P.; LUCAS, A. A.; MANO, V. **Bionanocompósitos preparados por incorporação de nanocristais de celulose em polímeros biodegradáveis por meio de evaporação de solvente, automontagem ou eletrofiação.** *Química Nova*, v. 37, p. 1209, 2014.
- ROSA, M. F.; MEDEIROS, E. S.; MALMONGED, J. A.; GREGORSKIB, K. S.; WOOD, D. F.; MATTOSO, L. H. C.; GLENN, G.; ORTS, W. J.; IMAM, S. H. **Cellulose nanowhiskers from coconut husk fibers: Effect of preparation conditions on their thermal and morphological behavior.** *Carbohydrate Polymers*, v. 1, p. 83-92, 2010.

SAMIR, M. A. S. A.; ALOIN, F.; DUFRESNE, A. **Review of recent research into cellulosic whiskers, their properties and their application in nanocomposite field.** *Biomacromolecules*, v. 6, p. 612-626, 2005.

SHUJUN, W.; JINGLIN, Y.; JIUGAO, Y. **Conformation and location of amorphous and semi-crystalline regions in C-type starch granules revealed by SEM, NMR and XRD.** *Food Chemistry*, v. 110, n. 1, p. 39-46, 2008.

## CARACTERIZAÇÃO DE NANOCRISTAIS DE CELULOSE DE RESÍDUOS DA AGROINDÚSTRIA E APLICAÇÃO EM FILMES DE AMIDO E QUITOSANA

### **Marina R. d Andrade**

Faculdade de Tecnologia SENAI CIMATEC,  
Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial,  
Departamento de Alimentos e Biotecnologia,  
Salvador – BA, 41650-010, mareisandrade@  
gmail.com, tayisis.santana@gmail.com, brunam@  
fiieb.org.br

### **Tayná Isis de S. Santana**

Faculdade de Tecnologia SENAI CIMATEC,  
Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial,  
Departamento de Alimentos e Biotecnologia,  
Salvador – BA, 41650-010, mareisandrade@  
gmail.com, tayisis.santana@gmail.com, brunam@  
fiieb.org.br

### **Bruna A. S. Machado**

Faculdade de Tecnologia SENAI CIMATEC,  
Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial,  
Departamento de Alimentos e Biotecnologia,  
Salvador – BA, 41650-010, mareisandrade@  
gmail.com, tayisis.santana@gmail.com, brunam@  
fiieb.org.br

**RESUMO:** A elevada disponibilidade das fibras vegetais somada à necessidade de uma fonte renovável para a produção de polímeros abre uma grande oportunidade para avanços tecnológicos que agreguem valor aos produtos da agroindústria. Foram desenvolvidos biofilmes com matrizes poliméricas de quitosana e amido de batata, plastificados com glicerol e reforçados com solução de nanowhiskers do

sabugo e palha de milho para aplicação como embalagens. A matriz de amido apresentou alta rigidez, comportamento inadequado para aplicação em filmes flexíveis, e a solução concentrada de nanocristais do sabugo apresentou ótimos resultados quando utilizada como reforço na matriz de quitosana.

### **INTRODUÇÃO**

Nos últimos anos, em virtude do impacto ambiental, tem crescido o interesse em substituir os polímeros sintéticos - hoje muito utilizados como material de embalagem – por materiais biodegradáveis. As fibras lignocelulósicas são excelentes matérias-primas para a química de polímeros e compósitos, o que pode ser comprovado pelo elevado número de patentes nacionais e internacionais e de produtos já comercializados. Diante da necessidade em melhorar a qualidade do meio ambiente, aliado ao acúmulo de lixo não biodegradável, tem aumentado as pesquisas em todo o mundo no sentido de incrementar e desenvolver embalagens biodegradáveis provindas de fontes renováveis [1].

Filmes formados por polissacarídeos proporcionam eficientes barreiras contra óleos e lipídios, mas suas propriedades, como barreira para a umidade, são pobres. A quitosana, que

é um polissacarídeo natural derivado da quitina (extraída da carapaça de crustáceos) tem despertado muito interesse para seu uso com filme para embalagens, possuindo a capacidade de formar filmes flexíveis e resistentes, com barreira eficiente a oxigênio e atividade antimicrobiana [2]. O amido é o polissacarídeo de reserva dos vegetais e está armazenado sob a forma de grânulos, que apresentam um certo grau de organização molecular, o que confere aos mesmos um caráter parcialmente cristalino, ou semicristalino, com graus de cristalinidade que variam de 20 a 45%. A aplicação do amido na produção de filmes se baseia nas propriedades químicas, físicas e funcionais da amilose para formar géis e na sua capacidade para formar filmes [3].

O recente interesse na utilização de partículas nanométricas rígidas como materiais de reforço em matrizes poliméricas, compósitos ou nanocompósitos, tem aumentado. Nanocristais de celulose, também reportados na literatura como *whiskers*, nanofibras, cristalitos ou cristais de celulose, são os domínios cristalinos de fibras celulósicas isolados por meio de hidrólise ácida, e são assim chamados devido a suas características físicas de rigidez, de espessura e de comprimento. Os *whiskers* de celulose são regiões que crescem sob condições controladas, o que permite a formação de cristais individuais de alta pureza. Sua estrutura altamente ordenada pode conferir não somente alta resistência, mas também mudanças significativas em algumas propriedades importantes de materiais, tais como elétrica, óptica, magnética, ferromagnética, dielétrica e de condutividade [4].

Este trabalho tem como objetivo geral a preparação e caracterização de nanobiocompósitos obtidos a partir de fontes renováveis em concentrações apropriadas utilizando como matrizes o amido de batata e a quitosana, plastificados com glicerol e com baixos teores de nanocelulose obtida a partir de resíduos da agroindústria (casca e sabugo de milho), realizando as caracterizações tanto das fibras quanto dos biofilmes e a composição química parcial das fibras.

## MATERIAIS E MÉTODOS

### *Extração de Lignina, Celulose e Hemicelulose das fibras vegetais in natura*

Para extração dos compostos estruturais do sabugo de milho (SM) e palha de milho (PM), seguiu-se a metodologia apresentada no Manual do Usuário do Analisador de Fibras ANKOM. Já para obtenção da porcentagem de lignina, seguiu-se a metodologia para determinação de lignina detergente ácido em béquer. ANKOM Technology – 4/11.

### *Extração da celulose das fibras vegetais (palha e sabugo de milho)*

A extração foi feita lavando por cerca de 4 vezes as fibras (60g) separadamente com NaOH à 2%, durante 4 horas, à 80°C sob agitação constante. Posteriormente, foi feito o branqueamento ou deslignificação da polpa obtida nas lavagens, utilizando solução tampão acetato e hipoclorito de sódio à 1,7% (agitação constante por 6 horas à 80°C). A polpa obtida foi seca em estufa sem circulação de ar (50°C), pesada, triturada e armazenada em placas de Petri à temperatura ambiente. Metodologia adaptada de

MACHADO *et al* (2014) [1].

#### *Obtenção da nanocelulose das fibras vegetais (palha e sabugo de milho)*

Os nanocristais de celulose foram obtidos por hidrólise ácida com  $H_2SO_4$  à 45%, seguindo a proporção de 1:9 (polpa de celulose/ácido) sob agitação constante por 30 minutos, entre 50 e 55°C. As amostras hidrolisadas foram submetidas a banho de gelo até atingir 20°C, avolumadas com água destilada e transferidas (40mL) para tubos de Falcon para posterior centrifugação (Centrifuga Refrigerada – Sigma) e separação do sobrenadante, cujo qual foi transferido para “saquinhos” de membrana de celulose e posto em diálise até atingir pH neutro. Metodologia adaptada de COSTA (2013) [5].

#### *Obtenção da concentração de nanowhiskers em 10mL de solução*

A concentração de nanowhiskers no sobrenadante é feita após a diálise, com o auxílio de um béquer devidamente tarado (colocado dentro da estufa por 24h), inserindo 10 ml de sobrenadante, pondo na estufa até secagem total do mesmo e pesando novamente para obter a quantidade de massa final na concentração de cristais.

#### *Desenvolvimento dos Nanobiocompósitos*

Os nanobiocompósitos de amido de batata foram preparados segundo a metodologia adaptada de MACHADO (2011) [6]. Já os nanobiocompósitos de quitosana foram preparados seguindo a metodologia adaptada de MACHADO *et al* (2014) [1].

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

A celulose é constituída por polímeros de hexoses (glicose) e a hemicelulose de polímeros de pentoses (xilose, entre outros) o que os torna atrativos para a extração dos monômeros de açúcares. Os resíduos do milho tem a seguinte composição parcial: a palha possui 37,6% de celulose, 34,5 % de hemicelulose e 12,6 % de lignina, já o sabugo é composto por 31,7% de celulose, 34,7% de hemicelulose e 20,3% de lignina (Vieira et al, 2014) [7]. A tabela 2 apresenta os valores determinados desta composição parcial mais os valores de fibra em detergente ácido (FDA) e neutro (FDN) do sabugo e palha trabalhados neste projeto.

Fibra	FDA±dp	FDN±dp	Cel. ±dp	Hemic. ±dp	Lig. ±dp
SM	27,64±0,68	57,53±1,14	52,99±1,79	29,72±0,69	4,56±1,84
PM	11,79±0,61	24,65±1,12	24,09±1,13	12,99±0,58	0,50±0,13

Tabela 1. Valores determinados de FDA, FDN, celulose, hemicelulose e lignina das fibras *in natura* (média±desvio padrão).

Os valores que se apresentaram exacerbadamente fora da média citada foram os de lignina, porém, isto pode ser explicado pelo processo de extração da mesma. As bolsas de filtro com as amostras passam pelos processos de extração de seus componentes em detergente neutro e ácido antes do processo de extração da lignina que é o material cujo qual dificulta o acesso à celulose. Os dois processos anteriores

são realizados para que, com base em cálculos, os valores de celulose e hemicelulose sejam obtidos, ou seja, uma parte da lignina acaba sendo removida.

A concentração de nanocristais (g/10ml) nos dá uma base se a solução de nanocelulose deve ou não ser mais concentrada para posterior utilização da mesma na fabricação dos filmes. Foram obtidos, para as soluções de sabugo e palha de milho, respectivamente, 0,072g/10mL e 0,050g/10mL. Machado (2011) [6] obteve da nanocelulose da fibra de coco uma concentração de 0,033 g/10 ml. A Tabela 3 apresenta a concentração de cada solução contendo os diferentes nanocristais.

O processo de obtenção da polpa de celulose e o rendimento final de polpa de cada fibra fortifica os resultados obtidos na análise de concentração da solução de nanocristais, obtendo cerca de 38,7% (lavando inicialmente 30g de fibra) de polpa de celulose seca do SM para 25,4% de polpa seca da palha de milho (lavando inicialmente com 60g de fibra). O rendimento final da polpa tem como interferência a concentração de celulose da fibra (a tabela 2 apresenta maior rendimento de celulose do sabugo se comparado com a palha), cuja qual está diretamente ligada a concentração final da solução de nanocristais.

Durante a fabricação do biofilme com matriz de amido de batata, surgiu o primeiro obstáculo na utilização desta matriz para embalagens biodegradáveis: a rigidez do material. A quantidade de glicerol (0,15g) inicialmente adotada para as duas matrizes não foi suficiente para plastificar de forma eficaz a matriz de amido, desta forma, fez-se necessário testes com diferentes quantidades de glicerol, sendo que 30g do plastificante foi a quantidade dita ideal para melhorar de forma mediana a matriz nesse sentido, já que quantidades acima tornaram o filme plástico demais, e provavelmente difícil de romper, porém mais úmido e com maior atividade de água interna na estrutura do filme. A matriz de quitosana, cuja qual já havia sido estudada anteriormente, apresentou ótima flexibilidade adotando a quantidade inicial de glicerol.

Outro quesito comparado durante a fabricação dos nanobiocompositos foi a quantidade de solução de nanocristais utilizada como reforço. Utilizou-se 5mL e 10mL, e os biofilmes reforçados com 10mL de nanocristais apresentaram melhora das propriedades de barreira, desta forma, é possível concluir que quanto maior a quantidade de solução incorporada, melhores são os resultados obtidos das caracterizações.

## CONCLUSÕES

A matriz de amido de batata não se apresentou ideal para aplicação em embalagens flexíveis por conta da sua alta rigidez, tornando o filme muito fácil de quebrar mesmo após o ajuste da massa de glicerol ideal. A fibra de SM apresentou maior rendimento de celulose, maior rendimento final da polpa de celulose e maior concentração de nanocristais na solução, demonstrando que esta fibra é a melhor para ser aplicada no desenvolvimento de nanobiocompósitos.

Por fim, a obtenção dos nanocristais de celulose não deve estar apenas relacionada



com as condições utilizadas na hidrólise ácida, mas também ao processo de obtenção da celulose, como, as etapas de pré-tratamento da fibra, e também a origem desta celulose, ou seja, de qual fibra lignocelulósica ela foi extraída, necessitando, portanto, de mais estudos que comparem diferentes pré-tratamentos da mesma fibra (lavagens e branqueamento), sob as mesmas condições de hidrólise e a alteração na quantidade da solução de nanocristais incorporada nos filmes.

## **AGRADECIMENTOS**

A FAPESB – Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado da Bahia pela aprovação do projeto e apoio financeiro a bolsa de pesquisa e a Faculdade de Tecnologia SENAI CIMATEC pela infraestrutura disponibilizada.

## **REFERÊNCIAS**

MACHADO, B. A. S. *et al.* Quím. Nova, v. 37, n. 8, 2014.

RIGO, L. N. Dissertação (Mestrado) – Departamento de Ciências Agrárias, URI – Campus Erechim, 2006.

MALI, S. Cienc. Agrotec, v. 34, n. 6, p. 1522-1529, 2010.

SILVA, R. *et al.* Quím. Nova, v. 32, n. 3, 2009.

COSTA, S. S. Dissertação (Mestrado) Universidade Federal da Bahia, 2013.

MACHADO, B. A. S. Dissertação (Mestrado) Universidade Federal da Bahia, 2011.

VIEIRA, R. C. *et al.* Anais de Congresso. XX COBEQ. 2014.

## EFFECT OF BIOSURFACTANTS IN PATHOGENIC BACTERIA ADHESION ON THE SURFACE OF FLEXIBLE FILMS

### **Michel Zampieri Fidelis**

Universidade Tecnológica Federal do Paraná,  
Departamento de Engenharia Química.

Ponta Grossa - Paraná

### **Heitor Suyama**

Universidade Tecnológica Federal do Paraná,  
Departamento de Engenharia Química.

Ponta Grossa - Paraná

### **Eduardo Abreu**

Universidade Tecnológica Federal do Paraná,  
Departamento de Engenharia Química.

Ponta Grossa - Paraná

### **Denise Milleo Almeida**

Universidade Tecnológica Federal do Paraná,  
Departamento de Tecnologia em Alimentos.

Ponta Grossa – Paraná

### **Giane Gonçalves Lenzi**

Universidade Tecnológica Federal do Paraná,  
Departamento de Engenharia Química.

Ponta Grossa – Paraná

**RESUMO:** Na indústria alimentícia, há uma grande preocupação com a contaminação de alimentos por bactérias, já que pequenas brechas podem se transformar em exposição e, conseqüentemente, em contaminação da produção. Uma vez que a bactéria tenha encontrado uma superfície adequada, ela pode se estabelecer e iniciar a formação de um biofilme bacteriano, que quando formado, sua remoção

se torna difícil. Para evitar que isso aconteça, algumas substâncias antimicrobianas podem ser usadas, como Surfactina e Ramnolipídeo, que atuam destruindo a célula bacteriana. Estes foram testados contra vários microorganismos em diferentes polímeros utilizados na indústria de alimentos: *P. aeruginosa*, *Bacillus cereus*, *Staphylococcus aureus*, *Salmonella sp* e *E. coli*. Assim, foram realizados testes de adesão, testes físico-químicos de caracterização da superfície celular, adesão de microorganismos patogênicos em teste de plásticos e teste de adesão de microplacas de poliestireno. O teste de atividade microbiana mostrou que a Surfactina obteve melhores resultados que o Ramnolipídeo, exceto para o tratamento em *S. aureus* onde o ramnolipídio foi mais eficiente, nos tratamentos com *P. aeruginosa* não houve zona de inibição que comprovasse sua resistência tanto à surfactina quanto ao Ramnolipídeo. A adesão dos microorganismos patogênicos ao teste de plásticos mostrou alta eficiência contra todos os microorganismos, com exceção de *P. aeruginosa*, que apresentou redução de aderência microbiana inferior a 50%. No teste de adesão das microplacas de poliestireno, a surfactina e o ramnolipídeo foram eficientes, mas em experimentos de longo prazo a eficiência diminuiu, mostrando que em cenários longos não são muito eficientes.

**KEYWORDS:** Microorganismos, biofilme,

biosurfactantes, filmes flexíveis.

**ABSTRACT:** In the food industry, there is a large concern about food contamination by bacteria, since small breaches can turn into an exposure and consequently into a production contamination. Once the bacteria have found an adequate surface, it can settle and start the formation of a bacterial biofilm. When the biofilm is formed, its removal becomes difficult. To prevent this from happening, some antimicrobial substances can be used such as surfactin and rhamnolipid, they act destroying the bacterial cell. Surfactin and rhamnolipid were tested against several microorganisms in different plastics used in the food industry: *P. aeruginosa*, *Bacillus cereus*, *Staphylococcus aureus*, *Salmonella sp* and *E. coli*. Thus, were performed adhesion tests, physical and chemical cell surface characterization tests, pathogenic microorganisms adhesion in plastics test, polystyrene microplates adhesion test and Scanning Electron Microscopy. The microbial activity test showed that surfactin obtained better results than rhamnolipid, except for the treatment in *S. aureus* where rhamnolipid were more efficient, in the *P. aeruginosa* treatments there were no inhibition zone that proves its resistance against both surfactin and rhamnolipid. The pathogenic microorganisms adhesion in plastics test showed high efficiency against all microorganism except *P.aeruginosa*, which had less than 50% microbial adhesion reduction. In the polystyrene microplates adhesion test, surfactin and ramnolipid were efficient, but in a long-term experimentation the efficiency dropped, showing that in long case scenarios they are not very efficient.

**KEYWORDS:** Microorganisms, biofilm, biosurfactants, flexible films.

## 1 | INTRODUCTION

Biofilms are microbiological ecosystems adhered to several types of surfaces, produced by cells of microorganisms that interact with a surface and multiply, producing colonies that gather nutrients and a polymeric wrap shield.

In the food industries, gaps in the steps of sanitization or lack of them into equipments and/or packages are sources of contamination, by the accumulation of nutrientes and microbial cell availability, promoting the formation of biofilms.

Biofilms are resistant to removal and its presence can cause infections of high risk to human health. In this way, the food industries seek to maintain a rigid control over the adhesion of microorganisms to surfaces in the manufacturing processes, sometimes by the addition of antimicrobial agents in food, equipments and packagings. According to the US National Institutes of Health, approximately 80% of the medical infections worldwide are associated with biofilms (NIH, 2007).

An alternative to reduce the adhesion of pathogenic microorganisms on surfaces are biosurfactants, amphipathic compounds produced by microorganisms, which generally have antibiotics, hydrophobic properties, high biodegradability and low toxicity. They are produced by fermentation processes using renewable substrates,

which reduces production costs, acting in a wide range of temperature and pH. Among the most studied biosurfactants are surfactin, produced by bacteria of the genus *Bacillus* and the rhamnolipids synthesized by *Pseudomonas*, due to properties as water surface tension reduction and high antimicrobial activity.

The bacterial adhesion in abiotic surfaces depends on the hydrophobicity and the load on the cell surface of the microorganism (primary colonizers). Such properties can be modified by Biosurfactants, which, together with the antibiotic characteristics, are the main responsible for the adhesion of pathogenic microorganisms on surfaces.

## 2 | MATERIAL AND METHODS

### 2.1 Inoculum Preparation

For the inoculant preparation, 100 mL of Luria Bertani broth (LB) (10 g L<sup>-1</sup> NaCl, 10 g L<sup>-1</sup> tryptone and 5 g L<sup>-1</sup> yeast extract) were produced and sterilized by autoclaving at 121 °C per 30 minutes.

After cooling to room temperature, the microorganisms *Bacillus subtilis* (UFPEDA 86) and *Pseudomonas aeruginosa* (UFPEDA 741), from mother inoculants, in LB broth, were inoculated separately in the proportion of 10% (v/v), incubated in an incubator (Incubator TE -420, São Paulo, Brazil) at 37 ° C, under agitation at 150 rpm for 48 hours, where the first inoculum was obtained. At the time, an aliquot of 15 mL of this first inoculum was transferred to 150 mL of the enriched Luria Bertani broth (30g L<sup>-1</sup> Glucose, 30g L<sup>-1</sup> NaCl, 1g L<sup>-1</sup> (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 0.25 g L<sup>-1</sup> of MgSO<sub>4</sub>, 10 g L<sup>-1</sup> yeast extract and 10 g L<sup>-1</sup> salt solution [0.10 g L<sup>-1</sup> of ZnSO<sub>4</sub>, 3 g L<sup>-1</sup> of MnSO<sub>4</sub>, 0.10 g L<sup>-1</sup> FeSO<sub>4</sub>, 0.10 g L<sup>-1</sup> CaCl<sub>2</sub>, 0.10 g CoCl<sub>2</sub> L<sup>-1</sup>, 0.01 g CuSO<sub>2</sub> L<sup>-1</sup>, 0.01 g L<sup>-1</sup> H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> and 0.01 g L<sup>-1</sup> of KMnO<sub>4</sub> in 0.2 mol L<sup>-1</sup> phosphate buffer at pH 7.0]) and incubated in an incubator (Incubator TE -420, São Paulo, Brazil) at 37 ° C, kept on agitation at 150 rpm for 48 hours.

### 2.2 Fermentative Process for the Production of Biosurfactant

For the production of biosurfactants, it was used 200 mL of Mineral Saline culture supplemented with carbon sources (0.2 g L<sup>-1</sup> of MgSO<sub>4</sub>, 7.0 g L<sup>-1</sup> of Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>, 1.0 g of L<sup>-1</sup> of (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 3.0 g L<sup>-1</sup> of KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, 1.7 g L<sup>-1</sup> of NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>, 10 g of L-1 of motor oil, 10 g of L<sup>-1</sup> of frying soybean oil and 10 g of L-1 of glycerol in 0.2 mol L<sup>-1</sup> phosphate buffer at pH 7.0). In this culture medium, 10% (v/v) of the microorganisms from the enriched Luria Bertani broth were inoculated and incubated in an incubator (Incubator TE-420, São Paulo, Brazil) at 37 °C kept on agitation at 150 rpm for 120 hours.

### 2.3 Crude Biosurfactant Extraction

The fermentation broth with the biosurfactant produced was acidified with HCl (6 Mol L<sup>-1</sup>) to pH 2.0 and maintained at 4°C for 24h to the biosurfactant precipitation and according to Pollack (2000) to promote the death of microorganism. This precipitate

was separated by centrifugation (Excelsa 4, model 280-R, Fanem, São Paulo, Brazil) at 7000 rpm for 30 minutes, followed by three successive washes with distilled water.

## 2.4 Preparation of Pathogenic Microorganisms

*Pseudomonas aeruginosa* (UPEDA 416), *Staphylococcus aureus* (TSB 25923) and *Bacillus cereus* (isolated in the UTFPR Microbiology Laboratory), were inoculated in 100 mL of sterile nutrient broth and incubated at  $37\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$  until a bacterial suspension was obtained with  $10^{10}$  CFU mL<sup>-1</sup>. The cell growth control was verified by optical density (0.6 nm) in a UV spectrophotometer, with a length of 600 nm. This bacterial suspension was used to perform adhesion tests on flexible films and to evaluate the antimicrobial activity of biosurfactants.

## 2.5 Analysis of The Antimicrobial Activity of Biosurfactants

The antimicrobial activity of biosurfactants was assessed in triplicate by the method of diffusion in Agar (OSTROSKY et al., 2008), using cellulosic material films (6 mm in diameter and 2 mm in thickness) and impregnated with solutions of 0.1% (w/v) surfactin and 0.45% (w/v) ramnolipids.

The films were added on the surface of Petri plates containing 4 cm of selective culture medium, according to the pathogenic strain used for the test (strains prepared, as Salmonella-Shigella Agar (SS) for *Salmonella sp.*, Agar Methylene Blue Eosin (EMB) for *Escherichia coli*, Cetrimide Agar for *Pseudomonas aeruginosa*, Baird Parker Agar for *Staphylococcus aureus*). 0.1 mL of the respective microorganisms, previously stored in Nutrient Broth, were inoculated and incubated at  $37\text{ }^{\circ}\text{C}$  for 24 hours. The films with the respective biosurfactants were also placed on the surface of the Manitol Agar Yolk Egg Polymyxin (MYP) for the *Bacillus cereus* and incubated at  $30\text{ }^{\circ}\text{C}$  for 24 hours.

The selection criteria were the diameter of the zone of inhibition (Sensitive (S)  $\geq 3$  mm; Moderately sensitive (MS)  $> 2$  mm and  $< 3$  mm; Resistant (R)  $\leq 2$  mm) of growth in relation to sensitivity and due to its importance as pathogen agent and food contaminant. Figure 1 exemplifies the formation of the zone of inhibition of antimicrobial activity for most microorganisms.

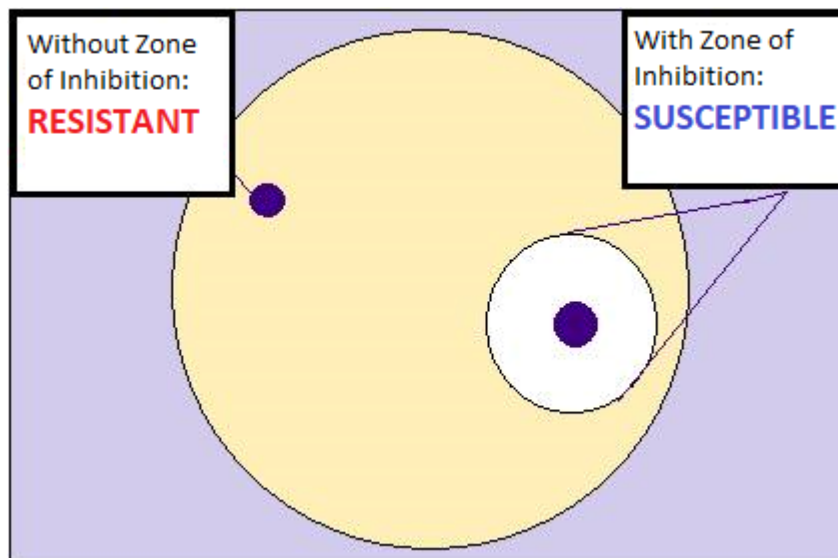


Figure 1. Example of zone of inhibition formation

Own source

## 2.6 Preparing the Surface of Flexible Films

The 3 cm<sup>2</sup> test specimens of flexible polypropylene (PP) films, high density polyethylene (HDPE), 0.05 mm thick low density polyethylene (LDPE) and 0.1 mm thick low polyethylene density (LDPE) were immersed in PA acetone (98%) and placed under ultrasonic bath for 10 minutes. Then, they were rinsed in sterile distilled water, immersed in 2% commercial neutral detergent solution for 15 minutes and a further ultrasonic bath for 10 minutes. After that period, the specimens were washed three times with sterile distilled water and dried at a temperature of 35 °C for 2 hours.

## 2.7 Application of Biosurfactants in Flexible Films

The 3 cm<sup>2</sup> specimens of 0.05 mm and 0.1 mm thick PP, HDPE, LDPE films were immersed in 0.1% (w/v) surfactin solution and 0.45% rhamnolipids (w/v) for 24 hours at room temperature. For control, the specimens were kept only in distilled water under the same time and temperature conditions, according to Zeraik and Nittsche (2010).

## 2.8 Adhesion Test of Pathogenic Microorganisms in Flexible Films

The adhesion test of pathogenic microorganisms in flexible films was adapted from Fernandes et al. (2007).

The specimens added to the biosurfactants (0.1% (w/v) surfactin and 0.45% (w/v)) rhamnolipids and control were washed with 5 mL of sterile distilled water and immersed in the suspension (10<sup>10</sup> CFU mL<sup>-1</sup>) for 1 minute without agitation and at room temperature. After this period, they were washed with 5 mL of sterile distilled water to remove non-adherent cells.

The test specimens were cleaned, but still with potential adherent cells, placed

in test tubes containing 10 mL of sterile 0.85% saline solution and maximum agitation on shakers test tubes (Vortex - Mixer, model VX-28 São Paulo, Brazil) for 2 minutes to remove adherent cells. As a result, the solution with liberated cells was diluted to  $10^{-8}$  and 0.1 mL was inoculated into Petri plates containing selective medium, according to the strain that was used, as Salmonella-Shigella Agar (SS) for *Salmonella sp.*, Blue Eosin Agar Methylene (EMB) for *Escherichia coli*, Cetrimide Agar for *Pseudomonas aeruginosa*, Baird Parker Agar for *Staphylococcus aureus* incubated at 37 ° C for 24 hours, and Manitol Agar Yolk Polymyxin (MYP) for *Bacillus cereus* incubated at 30 ° C for 24 hours. Their analysis was performed in triplicate and the results expressed in Colony Forming Unit (CFU cm<sup>-2</sup>), according to Equation 2.

$$\text{CFU/cm}^2 = (V_D/V_A) \cdot M \cdot D/A \quad (\text{Eq.2})$$

Where: *CFU/cm<sup>2</sup>* - Colony-forming unit / square centimeters, *VD* - diluent rising volume (mL) (5 mL), *VA* - aliquot volume used on the surface plating (mL) (0,1 mL), *M* - Average counting obtained on plates (CFU), *D* - Dilution ( $10^{-10}$ ) and *A* - Specimen area (cm<sup>2</sup>) (2,9 cm<sup>2</sup>).

## 2.9 Adhesion in Polystyrene Microplates

The pathogenic bacterial adhesion test was performed on sterile polystyrene microplates. They were filled with 200 µL of each biosurfactant [0.1% (w/v) surfactin and 0.45% (w/v) rhamnolipids] for 24 hours. The microplate wells were washed with sterile distilled water and filled with 180 µL of Nutrient broth. Then inoculated with 20 µL of the bacterial suspension ( $10^8$  CFU mL<sup>-1</sup>) in each well. The incubation period occurred at 35 °C for different time intervals (2, 5, 7, 10, 12, 25, 27 and 30 hours).

After those times, the wells were washed with sterile distilled water, fixed for 15 minutes with methanol and coloured for 20 minutes with 1% (w/v) crystal violet. After washing with sterile distilled water, the coloured wells were discolored twice with 200 µL of ethanol.

The optical density (550 nm) of the coloured solution obtained from the ethanol washing was used to measure the adhered cells. Wells not inoculated with the microorganisms were used as controls to determine the amount of microorganisms (CFU cm<sup>-2</sup>) that adhered to the microplate over time, since the greater the amount of microorganisms present, the higher the absorbance of the solution.

The respective analysis was performed in triplicate and the adhesion kinetics results were expressed in optical density per hour (nm h<sup>-1</sup>).

### 3 | RESULTS

#### 3.1 Antimicrobial Activity of Biosurfactants

The 0.1% surfactin and 0.45% rhamnolipids showed antimicrobial activity (susceptible) for *Salmonella sp.*, *E. coli* and *S. aureus*. However, both were resistant to *P. aeruginosa*. *B. cereus* was sensitive to 0.1% surfactin and moderately sensitive to 0.45% rhamnolipid (Table 1).

Pathogenic microorganisms	Inhibition halo (mm)/Biosurfactants		Antimicrobial activity
	Surfactin 0,1%	Rhamnolipid 0,45%	
<i>Salmonella sp.</i>	6,5	3,5	Susceptible
<i>E.coli</i>	6,5	3,5	Susceptible
<i>P. aeruginosa</i>	0,0	0,0	Resistant
<i>S. aureus</i>	4,5	6,0	Susceptible
<i>B.cereus</i>	5,5	2,0	Susceptible - Surfactin 0,1%
			Moderately susceptible - Rhamnolipid 0,45%

Table 1. Antimicrobial activity of biosurfactants on pathogenic microorganisms

#### 3.2 Adhesion of Pathogenic Microorganisms in Flexible Films Impregnated With Surfactin 0.1%

When the control films were compared with those added with 0.1% surfactin, it was verified that in PP there was a reduction of one (01) logarithmic cycle in the adhesion of *Salmonella sp* and *E. coli*. However, no efficiency was observed in the decrease of colonies of *P. aeruginosa*, *S. aureus* and *B. cereus*. In HDPE, one (01) logarithmic cycle was observed for *E coli*, *P. aeruginosa* and *B. cereus*, and eight (08) cycles for *Salmonella sp*, but with no effect on *S. aureus*. In 0.05 mm LDPE films, a reduction of one (01) logarithmic cycle was observed for *E coli* and *B. cereus* and, for eight (08) cycles for *Salmonella sp*, but without efficiency on *P. aeruginosa* and *S. aureus*. On the films of 0.1mm LDPE, only one logarithmic reduction was observed for *Salmonella sp* and had no effect on the growth of *E. coli*, *P. aeruginosa*, *S. aureus* and *B. cereus* (Table 2).

Flexible films	Adhesion of pathogenic microorganisms/ UFC cm <sup>2</sup> in flexible films with 0,1% surfactin				
	<i>Salmonella sp.</i>	<i>E.coli</i>	<i>P. aeruginosa</i>	<i>S. aureus</i>	<i>B.cereus</i>
PP	3,8 x 10 <sup>7</sup>	7,5 x 10 <sup>7</sup>	1,4 x 10 <sup>9</sup>	2,8 x 10 <sup>8</sup>	4,0 x 10 <sup>8</sup>
PP control	1,7 x 10 <sup>8</sup>	6,2 x 10 <sup>8</sup>	1,5 x 10 <sup>9</sup>	5,1 x 10 <sup>8</sup>	6,8 x 10 <sup>8</sup>
HDPE	< 10	3,8 x 10 <sup>7</sup>	9,4 x 10 <sup>7</sup>	3,0 x 10 <sup>8</sup>	9,5 x 10 <sup>7</sup>
HDPE control	3,0 x 10 <sup>8</sup>	7,9 x 10 <sup>8</sup>	3,6 x 10 <sup>8</sup>	5,7 x 10 <sup>8</sup>	7,9 x 10 <sup>8</sup>



LDPE 0,05 mm	< 10	5,5 x 10 <sup>8</sup>	3,8 x 10 <sup>8</sup>	1,9 x 10 <sup>8</sup>	6,6 x 10 <sup>8</sup>
LDPE 0,05 mm					
Control	3,0 x 10 <sup>8</sup>	3,0 x 10 <sup>9</sup>	4,9 x 10 <sup>8</sup>	9,2 x 10 <sup>8</sup>	1,6 x 10 <sup>9</sup>
LDPE 0,1 mm	3,8 x 10 <sup>7</sup>	2,3 x 10 <sup>8</sup>	1,7 x 10 <sup>8</sup>	3,8 x 10 <sup>8</sup>	4,5 x 10 <sup>8</sup>
LDPE 0,1 mm					
Control	1,3 x 10 <sup>8</sup>	9,1 x 10 <sup>8</sup>	2,6 x 10 <sup>8</sup>	4,9 x 10 <sup>8</sup>	9,1 x 10 <sup>8</sup>

Table 2. Adhesion of pathogenic microorganisms in flexible films with 0.1% surfactin

Note: The values presented are the average of triplicates of the zone of inhibition.

Among the films of LDPE, it was verified that the lower thickness of the plastic (0.05mm) provided greater efficiency in the reduction of cell adhesion. This aspect may be related to the biosurfactant fixing and / or absorption capability in the plastic.

Surfactin has negative charge due to its anionic group, but when applied on the surface of the films (negative charge), it may promote a low hydrophobic characteristic, in other words, an increase of positive charges on the surface of the material. According to Gang; Liu; Mu (2010), surfactin in situations of reduced translational and rotational mobility can adjust the polar group (negatively charged) to stay in contact with the aqueous medium, and the non-polar group with the hydrophobic surface, which would lead to a reduction of hydrophobicity on the surface of the material. However, this alteration was not sufficient to prevent *E. coli* (positive charge) adhesion in 0.05 mm and 0.1 mm LDPE films (Table 2), despite having been verified the antimicrobial ability of 0.1% surfactin on this microorganism (Table 1).

In relation to the other microorganisms analyzed, all of them had a negatively charged cell surface. In this aspect, the low hydrophobicity of 0.1% surfactin (positive charge increase) was not sufficient to maintain cell adhesion, which suggests the occurrence of an anti-adhesive effect between the surface of the film impregnated with the biosurfactant (negative charge) and micro-organisms tested (negative charge). The effect may be related to electrostatic repulsion, reduction of hydrophobic interactions and/or interference of some factors such as the production of extracellular polymeric matrix (EPM) by some microorganisms. The EPM are mostly anionic and can change the surface charge promoting electrostatic repulsion (SIMÕES; SIMÕES; VIEIRA, 2010).

Another aspect should be considered in the reduction of cellular adhesion in films such as the antimicrobial action of surfactin, being observed in all microorganisms, except for *P. aeruginosa* (Table 2).

### 3.3 Adhesion of Pathogenic Microorganisms in Flexible Films Impregnated With Rhamnolipid 0.45%

Considering the control films with the films impregnated with 0.45% ramonolipids,

it was observed that in PP there was a reduction of the adhesion of one (01) logarithmic cycle of *P. aeruginosa* and eight (08) cycles for *Salmonella sp*, but with no effect on *E. coli*, *S. aureus* and *B.cereus*. In HDPE with 0.45% ramnolipid there was a reduction of one (01) logarithmic cycle in *Salmonella sp.* and *E coli*. However, there was no influence on *P. aeruginosa*, *S. aureus* and *B. cereus*. The influence of 0.45% ramnolipid was higher in LDPE films with a lower thickness (0.05 mm). A logarithmic reduction of *B. cereus* and eight (08) cycles for *Salmonella sp.* In the films of 0.1 mm LDPE, only one logarithmic reduction was observed for *Salmonella sp.*, having no effect on *E. coli*, *P. aeruginosa*, *S. aureus* and *B. cereus* (Table 3).

Flexible films	Adhesion of pathogenic microorganisms/ UFC cm <sup>2</sup> in flexible films with 0,45% rhamnolipids				
	<i>Salmonella sp.</i>	<i>E.coli</i>	<i>P. aeruginosa</i>	<i>S. aureus</i>	<i>B.cereus</i>
PP	<10	1,5 x 10 <sup>8</sup>	1,5 x 10 <sup>8</sup>	3,2 x 10 <sup>8</sup>	3,2 x 10 <sup>8</sup>
PP control	1,7 x 10 <sup>8</sup>	6,2 x 10 <sup>8</sup>	1,5 x 10 <sup>9</sup>	5,1 x 10 <sup>8</sup>	6,8 x 10 <sup>8</sup>
HDPE	5,6 x 10 <sup>7</sup>	9,5 x 10 <sup>7</sup>	2,8 x 10 <sup>8</sup>	3,2 x 10 <sup>8</sup>	4,0 x 10 <sup>8</sup>
HDPE control	3,0 x 10 <sup>8</sup>	7,9 x 10 <sup>8</sup>	3,6 x 10 <sup>8</sup>	5,7 x 10 <sup>8</sup>	7,9 x 10 <sup>8</sup>
LDPE 0,05 mm	< 10	1,9 x 10 <sup>9</sup>	2,4 x 10 <sup>8</sup>	6,6 x 10 <sup>8</sup>	2,6 x 10 <sup>8</sup>
LDPE 0,05 mm Control	3,0 x 10 <sup>8</sup>	3,0 x 10 <sup>9</sup>	4,9 x 10 <sup>8</sup>	9,2 x 10 <sup>8</sup>	1,6 x 10 <sup>9</sup>
LDPE 0,1 mm	1,9 x 10 <sup>7</sup>	2,6 x 10 <sup>8</sup>	2,2 x 10 <sup>8</sup>	3,6 x 10 <sup>8</sup>	1,3 x 10 <sup>8</sup>
LDPE 0,1 mm Control	1,3 x 10 <sup>8</sup>	9,1 x 10 <sup>8</sup>	2,6 x 10 <sup>8</sup>	4,9 x 10 <sup>8</sup>	9,1 x 10 <sup>8</sup>

Table 3. Adhesion of pathogenic microorganisms in flexible films with 0.45% rhamnolipids

Note: The values presented are the average of triplicates of the zone of inhibition

### 3.4 Comparison Between the Adhesion of Pathogenic Microorganisms in Flexible Films Impregnated With 0.1% Surfactin and 0.45% Rhamnolipids

The PP covered with 0.45% ramnolipid showed a greater ability to reduce cell adhesion, but only for *Salmonella sp*. However, 0.1% surfactin impregnated in HDPE and 0.05 mm LDPE was efficient for most tested microorganisms. The 0.1 mm LDPE with both biosurfactants had the same efficiency, but only for *Salmonella sp*.

In general, both biosurfactants showed efficiency in the antimicrobial activity when the films were impregnated with *Salmonella sp.*, *E. coli*, *P. areruginosa* and *B. cereus*, having no effect on *S. aureus*.

Among the films, PP, HDPE and 0.05 mm LDPE showed a higher performance in the reduction of microbial adhesion when impregnated with 0.1% surfactin and 0.45% ramnolipid.

Using the values of pathogenic microorganisms adhesion (CFU cm<sup>-2</sup>) of Tables

2 and 3, were calculated the averages in the reduction of bacterial adhesion presented in Table 4.

Microrganismo	Polymer	Surfactin	Surfactin rate	Rhamnolipid	Rhamnolipid rate
<i>B. cereus</i>	HDPE	88%	59%	50%	67%
	PP	42%		53%	
	LDPE (0,05 mm)	58%		83%	
	LDPE (0,1 mm)	50%		85%	
<i>S. aureus</i>	HDPE	47%	48%	43%	34%
	PP	44%		37%	
	LDPE (0,05 mm)	80%		29%	
	LDPE (0,1 mm)	23%		27%	
<i>Salmonella sp.</i>	HDPE	100%	87%	81%	91%
	PP	78%		100%	
	LDPE (0,05 mm)	100%		100%	
	LDPE (0,1 mm)	71%		86%	
<i>P. aeruginosa</i>	HDPE	74%	35%	21%	43%
	PP	10%		90%	
	LDPE (0,05 mm)	23%		50%	
	LDPE (0,1 mm)	36%		14%	

Table 4. Average percentage reduction of bacterial adhesion in flexible films

Considering the biosurfactants activity and their effects on microorganisms, it was observed that the average adhesion of *B. cereus* to the flexible films had a reduction of 59% when treated with 0.1% surfactin and 67% when using 0,45% rhamnolipid. For *S. aureus* the average reduction was 48% in films with 0.1% surfactin and 34% in films with 0.45% rhamnolipids. For *Salmonella sp.* the use of 0.1% surfactin in films showed an average reduction of 87% and 91% when using 0.45% rhamnolipids. The reduction for *P. aeruginosa* was 35% on films with 0.1% surfactin and 43% for 0.45% ramnolipids.

### 3.5 Analysis of Adhesion in Polystyrene Microplates

During the time of adhesion of the pathogenic microorganisms on polystyrene microplates, it was generally observed that the adhesion of *Salmonella sp.*, *E. coli*, *P. aeruginosa* and *S. aureus* were lower when covered with 0.1 surfactin %, than with 0.45% ramnolipid. Only for *B. cereus* the number of adhered cells were very close when submitted to both biosurfactants analyzed (Figure 2: a,b,c,d and e).

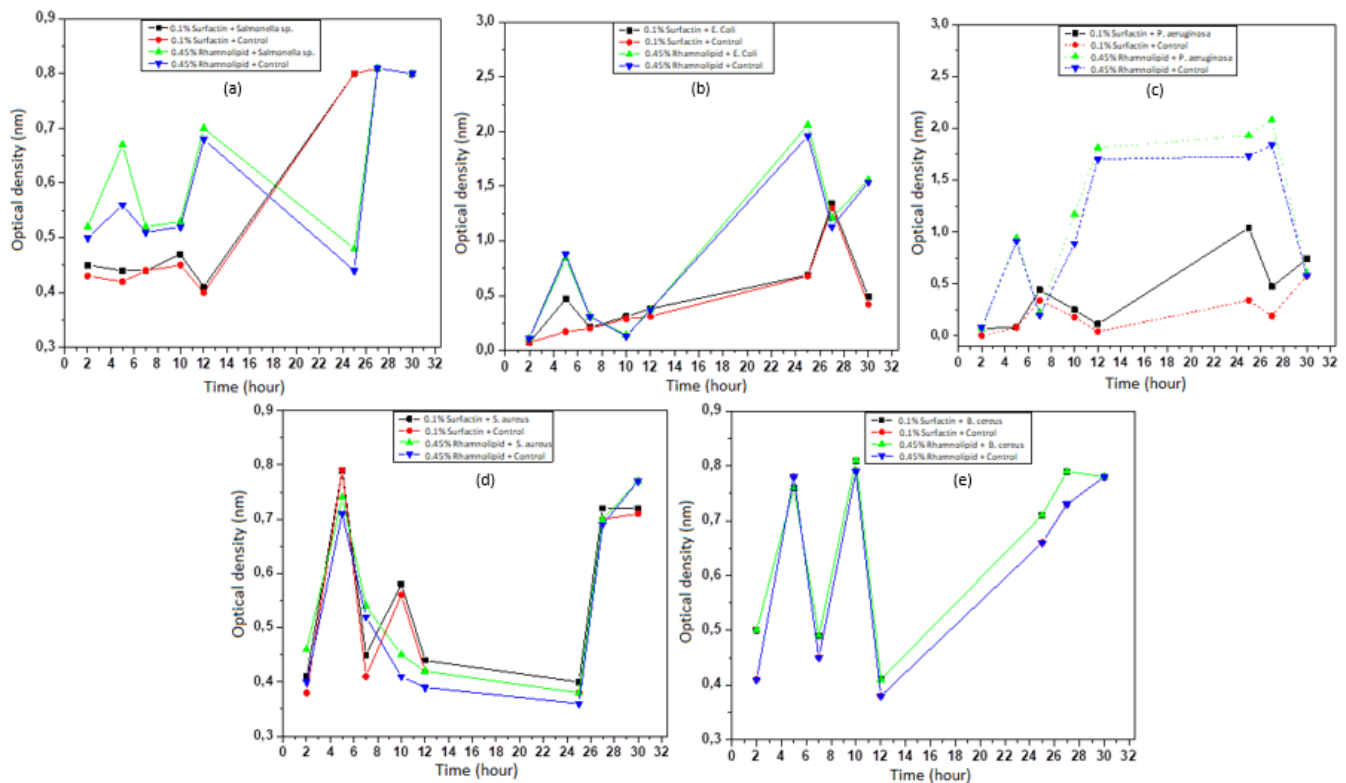


Figure 2. (a) Adhesion kinetics of *Salmonella sp.* in plates of polystyrene coated with surfactina 0.1% and ramnolípido 0.45%; (b) Adhesion kinetics of *E. coli* in plates of polystyrene coated with surfactina 0.1% and ramnolípido 0.45%; (c) Adhesion kinetics of *P. aeruginosa* in plates of polystyrene coated with surfactina 0.1% and ramnolípido 0.45%; (d) Adhesion kinetics of *S. aureus* in plates of polystyrene coated with surfactina 0.1% and ramnolípido 0.45%; (e) Adhesion kinetics of *B. cereus* in plates of polystyrene coated with surfactina 0.1% and ramnolípido 0.45%

The lower adhesion of the investigated microorganisms had a greater efficiency in 2 hours (0.5 nm) for both biosurfactants, for *B. cereus* and *P. aeruginosa*. *E. coli* showed low cell adhesion in 2h (0.07nm) and *Salmonella sp.* (0.44nm) in 5h when applied to 0.1% surfactin. *S. aureus* showed reduced cell adhesion in 25h (0.38nm) when using 0.45% ramnolipid.

According to Nitschke (2009) polystyrene is considered hydrophobic. Rhamnoliids when in contact with a hydrophobic surface can be organized in micelles, depending on their concentration and the pH of the medium. This aspect reduces the contact angle of the surface with water, making the surface hydrophilic, which leads to reduced adhesion of (hydrophilic) microorganisms.

However, there was no efficiency in adhesion reduction of polystyrene compared to the control, for both biosurfactants (Figure 2: *a,b,c,d* and *e*). In this way, the concentration of the biosurfactants tested is not appropriate for the anti-adhesive treatment of these pathogens for this type of plastic.

According to Rodrigues et al. (2006) the inefficiency of these biosurfactants might be related with the loss of adsorbed molecules on the surface after washing, since the surface adsorption occurs by weak interactions as Van der Waals forces and not with the inefficiency of the biosurfactant itself on the pathogens.

## 4 | DISCUSSION

Fernandes et al. (2007), also confirms the antimicrobial activity of surfactin in microorganisms such as *Salmonella sp.*, *E. coli*, *Staphylococcus aureus* and other 26 bacteria.

Dong et al. (2005) and González et al. (2006) showed the antimicrobial activity of rhamnolipid for 18 different microorganisms, including *Salmonella sp.*, *E. coli*, *Staphylococcus aureus* and *B. cereus*, as it was observed in this research. The same authors emphasized that some of the differences found in the literature can be explained by the percentage of growth of microorganisms when the biosurfactant used is in crude or pure form, since other components may be present (virulence factors and signs of quorum sensing) in the rough.

According to Raza et al. (2010), due to the presence of the carboxyl and the ramosil groups, the rhamnolipids are anionic (negative charge). When the rhamnolipids are exposed to a hydrophobic surface (positive charge), they organize into micelles, lamellae or vesicles depending on the pH of the medium, directing its polar part (negative) to the external environment (aqueous medium). The apolar part (positive charge) in contact with the surface, make the surface hydrophilic, facilitating the repulsion of microorganisms with hydrophilic cell surface. However, in general, the action of rhamnolipid had no antiadhesive effect on the majority of the interactions between microorganisms and flexible films, except in the interaction of *Salmonella sp.* and the flexible films investigated (Table 3).

In the research developed by Zezzi, (2011), surfactin has proved to be more effective in adhesion control of *Salmonella sp.*, as well as presented in this research (Figure 2a), when compared to the rhamnolipid. Surfactin had no effect on *Staphylococcus aureus* adhesion. However, the author points out that the rhamnolipid promoted adhesion inhibition of *Staphylococcus aureus*, which was not observed in this study (Figure 2d).

Rodrigues et al. (2006) pointed out that polystyrene surfaces treated with rhamnolipid obtained inhibitions of 33.8% on the adhesion of *Staphylococcus aureus*, but when treated with 0.1% surfactin, the percentage of inhibition of adhesion rose to 61.2%, corroborating the results presented in this study (Figure 2d).

Araujo et al. (2011) pointed out that the surfactin was more efficient than the rhamnolipid, when polystyrene surfaces were treated against the adhesion of *E. coli* and *P. aeruginosa*. However, it is emphasized that the efficiency of rhamnolipid grows according to its purity, and when purified, it was more efficient than the surfactin in reducing the adhesion of *E. coli* on surfaces of expanded polystyrene. In this study, 0.1 % surfactin was more efficient on the *E. coli* than 0.45% rhamnolipid; however, both biosurfactantes were not very effective on the *P. aeruginosa* adhesion in polystyrene.

With this study we can conclude that 0.1% surfactin and 0.45% ramnolipids showed antimicrobial effect on *Salmonella sp.* inoculated in the flexible films of PP, LDPE 0.05mm and 0.1mm and HDPE.

The 0.1% surfactin reduced the bacterial development of *E coli* impregnated in PP, HDPE and 0.05mm LDPE, *P aeruginosa* in HDPE and *Bacillus cereus* in HDPE and 0.05mm LDPE. 0.45% ramnolipids inhibited bacterial growth of E coli impregnated in HDPE, *P aeruginosa* in PP and *Bacillus cereus* in 0.05mm LDPE.

There was no significant efficiency in the reduction of polystyrene adhesion compared to the control, for both biosurfactants, demonstrating that the concentrations of the biosurfactants tested were not adequate for the antiadhesive treatment of these pathogens.

Therefore, there was an effect of the biosurfactants tested on the adhesion of pathogenic bacteria on the surface of the flexible films tested.

## REFERENCES

DONG, Y.H.; ZHANG, X.F.; XU, J.L.; TAN, A.T.; ZHANG, L.H. **VqsM, a novel AraC-type global regulator of quorum-sensing signaling and virulence in Pseudomonas aeruginosa.** Mol. Microbiol. v.58, p. 552-564, 2005.

FERNANDES, P.A.V.; ARRUDA, I.R.; SANTOS, A.F.A.B.; ARAÚJO, A.A.; MAIOR, A.M.S.; XIMENES, E.A. **Antimicrobial activity of surfactants produced by Bacillus subtilis R14 against multidrug-resistant bacteria.** Braz. J. Microbiol., São Paulo, v.38, p. 704-709, 2007.

GANG, H. Z.; LIU, J. F.; MU, B.Z. **Interfacial behavior of surfactin at the decane/water interface: A molecular dynamics simulation.** J. Phys. Chem., v.114, p. 14947-14954, 2010.

GONZÁLEZ, J. E.; KESHAVAN, N. D.; **Messing with bacterial quorum sensing in nitrogen-fixing rhizobia.** Microbiol. Mol. Biol., v.70, p.859-975, 2006.

NIH: National Institutes of Health. 2007. Disponível em: <http://grants.nih.gov/grants/guide/pa-files/PA-03-047.html>. Acesso em: 07 de maio de 2018.

NITSCHKE, M.; ARAÚJO, V.; COSTA, S.G.V.A.O.; PIRES, R.C.; ZERAIK, A.E.; FERNANDES, A.C.L.B.; FREIRE, D.M.G.; CONTIERO, J. **Surfactin reduces the adhesion of food-borne pathogenic bacteria to solid surfasse.** Lett. Appl. Microbiol., v. 49, n. 2, p. 241-247, 2009.

OSTROSKY, E. A.; MIZUMOTO, M. K.; LIMA, M. E. L.; KANEKO, T. M.; NISHIKAWA, S. O.; FREITAS, B. R. **Métodos para avaliação da atividade antimicrobiana e determinação da Concentração Mínima Inibitória (CMI) de plantas medicinais.** Rev. Bras. Farmacogn., v.18, p. 301-307, 2008.

POLLACK M. *P. aeruginosa*. In: Mandell DaB. Principles and Practice of Infectious Diseases. New York: Churchill Livingstone. v.5, p. 2310-35, 2000.

RAZA, Z.A.; KHAN, M.S.; KHALID, Z.M.; REHMAN, A. **Production kinetics and tensoactive characteristics of biosurfactant from Pseudomonas aeruginosa mutant grown on waste frying oils**. Biotech. Lett. v.20, p. 1623-1631, 2010.

RODRIGUES, L.R.; BANAT, I.M.; VAN DER MEI, H.C.; TEIXEIRA, J.A.; OLIVEIRA, R. **Interferende in adhesion of bactéria and yeasts isolated from explanted voice prothesesto silicone rubber by ramnolipid biosurfactants**. J. Appl. Microbiol., v. 100 (3), p. 470-480, 2006.

SIMÕES, M.; SIMÕES, L.C.; VIEIRA, M.J. **A review of current emergente biofilm control strategies**. Food Sci. Technol., v. 43, p. 573-583, 2010.

ZERAIK, A.E.; NITSCHKE, M. **Biossurfactants as agensts to reduce adhesionnic bacteria to polystyrene surfaces: Effect of temperature and hidrofobicity**. Curr. Microbiol., v.61, p. 554-559, 2010.

## UTILIZAÇÃO DO BAGAÇO DE MALTE NA ADSORÇÃO DE GASOLINA PRESENTE EM CORPOS AQUATICOS: ESTUDO EM LEITO DIFERENCIAL

### **Fernanda Vieira Amorim**

Universidade Federal de Pernambuco (UFPE),  
Departamento de Ciência de Materiais, Recife,  
PE.

### **Márcia Ramos Luiz**

Universidade Estadual da Paraíba (UEPB),  
Departamento de Engenharia Sanitária e  
Ambiental, Campina Grande, PB.

### **Ewellyn Silva Souza**

Universidade Estadual da Paraíba (UEPB),  
Departamento de Química, Campina Grande, PB.

**RESUMO:** O Brasil está entre os três maiores produtores de cerveja do mundo, produzindo cerca de 13 milhões de L/ano sendo o terceiro maior produtor de cerveja no mundo, assim tem sido adotado como medida sustentável e ecologicamente correta o reaproveitamento do resíduo gerado na produção de cerveja e utilizando-os como biomassa seca, servindo como bioadsorvente de compostos orgânicos em corpos aquáticos, visando formas alternativas para o seu aproveitamento. A bioadsorção tem sido considerada uma alternativa para tratamentos tradicionais de água tecnologias, por ser ambientalmente amigável e de baixo custo, especialmente quando a biomassa natural é usada. Foram avaliados a cinética de adsorção, isoterma de equilíbrio e sistema de adsorção em leito diferencial. Na cinética de

adsorção verificou-se que o bagaço adsorveu quase 50 % do total do seu contaminante. Para a isoterma de equilíbrio obteve-se um resultado satisfatório com capacidade máxima adsorvida pelo bagaço de aproximadamente 8,0 mL/g e comparando com o ajuste ao modelo de Langmuir a capacidade máxima de adsorção foi de 10,1 mL/g. Para sistema em leito diferencial mostrou que adsorveu quase todo o contaminante, apresentando como um bom adsorvente de composto orgânico, sugerindo estudos futuros, mais aprofundados com o bagaço de cerveja, como aplicação de outras variações de concentrações para melhor análise da máxima adsorção.

**PALAVRAS-CHAVE:** cinética; isoterma; adsorção; cerveja; leito diferencial.

**ABSTRACT:** Brazil is among the three largest beer producers in the world, producing around 13 million L/year being the third largest beer producer in the world, so it has been adopted as a sustainable and ecologically correct measure the reuse of the waste generated in the production of beer and using them as dry biomass, serving as bioadsorbent of organic compounds in aquatic bodies, aiming at alternative forms for their use. Biosorption has been considered an alternative to traditional water treatment technologies, as it is environmentally friendly and low cost, especially when natural biomass is used. The



adsorption kinetics, equilibrium isotherm and differential bed adsorption system were evaluated. In the adsorption kinetics it was verified that the bagasse adsorbed almost 50 % of the total of its contaminant. For the equilibrium isotherm, a satisfactory result was obtained with maximum capacity adsorbed by bagasse of approximately 8.0 mL/g and the maximum adsorption capacity of 10.1 mL/g was compared to the Langmuir model. For the differential bed system, it showed that it adsorbed almost all the contaminant, presenting as a good adsorbent of organic compound, suggesting future studies, more in-depth with the beer bagasse, as application of other variations of concentrations for better analysis of the maximum adsorption.

**KEYWORDS:** kinetics; isotherm; adsorption; beer; differential bed.

## 1 | INTRODUÇÃO

O Brasil já está entre os três maiores produtores de cerveja do mundo, produzindo cerca de 13 milhões de L/ano e o terceiro maior produtor de cerveja no mundo (MARDEGAN et al., 2013). Em relação ao consumo, o brasileiro consome em média 57 L/ano, ocupando o 4º lugar em consumo, atrás apenas dos EUA, China e Alemanha (EMBRAPA, 2014).

Esta alta produtividade gera um expressivo aumento no volume dos resíduos agroindustriais decorrentes de poluição ambiental e a gestão inadequada dos resíduos agroindustriais são fatores a serem considerados como indicativos de ineficiência produtiva (MARTINS, 2011). Estes resíduos possuem baixo ou nenhum valor econômico e geralmente apresentam problemas de descarte. A conversão desses resíduos para produtos mais nobres agregaria valor econômico, ajudaria a reduzir o custo de descarte dos resíduos (GONÇALVES et al., 2014).

Os contaminantes orgânicos causados pelo desenvolvimento da indústria química e acidentes de derramamento de óleo durante o transporte marítimo levaram a graves problemas ambientais, energia e perda econômica. Portanto, é urgente encontrar métodos e materiais eficazes para remover poluentes orgânicos da água (LI et al., 2017). Além dos acidentes com derramamento de óleo, uma quantidade crescente de águas residuais oleosas industriais e o vazamento de solventes orgânicos insolúveis em água (como benzeno, tolueno, ciclo-hexano, diclorometano, etc.) também ameaçam a saúde pública e o ecossistema terrestre (GE et al., 2016).

O tratamento convencional de água geralmente inclui coagulação e floculação, processos de sedimentação, filtração, adsorção e desinfecção, que preferencialmente removem turbidez, matéria orgânica e patógenos (CRITTENDEN et al., 2005; FONTANA et al., 2018).

O processamento de cerveja é composto por várias operações unitárias, que por sua vez, geram uma quantidade considerável de resíduos sólidos. Nas etapas iniciais de processamento para a produção de cerveja, algumas operações transformam o malte em "mosto pronto" para fermentação, conseqüentemente, sólido e líquido

frações são obtidas. (ZARNKOW, 2014; FRANCISKI et al., 2018).

O bagaço de malte (BM), também conhecido como polpa cervejaria, borra de cervejaria ou bagaço de cerveja é um subproduto da indústria resultante do processo de fermentação ao qual são submetidos os grãos utilizados no processo de cerveja e representa 85% dos subprodutos gerados na indústria cervejeira (AMORIM, 2016; LYNCH et al., 2016).

A bioissorção tem sido considerada uma alternativa para outros tratamentos tradicionais de água tecnologias, por ser ambientalmente amigável e de baixo custo, especialmente quando a biomassa natural é usada (LIU et al., 2009; IBRAHIM et al., 2011).

A técnica de adsorção é superior a outras técnicas devido à fácil regeneração do bioissorvente e por não gerar um lodo químico. Além disso, tem outras vantagens, como ser uma técnica de baixo custo, tem operação prática mecanismo e permite o uso de bioissorventes, que são fáceis de obter e não necessitam de nenhum custo elevado e pré-tratamento a ser utilizado (HAN et al. 2007; JUCHEN et al., 2018).

O estudo da cinética de adsorção descreve a velocidade em que o adsorbato é adsorvido pelo adsorvente, ou seja, corresponde ao transporte do adsorbato pela camada limitante até a entrada dos poros do adsorvente. E é expressa como a taxa de remoção do adsorbato na fase fluida em relação ao tempo, envolvendo a transferência de massa contida em uma massa líquida externa para o interior da partícula do adsorvente (AMORIM, 2016).

A forma mais frequente de se investigar o tipo de interação existente entre soluto e adsorvente é através da realização de isotermas de adsorção que correspondem a representações gráficas que relacionam a concentração do soluto adsorvido por unidade de superfície com a concentração de soluto em solução quando a adsorção atinge o equilíbrio, a temperatura constante (SILVA, 2014).

O leito diferencial corresponde a uma representação derivativa piloto de um corpo aquático real que mostra como o adsorvente se comporta em contato com a água e o contaminante.

Cinética de adsorção descreve a velocidade com a qual as moléculas do adsorbato são adsorvidas pelo adsorvente. Esta velocidade depende das características físico-químicas do adsorbato, tais como natureza, massa molecular e solubilidade e do adsorvente, tais como a natureza e estrutura de poros (CLAUDINO, 2003).

O modelo pseudo-segunda ordem, baseia-se na capacidade de adsorção da fase sólida e relata o comportamento do processo em toda a faixa de tempo de contato (AKSU, 2000). A taxa de adsorção, segundo esse modelo, pode ser determinada pelas Equação (01) (HO, et al.1999):

$$\frac{dq}{dt} = k_s (q_e - q_t)^2 \quad (01)$$

Onde:

$k_s$  é a constante da taxa de pseudo-segunda ordem ( $\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ ).

Integrando a Equação (01) com as seguintes condições iniciais:  $q_t = 0$  em  $t = 0$ , e  $q_t = q_e$  em  $t = t$ , leva a seguinte equação:

$$q_t = \frac{k_s \cdot q_e^2 \cdot t}{1 + k_s \cdot q_e^2 \cdot t} \quad (02)$$

A taxa inicial da adsorção ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ ) pode ser obtida em valores de próximos a zero utilizando a seguinte Equação (03):

$$h_0 = k_s \cdot q_e^2 \quad (03)$$

O estudo do equilíbrio fornece informações fundamentais para a seleção de um adsorvente satisfatório. Segundo Morais (2005), as informações das isotermas de equilíbrio podem fornecer a estimativa da quantidade aproximada de adsorvente necessária para um dado processo e conseqüentemente, o tamanho do equipamento requerido para a operação de adsorção em condições de equilíbrio.

As curvas fornecem informações úteis para processos de concentração, secagem e hidratação de alimentos, visto que a facilidade de se retirar ou adicionar água está relacionado com a atividade de água do alimento e ainda para verificar e acompanhar a estabilidade de produtos alimentícios durante o armazenamento (RIBEIRO et al., 2007).

E para representar essas isotermas de adsorção existem diversos modelos matemáticos, como Freundlich, Langmuir e Langmuir-Freundlich.

O modelo de Langmuir baseia-se na ideia de que as moléculas do adsorbato são adsorvidas e aderem à superfície do adsorvente em sítios livres, definidos e localizados. Portanto, o ponto máximo de adsorção corresponde à monocamada saturada de moléculas de soluto na superfície do adsorvente, sem que haja qualquer interação lateral entre as moléculas adsorvidas (CARVALHO, 2010). O modelo de isotermas de Langmuir está representado na Equação (04).

$$\frac{q}{q_s} = \frac{bc}{1 + bc} \quad (04)$$

Onde:

$\frac{q}{q_s}$  = Taxa de adsorção;

$q_s$  = Máxima capacidade de adsorção.

c = Concentração do adsorbato.

b = Parâmetro da equação de Langmuir.

O sistema de adsorção em leito diferencial é uma técnica que consiste em remover contaminantes de um efluente através de uma camada fina de bioadsorventes em contato com esse efluente, proposto por Sousa et al., 2011 e utilizado por Carvalho 2014, Lima et al., 2014, Amorim 2016 e Oliveira 2016. Esse processo pode ser ilustrado na Figura 1.

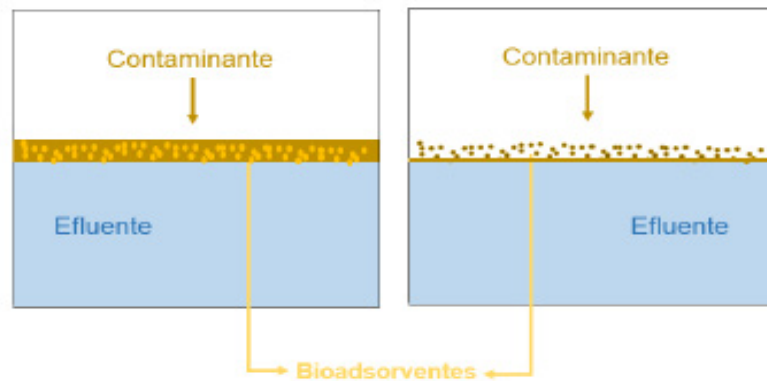


Figura 1. Representação de leito diferencial.

Este trabalho é uma continuidade do abordado por Amorim 2016. Que tem um caráter válido e de suma importância, visto que possibilitará uma visão mais abrangente do efeito da bioadsorção, utilizados como alternativa tecnológica ao resíduo da cerveja, proporcionando redução dos índices de impactos ambientais e ainda podem ser reutilizados pela empresa gerada.

## 2 | MATERIAIS E MÉTODOS

Este projeto foi desenvolvido no Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental do Centro de Ciências e Tecnologia da Universidade Estadual da Paraíba, na cidade de Campina Grande. A pesquisa foi realizada no Laboratório de Pesquisa em Ciências Ambientais, UEPB.

Foi utilizada um sistema de peneiras da Granutest de 1,00 e 2,38 mm para uniformizar o tamanho da biomassa (bagaço da cerveja) e os estudos foram realizados em triplicata, com 1,2 g de biomassa seca.

Para o estudo de cinética de adsorção, foram utilizadas 12 amostras, onde tinham as concentrações das soluções iguais a 8,6; 12,0 e 15,4 mL de gasolina para 40,0 mL de água.

Já para o estudo de isotermas de equilíbrio, utilizando-se concentrações de água

e agente contaminante (gasolina). Foram medidas 10 concentrações diferentes de água com agente contaminante gasolina com variação de 5 a 50 % de gasolina em um total de 52 mL água/gasolina, apresentada na Tabela 1:

<b>Concentração (%)</b>	<b>Gasolina (mL)</b>	<b>Água (mL)</b>
5	2,6	49,4
10	5,2	46,8
15	7,8	44,2
20	10,4	41,6
25	13,0	39,0
30	15,6	36,4
35	18,2	33,8
40	20,8	31,2
45	23,4	28,6
50	26,0	26,0

Tabela 1. Variação de concentração água/gasolina.

Foi utilizado no Sistema em Leito Diferencial um reservatório de vidro com capacidade para 4000 mL, apresentado na Figura 2a e uma tela de alumínio, apresentado na Figura 2b, onde a tela de alumínio é acoplada ao reservatório de vidro.

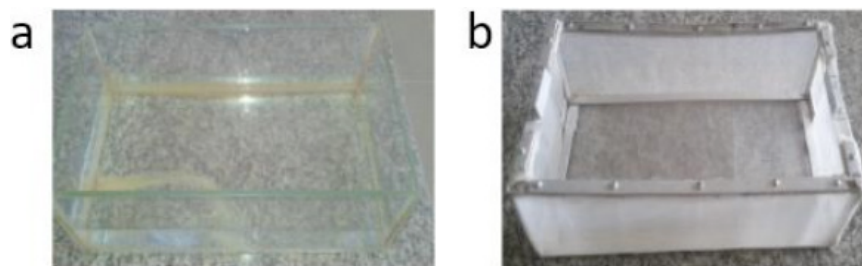


Figura 2. a) Reservatório de vidro. b) Tela de alumínio.

O processo de Adsorção em Leito Diferencial foi realizado, em triplicata, em três experimentos com concentrações diferentes, como apresentado na Tabela 2.

<b>Concentração (%)</b>	<b>Água (L)</b>	<b>Gasolina (L)</b>
5,0	3,8	0,2
7,0	3,7	0,3
10,0	3,6	0,4

Tabela 2. Variação de concentração de água/gasolina no sistema do sistema de adsorção em leito diferencial.

Na primeira etapa, uniformizou-se, na tela de alumínio, uma camada fina da biomassa com espessura de 3 mm. No reservatório de vidro foram depositadas as misturas de água/gasolina com concentrações definidas na Tabela 2, obtendo-se uma camada fina sobrenadante, como apresentado na Figura 3.

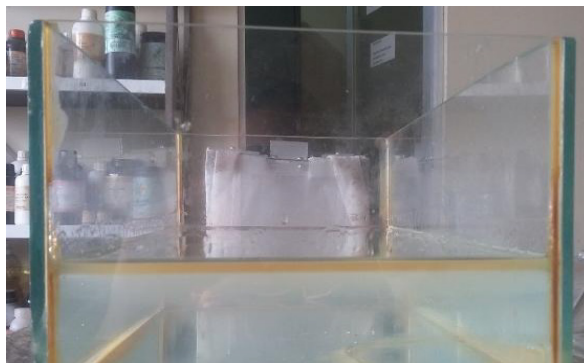


Figura 3. Mistura de água/gasolina.

Em seguida, foi acoplado a tela de alumínio ao reservatório com a solução água/gasolina, com tempo decorrido de contato até 120 minutos, como apresentado na Figura 4. Após decorrido esse tempo, foi retirada a tela de alumínio e medido o volume restante de contaminante em uma proveta, para quantificação adsorvida do contaminante. A quantificação foi feita através de análise volumétrica, utilizando proveta graduada.



Figura 4. Contato da biomassa com água/gasolina.

### 3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

Através das ilustrações das curvas cinéticas, que estão na forma de capacidade de adsorção da biomassa em função do tempo de contato, apresentadas nas Figuras 5 a, b e c, foi possível observar para o bagaço de cerveja, utilizando o adsorbato gasolina, que a cinética foi bastante rápida e a quantidade de gasolina adsorvida para o bagaço foram aproximadamente 4; 5 e 6 mL de gasolina que foram retirados da solução por cada grama de biomassa utilizada, respectivamente.

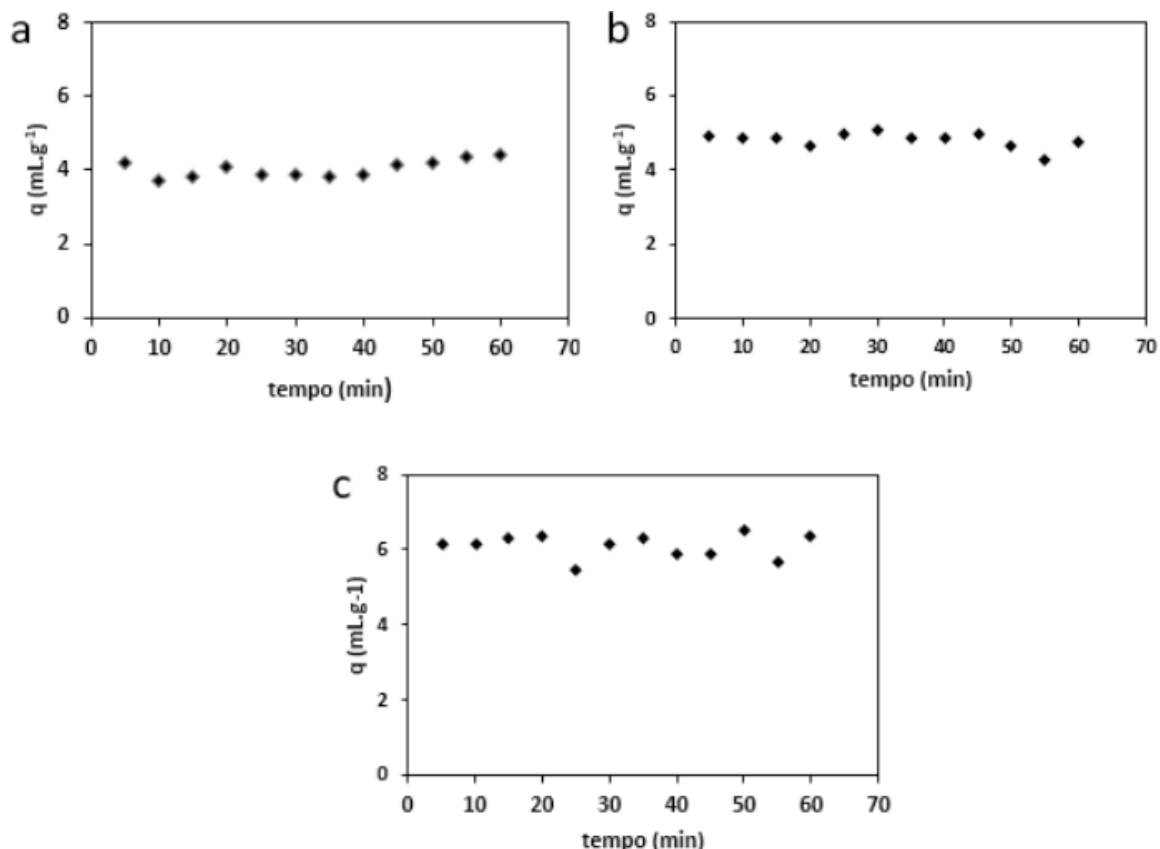


Figura 5. a) Cinética de adsorção para 8,6 mL de gasolina e 40,0 mL de água. b) Cinética de adsorção para 12,0 mL de gasolina e 40,0 mL de água. c) Cinética de adsorção para 15,6 mL de gasolina e 40,0 mL de água.

Os desvios encontrados nas quantidades adsorvidas de gasolina podem ter ocorrido devido à manipulação ou a adsorção de água pelo bagaço de cerveja.

Nas isotermas de equilíbrio foram utilizadas 10 amostras de concentrações diferentes em um tempo de agitação constante de 60 minutos.

Na Figura 6 observa-se a curva da isoterma de equilíbrio para a adsorção de gasolina utilizando como biomassa resíduo de cerveja na forma de capacidade de adsorção de biomassa, ou seja, quantos mL de gasolina foram retirados por cada g de biomassa, em função da concentração final de cada adsorbato no fluido, em porcentagem, representados pelo modelo de Langmuir.

O modelo Langmuir é considerado o mais eficaz para representar isotermas em que há uma interação entre a superfície do adsorvente e o soluto para um único componente, como apresentado por Moraes 2005.

O ajuste para esse modelo foi realizado pelo método de regressão não-linear com o uso do programa *Microcal Origin*®. Com o ajuste dos dados experimentais, os valores dos parâmetros onde:  $q_s$  é a máxima capacidade de adsorção em  $\text{mL/g}$ ,  $b$  é o parâmetro da equação de Langmuir, apresentando os valores como:  $q_s = 10,13 \text{ mL/g}$ ,  $b = 0,10322$  e  $R^2 = 0,94$ .

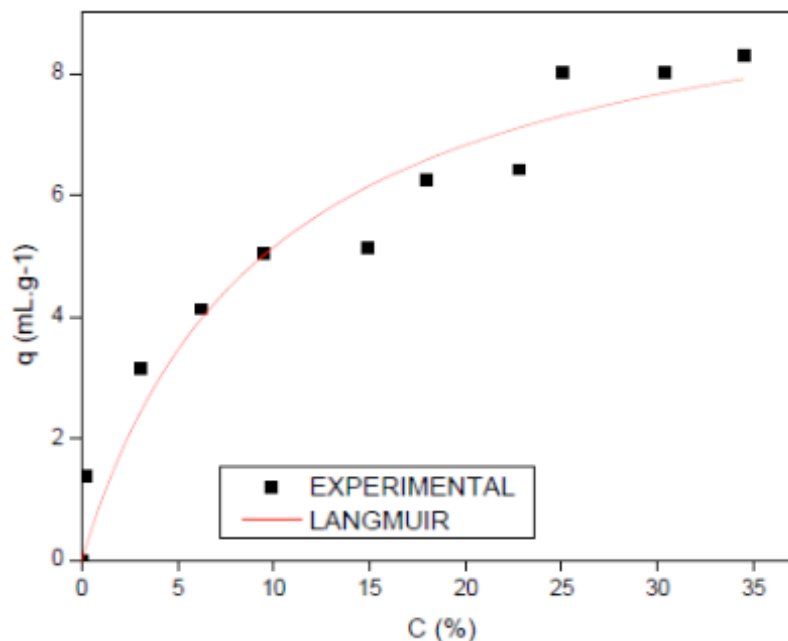


Figura 6. Isoterma de equilíbrio para adsorção do bagaço de cerveja, comparada com o modelo de Langmuir.

Utilizando o bagaço de cerveja como adsorvente, observou-se que a biomassa teve um bom ajuste ao modelo de adsorção de Langmuir, pois apresentou o coeficiente de correlação  $R^2 = 0,94$ , bem próximo de 1,00, o que reflete que o processo de adsorção se ajusta bem ao modelo de Langmuir. A capacidade máxima adsorvida pelo bagaço foi de aproximadamente 8,0 mL/g, ou seja, a cada 1 g de biomassa tem-se 8,0 mL de gasolina e comparando com o ajuste ao modelo de Langmuir a capacidade máxima de adsorção foi de 10,1 mL/g, ou seja, os dados experimentais estão bem ajustados ao modelo de Langmuir.

De acordo com os experimentos realizados, utilizando o sistema de adsorção em leito diferencial após o tempo de contato água/gasolina e volume total da mistura heterogênea foi possível observar um volume final de gasolina inferior ao inicial de cada amostra, representando assim uma boa adsorção da gasolina na presença do resíduo da cerveja. Não se tem referencial teórico em relação ao estudo em leito diferencial com esse tipo de resíduo, sendo este trabalho utilizado como referencial para trabalhos futuros.

Nas Figuras 7a, b e c estão representados os dados experimentais para uso do bagaço da cerveja em porcentagem de gasolina adsorvida pelo tempo de contato entre o bagaço, água e gasolina em sistema em leito diferencial.

Na Figura 7a, está apresentada a concentração de 5,0 % com volume de gasolina inicial = 0,2 L e Volume de água = 3,8 L, onde observa-se que apresentaram resultados satisfatórios, onde a biomassa adsorve quase todo o contaminante observando que inicialmente com 15 minutos houve uma adsorção de 97,5 % e com 30 minutos quase a total adsorção do contaminante com 99,2 %.



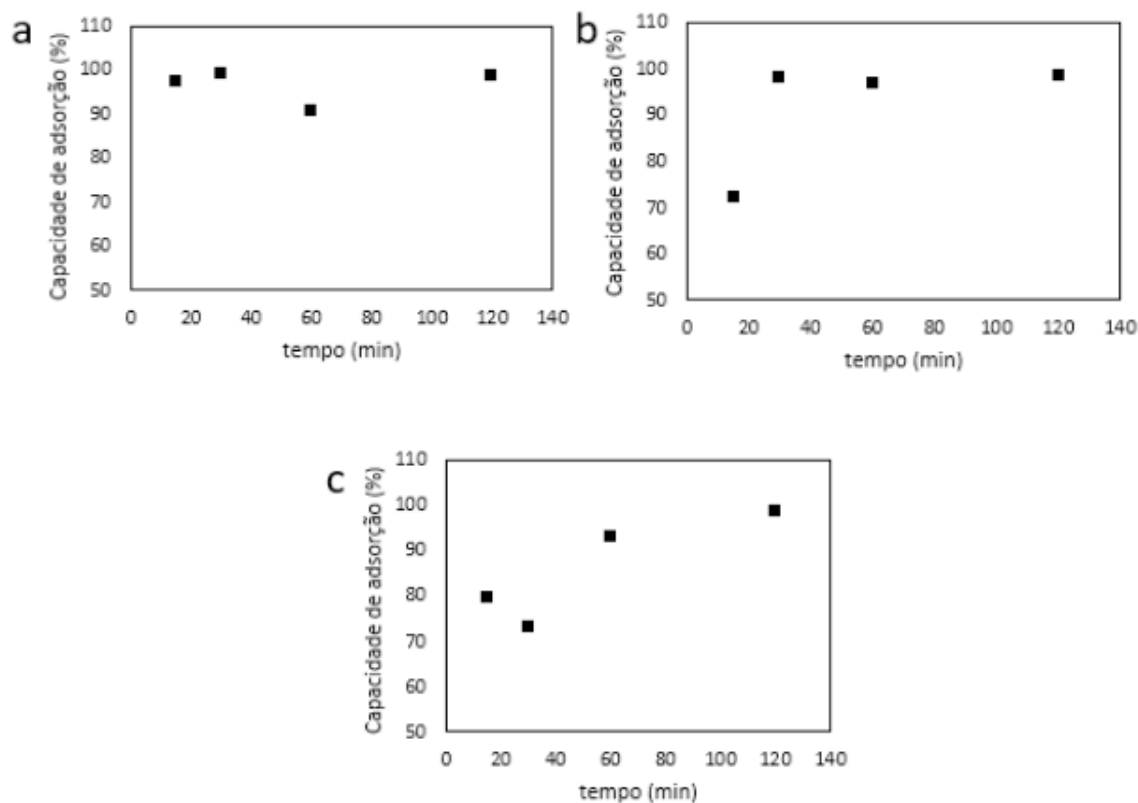


Figura 7. a) Percentual da adsorção da gasolina para concentração de 5,0 %. b) Percentual da adsorção da gasolina para concentração de 7,5 %. c) Percentual da adsorção da gasolina para concentração de 10,0 %.

Figura 7b, está apresentada a concentração de 7,5 % com volume de gasolina inicial = 0,3 L e volume de água = 3,7 L, onde observa-se que apresentaram resultados satisfatórios, onde a biomassa adsorve quase todo o contaminante nos primeiros 15 minutos houve uma adsorção de 72,3 % e aos 120 minutos 98,5 %.

Figura 7c está apresentada a concentração de 10,0 % com volume de gasolina inicial = 0,4 L e volume de água = 3,6 L, onde se observa que apresentaram resultados satisfatórios. A biomassa adsorve quase todo o contaminante, onde inicialmente a adsorção é baixa pelo fato da maior quantidade de contaminante em 120 minutos foram 98,75 % adsorvidos.

Em contrapartida, nota-se que há desvios nas concentrações analisadas, de quantidades adsorvidas de gasolina e pode ter ocorrido devido à manipulação ou a adsorção de água pelo bagaço de cerveja, que pode ser explicado pelo fato do bagaço ser bastante rico em celulose e lignina de acordo com Dragone 2007. De acordo com Moraes 2005, nesses tipos de biomassas que relata a presença de lignina, que é organofílica e celulose que é hidrofílica, onde adsorção de água na celulose promove o colapso dos poros, dificultando assim a entrada de outros substratos.

#### 4 | CONCLUSÃO

A cinética de adsorção do bagaço adsorveu de forma satisfatória em média 50 %

do total do seu contaminante.

A capacidade máxima de adsorção pelo bagaço é aproximadamente 8 mL/g.

No sistema de adsorção em leito diferencial o bagaço adsorveu quase todo o contaminante para as concentrações estudadas, apresentando assim como um bom adsorvente de gasolina.

Assim, sugerem-se estudos futuros, mais aprofundados com o bagaço de cerveja, como aplicação de outras variações de concentrações para melhor análise da máxima adsorção e outros derivados orgânicos, bem como não orgânicos.

## REFERÊNCIAS

AKSU, Z.; TEZER, S. **Equilibrium and kinetic modelling of biosorption of remazol black B by Rhizopus Arrhizus in a batch system: Effect of temperature**, *Process Biochem.* v. 36, p. 431-439, 2000.

AMORIM, F. V. **Estudo do poder adsorptivo do resíduo gerado na produção de cerveja utilizando sistema em leito diferencial**. Campina Grande, PB, 2016.

CARVALHO, E.S. **Reuso do Mesocarpo de Coco na Remoção de Contaminantes Derivados de Petróleo Presentes em Corpos D'água**, Utilizando Sistema de Adsorção em Leito Diferencial. Trabalho de Conclusão em Química Industrial, Universidade Estadual da Paraíba, Campina Grande, 2010.

CLAUDINO, A. **Preparação de carvão ativado a partir de trufa e sua utilização na remoção de poluentes**. Dissertação. Universidade Federal de Santa Catarina, 2003.

CRITTENDEN, J.C.; TRUSSELL, R.R.; HAND, D.W.; HOWE, K.J.; TCHOBANOGLIOUS, G.; **Water Treatment: Principles and Design**, 2nd ed., John Wiley & Sons, Hoboken, New Jersey, 2005.

EMBRAPA. **Cevada em números**. EMBRAPA TRIGO/Sócio economia, abril, 2014.

FRANCISKI, M.A.; PERES, E.C.; GODINHO, M.; PERONDI, D.; FOLETTTO, E.L.; COLLAZZO, G.C.; DOTTO, G.L. **Development of CO<sub>2</sub> activated biochar from solid wastes of a beer industry and its application for methylene blue adsorption**. *Waste Management.* v. 78, p. 630–638, 2018.

FONTANA, I.B.; PETERSON, M.; CECHINEL, M.A.P. **Application of brewing waste as biosorbent for the removal of metallic ions present in groundwater and surface waters from coal regions**, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2018.

GONÇALVES, G.C.; NAKAMURA, P.K.; VEIT, M.T. **Produção e Caracterização de Carvão Ativado Obtido a Partir dos Resíduos da Indústria Cervejeira**. 2014.

HAN, R.; ZOU, W.; YU, W.; CHENG, S.; WANG, Y.; SHI, J. **Biosorption of methylene blue from aqueous solution by fallen phoenix tree's leaves**. *Journal of Hazardous Materials*, v.141, n. 1, 2007.

HO, Y.S.; MCKAY, G. **Pseudo-second order model for sorption process**, *process Biochem.* 1999.

IBRAHIM, W.M. **Biosorption of heavy metal ions from aqueous solution by red macroalgae**, *J. Hazard. Mater.* v. 192, p.1827–1835, 2011.

JUCHEN, P.T.; PIFFER, H.H.; VEIT, M.T.; GONÇALVES, G.C.; PALÁCIO, S.M.; ZANETTE, J.C.

**Biosorption of reactive blue BF-5G dye by malt bagasse: kinetic and equilibrium studies**, Journal of Environmental Chemical Engineering, 2018.

LIMA, L.M.R.; CARVALHO, E.S.; SILVA, A.M.; COSTA, F.O.; SILVA, V.L.M.M. **Descontaminação De Corpos D'água Utilizando Mesocarpo De Coco Em Sistema De Leito Diferencial, Visando A Remoção De Derivados De Petróleo**. Cobeq, 2014.

LIU, Y.; CAO, Q.; LUO, F.; CHEN, J. **Biosorption of Cd<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup> and Zn<sup>2+</sup> ions from aqueous solutions by pretreated biomass of brown algae**, J. Hazard. Mater. v. 163, p. 931–938, 2009.

LYNCH, K.M.; STEFFEN, E.J.; ARENDT, E.K. **Brewers' spent grain: a review with an emphasis on food and health**. Journal of the Institute of Brewing, v. 122, p. 553–568, 2016.

MARDEGAN, S.F.; ANDRADE, T.M.M.; SOUSA NETO, E.R.; VASCONCELOS, E.B.C.; MARTINS, L.F.B.; MENDONÇA, T.G.; MARTINELLI, L.A. **Stable carbon isotopic composition of Brazilian beers – a comparison between large- and small-scale breweries**. J. Food Compos. Anal. 29, 52–57, 2013.

MARTINS, W.S. **Inquérito exploratório referente à geração, armazenamento, transporte e descarte de resíduos em indústrias de pesca do Brasil**. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) - Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz" - Universidade de São Paulo, 2011.

MORAIS, V.L.M. **Purificação de Efluentes Contaminados com Hidrocarbonetos por Adsorção em Leito Fixo de Biomassa**. Tese de Doutorado, Universidade Federal de Campina Grande, p. 104, 2005.

OLIVEIRA, E.D.C. **Remoção de Gasolina em Corpos d'água Utilizando Sisal (Agave sisalana) como Adsorvente em Sistema de Adsorção em Leito Diferencial**. Trabalho de Conclusão de Curso. Química Industrial. Universidade Estadual da Paraíba, 2016.

RIBEIRO, E.P.; SERAVALLI, E.A.G. **Química de Alimentos**. 2ª Edição. Ed. Edgard Blücher LTDA, 184p., 2007.

SILVA, F.B.V.; GOMES, W.A. **Fertilidade do solo e absorção de nutrientes em cana-de-açúcar fertilizada com torta de filtro**. Rev. bras. eng. agríc. ambient., Campina Grande, v. 15, n. 10, p. 1004-1013, 2011.

SOUSA, R.S.; LIMA, L.M.R.; SILVA, V.L.M.M., **Adsorção de óleo diesel em sistema de leito diferencial com biomassa bagaço de cana-de-açúcar**. Revista Eletrônica de Materiais e Processos, v.6.2, 2011.

ZARNKOW, M. **Beer**. Encyclopedia of Food Microbiology, vol. 1. Elsevier, 2014.

## ESTUDO DA ADSORÇÃO DE COBRE EM LODO RECUPERADO DA CLARIFICAÇÃO DE ÁGUA DE AÇUDE POR ELETROCOAGULAÇÃO/FLOTAÇÃO

### Fábio Erlan Feitosa Maia

Universidade Federal do Ceará, Departamento de Química analítica e Físico-Química  
Fortaleza-Ceará

### Ronaldo Ferreira do Nascimento

Universidade Federal do Ceará, Departamento de Química analítica e Físico-Química  
Fortaleza-Ceará

### Eliezer Fares Abdala Neto

Universidade Federal do Ceará, Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental  
Fortaleza-Ceará

### Jefferson Pereira Ribeiro

Universidade Federal do Ceará, Departamento de Engenharia de Transportes  
Fortaleza-Ceará

### Ari Clecius Alves de Lima

Universidade Federal do Ceará, Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental  
Fortaleza-Ceará

**RESUMO:** A crise hídrica no estado do Ceará, localizado na região nordeste do Brasil, chega ao sétimo ano consecutivo. Maior incidência deste fato ocorre na região central do estado onde observamos o açude gavião de maior importância para o abastecimento da capital e regiões metropolitanas com apenas 3,5% de sua capacidade total. Com isso em um futuro não tão distante, moradores da cidade de Fortaleza

e outras localidades no estado necessitarão de métodos de captação e tratamento alternativo de água para abastecimento. Este trabalho visou estudar através do processo eletrocoagulação/flotação a remoção de microalgas do açude Santo Anastácio (ASA) na forma de lodo promovendo a clarificação das águas e utilizar esse lodo gerado no tratamento eletrolítico como método alternativo para a remoção de íons tóxicos  $\text{Cu}^{2+}$  em soluções estoque de 10  $\text{mg.L}^{-1}$  até 400  $\text{mg.L}^{-1}$ . As isotermas de Langmuir e Freundlich foram os modelos adsorptivos utilizados. Foi encontrada capacidade máxima adsorptiva de 18,11  $\text{mg.g}^{-1}$ .

**PALAVRAS-CHAVE:** Eletroflotação, Clarificação, água, lodo, adsorção

**ABSTRACT:** The water crisis in the state of Ceará, located in northeastern Brazil, reaches the third consecutive year. With this in a not so distant future, residents of the city of Fortaleza and other locations in the state require raising methods and alternative treatment of water for supply. This work was to study through the electrocoagulation / flotation process in removal of microalgae weir St. Anastasius (ASA) in the form of sludge to promote the clarification of waters and use this sludge generated in the electrolytic treatment as an alternative method for removing toxic ions  $\text{Cu}^{2+}$  in solution stock of 5  $\text{mg.L}^{-1}$  to 400  $\text{mg.L}^{-1}$ . The isotherms of Langmuir

and Freundlich were used adsorptive models and found maximum adsorption capacity of 18.11 mg.g<sup>-1</sup>.

**KEYWORDS:** Clarification, turbidity, electrocoagulation/flotation, adsorption, copper.

## 1 | INTRODUÇÃO

A técnica da eletrocoagulação aliada a eletroflotação tem sido utilizada em conjunto com eletrodos de alumínio, aço inox ou eletrodos mistos por décadas como método alternativo no tratamento de efluentes, mas deixada de lado por um longo tempo pelo alto consumo de energia durante o processo (MOLLAH et al., 2004).

Atualmente, essa problemática vem sendo resolvida através da melhoria dos tipos de aço, aumento da pureza dos eletrodos de alumínio, aperfeiçoamento dos eletrodos utilizados, desenvolvimento de circuitos eletrônicos que estão possibilitando reduzir os custos gerados, utilização de energias alternativas como a solar, eólica e o conhecimento mais abrangente das teorias que envolvem os processos eletrolíticos (SANDBANK, 1974, ANEEL, 2015).

O processo da eletrocoagulação/flotação reduz várias etapas no tratamento de um efluente ou servindo como elemento de polimento final no tratamento do mesmo, pois primeiro ocorre a coagulação através da adição de íons  $\text{Fe}^{2+}_{(aq)}$  ou  $\text{Al}^{3+}_{(aq)}$  gerando hidróxidos liberados através da oxidação de eletrodos submersos no efluente e ligados em série ou paralelo na saída de uma fonte de corrente contínua em uma cela eletrolítica que produz gases e os íons utilizados na técnica como coagulante, seguindo a flotação e a sedimentação (CHELLAM e SARI, 2016).

O estudo sobre o uso concomitante de processos de adsorção e eletroflotação-coagulação, aparece como uma nova alternativa na descontaminação de águas residuais contaminadas por metais pesados. No entanto, poucos trabalhos investigaram sistemas híbridos eletrocoagulação em tratamento de águas residuais. Por outro lado, os resultados encontrados com sistema híbrido combinado são muito promissores.

A biorremediação é tratada como um processo de adsorção por Gadd (2008) e Schmitz, Dal Magro E Colla (2012), na qual a capacidade de biosorção experimental no equilíbrio pode ser calculada experimentalmente.

Os principais modelos de adsorção utilizados nos estudos com biosorventes são o modelo de Langmuir e o modelo de Freundlich (Gadd, 2012 e Nascimento et al., 2014).

O modelo de adsorção de Langmuir parte do princípio que o adsorvente tem o dever de:

- a) Quantidade de sítios adsorptivos existe em número definido.
- b) As moléculas não interagem umas com as outras e os sítios tem energia equivalente.
- c) O processo de adsorção ocorre em monocamada.

d) Cada sítio apenas adsorverá uma molécula.

Para indicar o grau de desenvolvimento do processo de adsorção utiliza-se o fator de separação  $R_L$ . Esse fator é calculado utilizando-se os resultados obtidos na equação de Langmuir,  $K_L$  e  $C_e$ .

De acordo com o resultado, pode-se dizer se a adsorção é ou não favorável.  $R_L$  entre 0 e 1 a adsorção é favorável,  $R_L$  igual a 1 a isoterma é dita linear e  $R_L$  maior que 1 indica que provavelmente o soluto prefere a fase líquida à fase sólida.

A isoterma de Freundlich considera o sólido como heterogêneo e aplica uma distribuição exponencial ao caracterizar os sítios de adsorção.

O contexto social exige a remediação de grandes problemas ambientais, como a disposição de resíduos tóxicos.

A técnica da eletrocoagulação/flotação clarifica a água removendo a maior parte da microbiota na forma de lodo, diminuindo a turbidez das amostras e aplicado na biosorção de cobre em soluções galvânicas como agente de remediação, por ser um procedimento de baixo custo relativo bem pouco resíduo gerado.

Este trabalho tem como objetivo realizar a clarificação e a redução da turbidez da água do açude Santo Anastácio utilizando o método da eletrocoagulação/flotação efetuando a recuperação do lodo (biomassa) gerado no processo eletrolítico para remover íons tóxicos de efluentes galvanoplásticos sintéticos através da adsorção.

## 2 | MATERIAIS E MÉTODOS

A água utilizada para a geração de biosorvente foi coletada no açude Santo Anastácio (UFC). O ponto de coleta da água situa-se em frente ao bloco nº 857 (Engenharia de alimentos da Universidade Federal do Ceará). A escolha desse local foi devido à facilidade de acesso à lâmina de água, e transporte acessível ao laboratório de processos oxidativos avançados (LPOA) onde foram realizadas as análises.

O tratamento da água e a recuperação do material adsorvente produzido através da eletroflotação foram realizados no reator indicado na Figura 1.

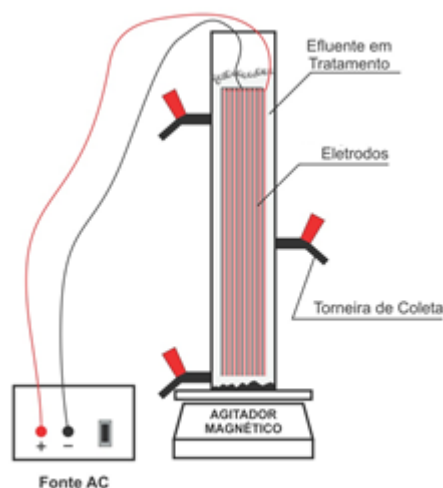


Figura 1. Reator eletrolítico em acrílico.

Os estudos de biosorção de íons  $\text{Cu}^{2+}_{(aq)}$  foram efetuados em duplicata, com agitação constante efetuada em mesa agitadora orbital Marconi MA140 CFT ajustada em 250 rpm e temperatura ambiente ( $28 \pm 2$  °C) utilizando-se uma faixa de concentrações de 10 a 400 mg/L para pH variando de 1 até 6. As concentrações de equilíbrio das soluções de íons cobre foram determinadas por espectrometria com absorção atômica por chama (EAA).

Os estudos de cinética de adsorção das soluções galvânicas de  $\text{Cu}^{2+}_{(aq)}$  em biosorvente foram realizados em duplicata para o período de 120 min. O procedimento envolveu frascos de vidro contendo 25 mL do adsorvato e 0,2g de biosorvente, enquanto as coletas foram realizadas nos tempos 1, 2, 3, 4, 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60 e 120 min. A alíquota coletada, foi agitada, filtrada, posteriormente diluída, acidificada e analisada por EAA (VARIAN AA240FS).

O estudo de isoterma de adsorção e cinética foram realizados em batelada com o lodo, previamente seco em estufa por 2 dias a temperatura de 35 a 45° C e triturado. Para tal 0,2 g do pó finamente dividido, foram postos em contato com o efluente de concentração conhecida por tempo pré-determinado no estudo de cinética.

Para caracterizar a água, foram efetuadas análises de *E. coli*, bactérias mesófilas, turbidez e análise de fitoplâncton. A biomassa foi caracterizada através do potencial de carga zero ( $\text{pH}_{\text{pzc}}$ ), análises de infravermelho e fluorescência de raios-X.

### 3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1 Clarificação da água

Análises de *E. coli* e bactérias mesófilas foram realizadas antes e depois do tratamento eletrolítico da água. Os resultados mostraram a presença de *E. coli* em ambas amostras, porém as análises de mesófilos indicaram redução muito acentuada na quantidade dessas bactérias. Antes do tratamento eletrolítico havia  $1,5 \cdot 10^6$ , após tratamento eletrolítico essa quantidade passou para  $8,6 \cdot 10^3$  demonstrando a eficácia do tratamento eletrolítico em reduzir carga microbiana.

A turbidez decresce com o passar do tempo, mas visualmente durante o tratamento eletrolítico de águas utilizando tanto eletrodos de alumínio como outros tipos de eletrodo, aço inox, aço carbono, esses também removem a turbidez das águas em pequenos intervalos de tempo, porém deixam um residual de coloração branca muito intensa, no caso do alumínio devido a formação do  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , ou marrom que vai se tornando bastante escuro com tempos relativamente maiores do que 45 min para os eletrodos de alumínio e 15min, Figura 2, para os eletrodos que têm o metal ferro na sua composição, o que acabaria gerando insatisfação nas comunidades que eventualmente utilizem desse tratamento na água de abastecimento.

## Eficiência da eletroflotação na redução de turbidez

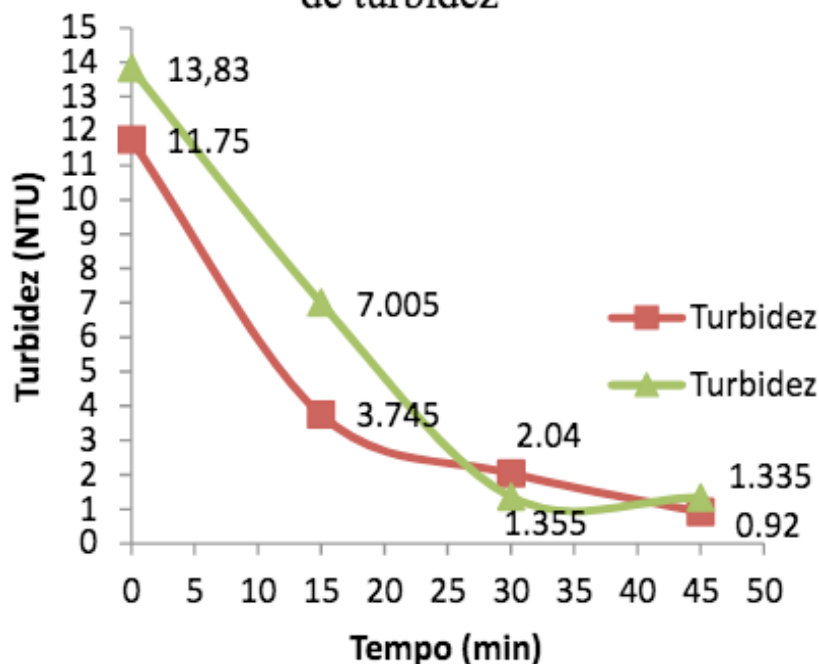


Figura 2. Redução da turbidez com o passar do tempo verificada durante o tratamento eletrolítico.

### 3.2 Caracterização do adsorvente

A análise de carga superficial do biosorvente que foi recuperado através do tratamento eletrolítico foi efetuada conforme Fiol e Villaescusa (2009). O resultado indica que a carga da superfície do lodo seco varia de positivo para negativo em torno do pH 1,90. Isso implica que se o pH de trabalho for realizado em um valor superior a este, a carga negativa da superfície do material adsorvente é predominante e esse material adsorverá partículas com cargas positivas, no caso deste estudo o Cu(II). Em contraste, caso o pH da solução seja abaixo do  $pH_{pzc}$  (1,89) então a superfície do material é mantida positiva e o material poderá adsorver partículas contendo cargas negativas (Figura 3).

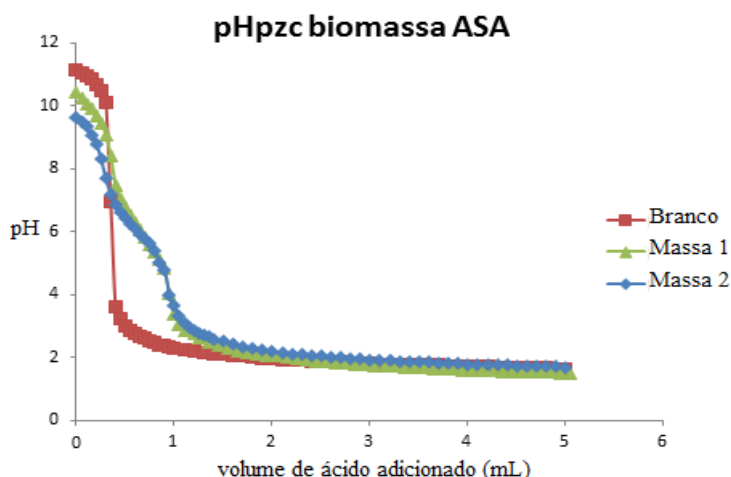


Figura 3.  $pH_{pzc}$  da biomassa em  $KNO_3$  0,03M



Os espectros de infravermelho com transformada de Fourier das amostras de lodo seco foram sobrepostos na Figura 4. As bandas analisadas sugerem a presença de estiramento de N-H (primário ou secundário) em 3431,62 cm<sup>-1</sup>, estiramento de C=C em 2107,38 cm<sup>-1</sup>. Logo após encontra-se a banda 1631,96 cm<sup>-1</sup> que indica o estiramento de C=O de aldeído ou C=C de olefinas.

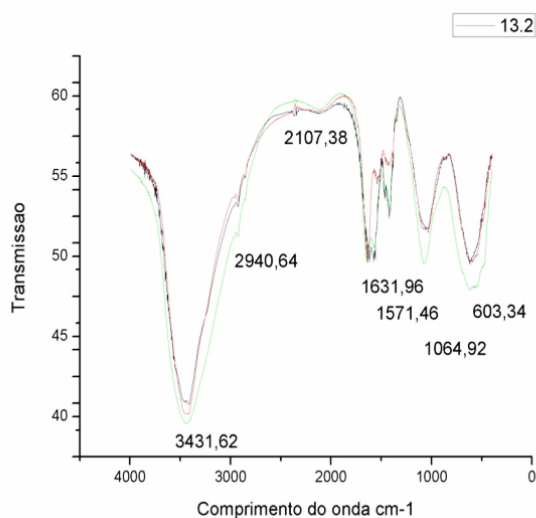


Figura 4. Espectro de infravermelho de amostras do lodo seco.

A banda fraca a médio encontrada em 1571,46 sugere o estiramento de C=C de aromático e a banda média em 1064,32 cm<sup>-1</sup> pode indicar a presença de estiramento de C—O de álcool secundário (LOPES e FASCIO, 2004). Já os pequenos ombros próximos de 2940,64 cm<sup>-1</sup> podem indicar estiramento de CH e CH<sub>2</sub> (MAGALHÃES et al, 2012). Em 603,34 cm<sup>-1</sup> ocorre a possível presença de grupamento inorgânico fosfato derivado de apatita (GPUITA et al, 2000; CINDINA e BORODAJENKO, 2012).

Esses grupamentos funcionais dotados de elétrons livres bem como elétrons  $\pi$  em ligações duplas e triplas colaboram significativamente com o processo de adsorção intensificando a atração eletrostática entre adsorvato e adsorvente conforme indicado no teste de pH<sub>pzc</sub>.

O estudo de fluorescência de raios-X, Tabela 1, revelou a possível presença significativa de alumínio no lodo seco após tratamento eletrolítico, mas não identificou a presença de cobre no material adsorvente.

Elemento	Amostras (% em massa)		
	14T	13T	9.2T
Al	5,51	63,34	60,24
Si	58,77	11,66	10,09
Ca	4,88	7,84	14,6
S	-	4,1	2,9
Cl	-	3	2
Mg	10,23	2,432	3,631

Fe	11,36	2,27	1,21
P	-	1,87	4,07
K	4,99	0,97	1,03
Mn	-	0,55	0,59
Zn	-	0,47	-
Sr	-	0,13	0,04
Nb	0,23	0,04	-
Ti	3,12	-	-
Cr	0,8	-	-

Tabela 1. Composição dos lodos produzidos no estudo de eletrocoagulação/flotação obtidos por fluorescência de raios-X

É notável também que a eletrocoagulação/flotação favorece o aparecimento de alumínio, pois pouco é encontrado desse metal em algumas amostras o que significa que o alumínio gerado agrega as microalgas que acabam flotando durante o processo eletrolítico reduzindo a carga biológica bem como a turbidez das águas.

### 3.3 Estudos de adsorção

Os estudos de tempo de contato na adsorção são de grande importância para verificação dos pontos ideais de remoção de materiais poluentes, pois reduzem os custos na indústria e melhora a qualidade do processo adsorvente. O resultado do estudo de tempo de contato, Figura 5, mostra que cerca de 50% do cobre é removido nos primeiros 5,0 min, pH 5 e 90% de remoção de cobre ocorre nos primeiros 10 min de análise. O equilíbrio é alcançado em torno de 40 min. O tempo de contato de 120 min em pH de 5,0 (tampão de acetato) foram as condições experimentais empregadas no estudo das isotérmicas de adsorção de íons Cu(II).

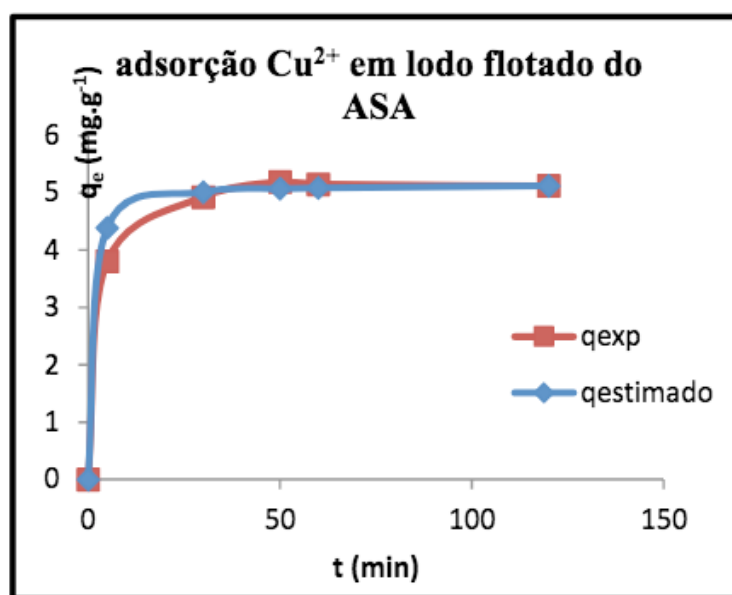


Figura 5. Tempo de contato do adsorvente (lodo) em solução de cobre 100 mg L<sup>-1</sup>, pH =5, dosagem 8g/L, temperatura 28° C, velocidade de agitação 250 RPM, volume de solução 25mL.

### 3.3.1 Modelo de Langmuir

O modelo de adsorção de Langmuir é baseado na suposição de que adsorção máxima corresponde a uma monocamada saturada de soluto na superfície do adsorvente, sem a interação entre os sítios de adsorção vizinhos. A isoterma de adsorção de Langmuir tem sido utilizada com sucesso para explicar a adsorção de metais a partir de soluções aquosas. A expressão do modelo de Langmuir é dada pela equação 01

$$q_e = \frac{q_{\max} \cdot K_L \cdot C_e}{(1 + K_L C_e)} \quad (01)$$

Onde  $q_e$  ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ) e  $C_e$  ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ) são a quantidade de adsorvido por unidade de massa do adsorvente e concentração do metal na solução em equilíbrio, respectivamente.  $Q_{\max}$  é a quantidade máxima do metal por unidade de massa de adsorvente para formar uma monocamada completa na superfície do adsorvente.  $K_L$  é uma constante relacionada com a afinidade de sites a ligação ( $\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$ ). A equação de Langmuir pode ser descrita de forma linear, como mostrado na equação 02.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{\max}} C_e + \frac{1}{q_{\max} K_L} \quad (02)$$

As constantes de Langmuir ( $q_{\max}$  e  $K_L$ ) foram determinadas das isotermas de adsorção, não linear, Figura 6 apresentado na Tabela 2. Os valores de capacidade de adsorção máxima podem ser obtidos da inclinação do enredo do  $C_e/q_e$  vs  $C_e$ . O valor de  $K_L$  foi encontrado como 0,018 para o adsorvente (lodo). A capacidade de adsorção máxima ( $q_{\max}$ ) foi  $18,334 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$  para o adsorvente.

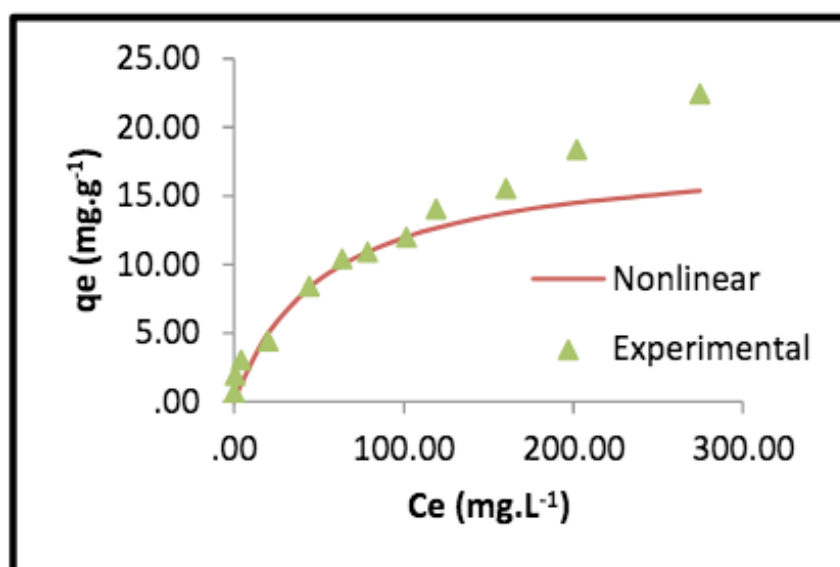


Figura 6. Isotherma de Langmuir não linearizada.

Os valores experimentais foram analisados no software Excel com auxílio do complemento solver para resolver as regressões não lineares e funções de erro. Esses números teóricos foram estimados através da equação de Langmuir não linear equação 01. Esses valores experimentais foram obtidos a partir da equação

$$q_{\text{experimental}} = \frac{(C_i - C_e)V}{M} \quad (03)$$

Parâmetro	Valor
$q_{max}$	18,334
$K_L$	0,018
$R^2$	0,954
ERRSQ	3,208
HYBRD	0,069
MPSD	0,0002
ARE	0,044
EABS	0,0001

Tabela 2. Valores e parâmetros de erros de adsorção obtidos por regressões não lineares.

O coeficiente de correlação,  $R^2$  visto na tabela 2, nesse teste nos permite afirmar que há a possibilidade de ajustamento dos valores experimentais ao modelo de Langmuir, mas observa-se que não ocorre uma boa adequação no gráfico  $q_e$  contra  $c_e$  e valores elevados de erros como na soma dos erros quadrados que se encontra elevado. Por isso foi necessário analisar outros modelos de adsorção para verificar uma melhor correlação desse adsorvente com a remoção do adsorvato descartando o modelo de adsorção em monocamada e superfícies homogêneas como sugere o modelo de Langmuir.

A característica essencial do modelo de Langmuir pode ser expressa em termos de um adimensional fator de separação ( $R_L$ ) dada pela equação 04:

$$R_L = \frac{1}{1 + k_L \cdot C_0} \quad (04)$$

$K_L$  é a constante de Langmuir ( $L \cdot mg^{-1}$ ) e  $C_0$  é a concentração inicial de cobre ( $mg \cdot L^{-1}$ ). Estabeleceu que para adsorção favorável,  $0 < R_L < 1$ ; adsorção desfavorável,  $R_L > 1$ ; adsorção linear,  $R_L = 1$ ; e o processo de adsorção é irreversível se  $R_L = 0$ .

Os valores de  $R_L$  situam-se entre 0,04 e 0,31 para o intervalo de concentração inicial de cobre de 40 a 400  $mg \cdot L^{-1}$  indicando favorável adsorção de cobre no lodo.

O adsorvato prefere a fase sólida (adsorvente) à líquida e a adsorção é dita favorável visto que os valores de  $R_L$  não ultrapassam o valor 1. Quando a concentração

é baixa observa-se que a adsorção é quase linear em que os valores de  $R_L$  seriam iguais à unidade (NASCIMENTO et al., 2014).

### 3.3.2 Isoterma de Freundlich

A isoterma de Freundlich é uma equação empírica utilizada para descrever sistemas heterogêneos. A equação de Freundlich é expressa como a equação 5:

$$q_e = K_F \cdot C_e^{1/n} \quad (05)$$

Onde  $q_e$  é a equilíbrio quantidade adsorvida ( $\text{mg. g}^{-1}$ ),  $C_e$  a concentração de equilíbrio do soluto ( $\text{mg. L}^{-1}$ ).  $K_F$  e  $n$  são constantes de Freundlich relacionados à capacidade de adsorção e intensidade de adsorção, respectivamente. Equação de Freundlich pode ser descrita de forma linear, como mostrado na equação 6.

$$\ln(q_e) = \ln(k_F) + \frac{1}{n} \ln(C_e) \quad (06)$$

Os parâmetros estimados deste modelo foram avaliados por análise de regressão e os resultados são mostrados na tabela 3. Figura 7 mostram que a isoterma de Freundlich obtidos para a adsorção de Cu(II) no adsorvente.

Valores de  $K_F$  e  $n$  valores foram encontrados para 16 e 2,90, respectivamente. O valor numérico de  $n > 1$  representa uma adsorção favorável.

PARÂMETRO	VALOR AJUSTADO
1/n	0,548
$K_F$	0,996
$R^2$	0,995
ERRSQ	0,881
HYBRD	0,114
MPSD	0,003
ARE	0,068
EABS	$1.10^{-4}$

Tabela 3. Valores experimentais ajustados ao modelo de adsorção não linear de Freundlich.

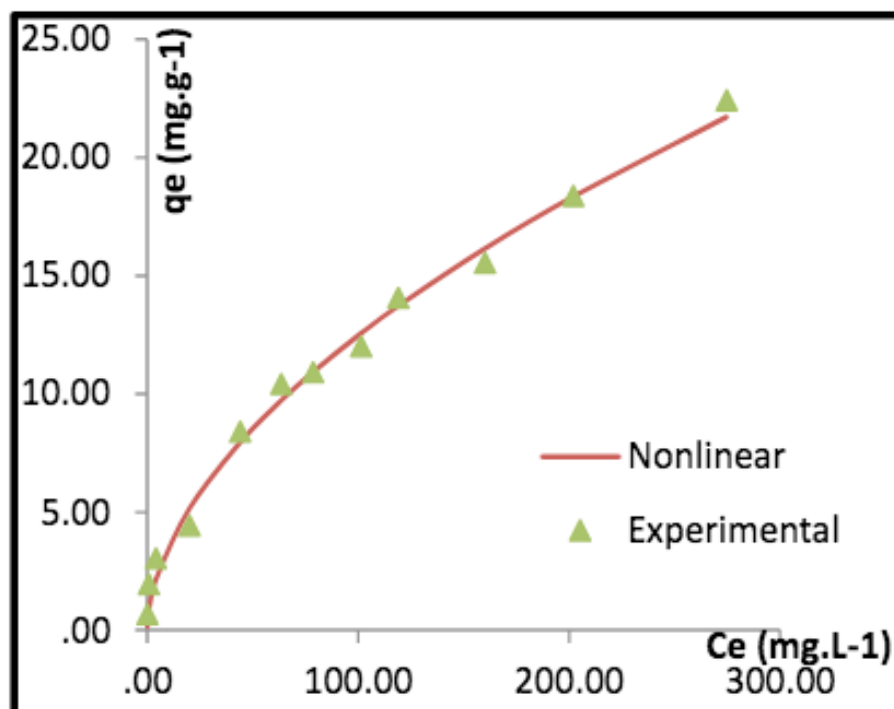


Figura 7. Isoterma de adsorção de Freundlich.

Diferentemente do estudo observado na isoterma de Langmuir, a adequação dos dados experimentais ao modelo de Freundlich mostram excelentes correlação e adequação gráfica, respectivamente, bem como menores valores de erros na regressão não linear.

O valor de  $n$  obtido, 1,82 sugere também que o processo de adsorção é favorável e por ser maior que a unidade indica que há forte atração entre adsorvente e adsorvato.

#### 4 | CONCLUSÃO

O estudo de adsorção mostrou que o lodo obtido a partir do tratamento eletrolítico pode ser empregado como biosorvente alternativo e de baixo custo para ser utilizado na remoção de  $\text{Cu(II)}$ , ocorrendo equilíbrio químico nos primeiros 10 min de contato com o biosorvente e o processo experimental mostrou ainda que os dados se adequam perfeitamente a isoterma de Freundlich.

#### 5 | AGRADECIMENTOS

Ao CNPQ pela bolsa concedida e ao laboratório de microbiologia de alimentos, UFC, pelas análises microbiológicas.

## REFERÊNCIAS

ANEEL. **Energia eólica 6**. Disponível em:

[http://www.aneel.gov.br/aplicacoes/atlas/pdf/06-energia\\_eolica\(3\).pdf](http://www.aneel.gov.br/aplicacoes/atlas/pdf/06-energia_eolica(3).pdf). Acessado em 30 de dezembro de 2015.

CHELLAM, S.; SARI, M. A. Aluminum electrocoagulation as pretreatment during microfiltration of surface water containing NOM: A review of fouling, NOM, DBP, and virus control. **Journal of Hazardous Materials**, v. 304, p. 490–501, 5 March 2016.

CIMDINA, L. B.; BORODAJENKO, N. Research of Calcium Phosphates Using Fourier Transform Infrared Spectroscopy. **Materials Science, Engineering and Technology**, 25 April, 2012.

DAL MAGRO, C. D.; THOME, M. C.; PICCIN, J. S.; COLLA, L. M. Biossorção passiva de cromo (vi) através da microalga *Spirulina platensis*. **Química Nova**, v. 36, n. 8, p.1139-1145, 2013.

FIOL, N.; VILLAESCUSA I. Determination of sorbent point zero charge: usefulness in sorption studies. **Environmental Chemistry Letters**, v. 7, n.1, p.79–84, February 2009.

GADD, G. M. Biosorption: critical review of scientific rationale, environmental importance and significance for pollution treatment. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 84, p. 13–28, 29 July 2008.

MOLLAH, M. Y. A.; SCHENNACH, R.; PARGA, J. R.; COCKE, D. L. Electrocoagulation (EC)—science and applications. **Journal of Hazardous Materials**, v. 84, n.1, p. 29–41, 1 June 2001.

NASCIMENTO, R.F.; LIMA, A. C. A.; VIDAL, C. B. V.; MELO, D. Q.; RAULINO, G. S. C. **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014. 256 p.

SANDBANK, E.; SHELEF, G.; WACHS, A. M. Improved electroflotation for the removal of suspended solids from algal pond effluents. **Water Research**, v. 8, n. 9, p. 587-592, September 1974.

## ADSORÇÃO DE CO<sub>2</sub> EM MATERIAL MEOSPOROSO DO TIPO SBA-16 FUNCIONALIZADO

### **Taisa Cristine de Moura Dantas**

Instituto de Química – Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Av: Senador Salgado Filho, 3000 – Lagoa Nova – CEP: 59078-970 – Natal – RN – Brasil.

### **Eloy Sanz-Pérez**

Departamento de Química e Tecnologia de Energia, ESCET. Universidad Rey Juan Carlos, C/ Tulipán s/n, 28933 Móstoles – Madrid – Espanha.

### **Raul Sanz**

Departamento de Química e Tecnologia de Energia, ESCET. Universidad Rey Juan Carlos, C/ Tulipán s/n, 28933 Móstoles – Madrid – Espanha.

### **Amaya Arencibia**

Departamento de Química e Tecnologia de Energia, ESCET. Universidad Rey Juan Carlos, C/ Tulipán s/n, 28933 Móstoles – Madrid – Espanha.

### **Guillermo Calleja**

Departamento de Química e Tecnologia de Energia, ESCET. Universidad Rey Juan Carlos, C/ Tulipán s/n, 28933 Móstoles – Madrid – Espanha.

### **Ana Paula de Melo Alves Guedes**

Departamento de Química – Universidade Federal da Paraíba. Campus I - Lot. Cidade Universitaria – CEP: 58051-900 – João Pessoa – PB – Brasil.

**RESUMO:** Recentemente uma das principais preocupações na Conferência do Clima (COP21)

foi às mudanças climáticas e a proposta de políticas para amenizar as emissões de gases de efeito estufa, dentre eles podemos citar o CO<sub>2</sub>. Uma dos métodos bastante estudados e utilizados atualmente é a captura de dióxido de carbono empregando materiais à base de silício com aminas funcionalizadas. Foi sintetizado o material mesoporoso do tipo SBA-16 e após isso foi funcionalizado com grupos aminas através dos métodos de impregnação com o polímero polietilenoimina (PEI) e o enxerto com o aminosilano N-[(3-trimetoxissilil)propil] dietilenotriamina (DT-NNN). Os materiais foram caracterizados pelas técnicas de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub>, Análise Elementar, TGA/DTGA sendo confirmada a formação da estrutura do SBA-16 e uma satisfatória funcionalização. Os estudos de adsorção de CO<sub>2</sub> mostram que a amostra que apresentou uma menor quantidade de PEI na estrutura (10 %) obteve uma capacidade de adsorção maior (0,20 mol CO<sub>2</sub>/mol N), já o material funcionalizado através dos dois processos, SBA<sub>g</sub> DT- 30 (PEI), a quantidade de gás adsorvido foi de 0,06 mol CO<sub>2</sub>/mol N, a pressão de 1 bar.

**PALAVRAS-CHAVE:** emissão de gases; CO<sub>2</sub>; captura; material mesoporoso; funcionalização.

**ABSTRACT:** Recently a major concern at the Climate Conference (COP21) was climate change and the proposed policies to mitigate



emissions of greenhouse gases, among which we can mention the  $\text{CO}_2$ . One of the extensively studied and methods currently used is carbon dioxide capture using silicon-based materials with functionalized amines. The mesoporous material of type SBA-16 was synthesized and through functionalized with amine groups by impregnation methods with polyethyleneimine (PEI) polymer and grafting with the aminosilane N - [(3-trimethoxysilyl) propyl] diethylenetriamine (DT-NNN). The materials were characterized by techniques adsorption/desorption of  $\text{N}_2$ , Elemental Analysis, TGA/DTG which confirmed the formation of the structure of SBA-16 and a suitable functionalization.  $\text{CO}_2$  adsorption studies show that the sample with the lowest amount of PEI in the structure (10%) obtained a higher adsorption capacity (0.20 mol  $\text{CO}_2$  / mol N), already the material functionalized through the two processes, SBA<sub>g</sub> DT-30 (PEI), the amount of adsorbed gas was 0.06 mol  $\text{CO}_2$ /mol N, at a pressure of 1 bar.

**KEYWORDS:** gas emission;  $\text{CO}_2$ ; capture; mesoporous materials, functionalization.

## 1 | INTRODUÇÃO

Com o rápido aumento da população mundial e da industrialização dos países, o consumo de energia é explosivamente crescente. Atualmente mais de 85% da demanda global de energia está sendo relacionada à queima de combustíveis fósseis. Estes continuarão a desempenhar um papel importante no futuro previsível, principalmente na geração de energia e no setor industrial. A queima desses combustíveis libera grandes quantidades de  $\text{CO}_2$  para a atmosfera, perturbando assim o equilíbrio de carbono do nosso planeta, e isso têm sido constante ao longo de centenas de milhões de anos (HERZOG e GOLOMB, 2004; METZ et al., 2005; GOEL, 2006, HARRISON, et al., 2010, IEA, 2014).

O  $\text{CO}_2$  é o principal gás de efeito estufa antropogênico (GEE) na atmosfera. Um dos impactos ambientais do acúmulo de  $\text{CO}_2$  na atmosfera é o aquecimento global. Na verdade, é evidente que a tendência de aquecimento linear ao longo dos últimos 50 anos (1956-2005) quase dobrou em comparação com o do período de 1906-2005 (IPCC, 2007). A Captura e armazenamento de  $\text{CO}_2$  (CCS) é uma opção importante para a diminuição das emissões desse gás a partir de plantas movidas a combustíveis fósseis, sendo estes o principal custo do CCS (IEA, 2012). Diversas tecnologias de captura de  $\text{CO}_2$  são empregadas, incluindo a absorção física (YU, HUANG, TU 2012; KANAKUBO et al 2016), a absorção química (YU, HUANG, TU 2012; TAMAJÓN et al, 2016) a adsorção (MONDAL et al, 2012; SANZ-PÉREZ et al, 2017) e processos envolvendo membranas (BRUNETTI et al, 2010; KHALILPOUR et al, 2015).

Dentre as possibilidades para a captura do  $\text{CO}_2$  os processos de adsorção em sólidos são bastante estudados. Uma variedade de adsorventes sólidos tem sido proposta para levar em conta as suas estruturas e composições, mecanismos de adsorção e regeneração. Estes podem ser combinados com uma grande variedade de opções de processamento. Dentre esses adsorventes sólidos incluem-se carvões

ativados, gel de sílica, resinas de permuta iônica, zeólitas, silicatos mesoporosos, alumina ativada, óxidos de metal (DANTAS et al, 2015) e outros materiais porosos de superfície modificadas. Há também fibras de carbono e seus compósitos, bem como estruturas metal-orgânicos foram desenvolvidos para a separação de gases (CHOI, DRESE, JONES 2009; KRUTKA et al, 2013). Porém os materiais com estruturas mais estáveis e que possam ser reutilizados estão dentro do foco dos estudos atuais, principalmente no que diz respeito ao aperfeiçoamento dessas estruturas.

Materiais de silício como as sílicas mesoporosas ordenadas toraram-se candidatos promissores devido à sua elevada área superficial, maior volume de poro, tamanho de poro ajustáveis e boa estabilidade térmica e mecânica. Com relação às sílicas porosas pesquisadas o SBA-16 é considerado uma mesoestrutura muito interessante já que sua estrutura é composta de grandes mesoporos (5-15 nm) tipo gaiola dispostos em uma dimensão cúbico de corpo centrado  $Im\bar{3}m$  e simetria 3D, cada mesoporos são conectados a oito mesoporos vizinhos (ZHAO et al., 1998; SAKAMOTO et al., 2000; GOBIN, 2006; SANTOS et al., 2013).

Trabalhos reportam funcionalizar essas superfícies com grupos que apresentem interação química com as moléculas de  $CO_2$ . A funcionalização é uma alternativa para incorporar grupos aminas nesses materiais, através da interação física entre a matriz inorgânica e os grupos orgânicos. De acordo com o tipo de interações entre as aminas e o suporte sólido, os adsorventes à base de amina podem ser classificados como materiais com aminas enxertadas e/ou impregnadas através de uma forte ligação covalente e interações fracas, respectivamente (SERNA-GUERRERO; BELMABKHOUT; SAYARI, 2010, DA'NA; SAYARI, 2011). Vários estudos têm sido relatados para a síntese de sílicas enxertadas com amina utilizando aminossilanos tais como (3-aminopropil) trietoxissilano (APS), N-[(3-trimetoxissilil) propil] etilenodiamina (2N-APS) e N-[(3 -trimetoxissilil) propil] diethylenetriamine (3N-APS) (YU; HUANG; TAN, 2012, SANZ et al., 2013, SANZ et al., 2015, SANZ-PÉREZ et al., 2018).

Diante disto, o presente trabalho irá aperfeiçoar os materiais sólidos com superfície de silício, como também melhorar suas propriedades, tendo como foco a combinação da estabilidade inorgânica com a funcionalidade orgânica dos grupos aminas, reportando para estes materiais características inorgânica-orgânicas. Estudos mostram que uma maneira de melhorar a eficiência desses materiais é ancorar em sua estrutura moléculas que apresentem grupos amina (-NH) tanto primários como secundários, para que seja possível a interação do  $CO_2$  com a estrutura e assim haja um aumento na adsorção. Aqui o material mesoporoso do tipo SBA-16 irá ser sintetizado e caracterizado, bem como, sua estrutura será submetida a funcionalização utilizando o agente sililante N-[(3-trimetoxissilil) propil] diethylenetriamine (DT) e o polímero Polietilenoimina (PEI), em seguida, os testes de adsorção  $CO_2$  serão realizados e sua capacidade adsortiva avaliada.

## 2 | MATERIAIS E MÉTODOS

### 2.1 Síntese hidrotérmica do mesoporoso SBA-16

A peneira molecular do tipo SBA-16 foi sintetizado partindo do procedimento descrito por Zhao et al. (1998) e Gobin (2006). A síntese do SBA-16 (Figura 1) é realizada dissolvendo o 3 g de F127 ((óxido de etileno)<sub>106</sub> (óxido de propileno)<sub>70</sub> (óxido de etileno)<sub>106</sub>) em 5,95 g de ácido clorídrico e 144 g de água destilada, sendo os mesmos misturados em agitação e após a total dissolução do F127 foi adicionado 9 g de butanol (1:3). Após 1 hora 14,2 g tetraetilortosilicato (TEOS) foi acrescentado, permanecendo por 24 horas em agitação e aquecimento a 308 K (35 °C) por 24 horas. A mistura é envelhecida em autoclave por 48 horas a 100 °C.

Após as 48 horas de aquecimento o material foi resfriado, filtrado e lavado com água destilada e seco a temperatura ambiente. Para a retirada do direcionador o mesmo foi calcinado a 550 °C a uma razão de aquecimento de 1,8 °C min<sup>-1</sup> em ar sintético por 5 horas.

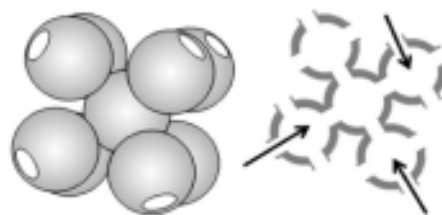


Figura 1. Ilustração dos canais de SBA-16.

Fonte: SANTOS et al., 2013.

### 2.2 Funcionalização do SBA-16 pelo método de enxerto (*grafting*) com DT

O método de funcionalização do SBA-16 foi realizado de acordo com a metodologia empregada por Sanz (2010). Impregnou-se 1 g de SBA-16 utilizando 1,83 g de DT e 250 mL de tolueno, a mistura permaneceu por 24 horas em refluxo. Após esta etapa a solução foi filtrada, lavada e seca a temperatura ambiente. As amostras estão denominadas como SBA<sub>g</sub> DT.

### 2.3 Funcionalização do SBA-16 pelo método de impregnação com PEI

Para a impregnação do PEI foi selecionado uma porcentagem em relação ao peso do SBA-16. Selecionaram-se as porcentagens de PEI 10%, 30% e 50% e adicionou-se em uma quantidade de material pré-calculada. O solvente utilizado para realizar essa mistura foi o metanol em uma proporção de 8:1 metanol/SBA-16. Após isso o sólido foi seco a temperatura ambiente. Os materiais foram descritos como SBA<sub>i</sub> - X, onde X é referente as porcentagens de PEI. Na Tabela 1 se encontram todas as proporções do

material, do polímero PEI e do metanol.

Amostras	Suporte (g)	PEI(g)	MeOH(g)
SBA-16	2,0	-	-
SBA <sub>1</sub> -10 (PEI)	1,8	0,2	14,4
SBA <sub>1</sub> -30 (PEI)	1,4	0,6	11,2
SBA <sub>1</sub> -50 (PEI)	1,0	1,0	8,0

Tabela 1- Proporções mássica dos materiais, do PEI e MeOH

## 2.4 Double funcionalização DT e PEI

Outra técnica de funcionalização utilizada nesse trabalho foi à técnica de dupla funcionalização de acordo com o procedimento realizado por Sanz-Pérez (2013). Esta se baseia na combinação do método *grafitng* com DT e da impregnação com PEI para a obtenção simultânea de uma alta incorporação de nitrogênio e uma alta mobilidade dos grupos amino. O aumento dessa mobilidade possibilitará uma melhora no proceso de captura de CO<sub>2</sub> e na formação de carbamato de amônio (SANZ-PÉREZ, 2013). Na Figura 2 pode-se observar como os grupos amino são dispostos em um sólido após a dupla funcionalização por enxertia e impregnação. Os materiais foram nomeados como: SBA<sub>g</sub> DT-X PEI onde x é relacionada a porcentagem de PEI.



Figura 2- Representação esquemática do processo de enxertia, impregnação e dupla funcionalização.

Fonte: SANZ-PÉREZ, (2013).

## 2.5 Caracterização dos Materiais

Os catalisadores obtidos foram caracterizados pelos métodos: Adsorção e Dessorção de N<sub>2</sub>, Análise Elementar (CHN) e Análise Termogravimétrica (TGA/DTG).

## 2.6 Testes de Adsorção de CO<sub>2</sub>

Foram realizados os testes de adsorção de CO<sub>2</sub> por meio de ensaios de adsorção de gases. A metodologia proposta para esses testes foi realizada num sistema Hiden

Analytical Intelligent Gravimetric Analyser, equipado com o sistema de vácuo ultra-elevado (CALLEJA et al., 2011).

Uma quantidade de material é submetida a uma temperatura de desgaseificação de 110 °C durante 2 horas, para a retirada total de humidade. Após isso, o teste de adsorção de CO<sub>2</sub> é iniciado, onde sob a amostra pré-tratada passa um fluxo de CO<sub>2</sub> sob pressão de 1 bar e temperatura de 45 °C, esse fluxo permanece por aproximadamente 15 horas. A seguir, o adsorvente é submetido novamente a uma desgaseificação, agora para a retirada de CO<sub>2</sub> e através do cálculo da diferença de massa é obtida a quantidade de gás adsorvido.

### 3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1 Adsorção e Dessorção de N<sub>2</sub> e Análise Elementar (CHN)

As isotermas de adsorção e dessorção de N<sub>2</sub> estão representadas na Figura 3(a) e (b).

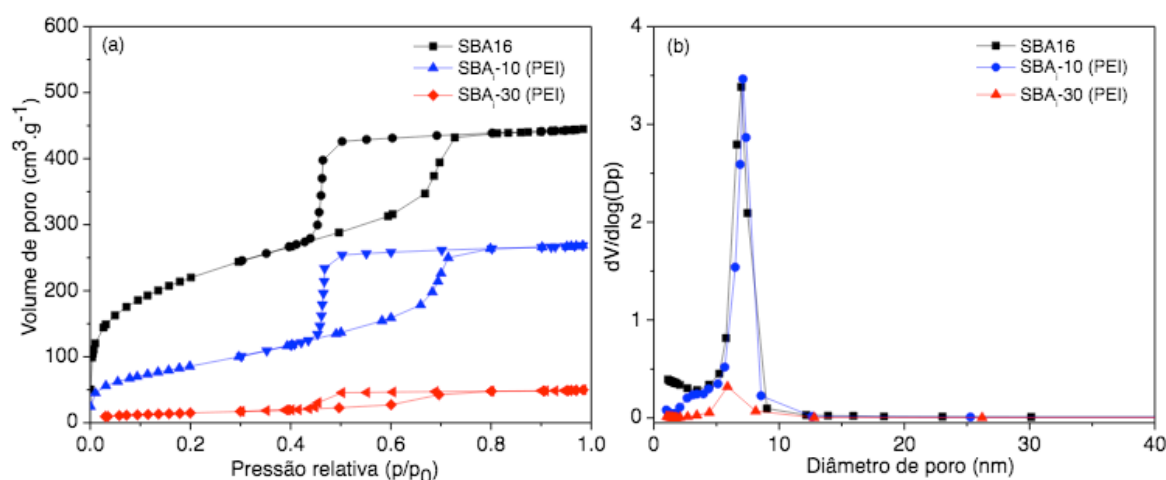


Figura 3- Propriedades texturais dos materiais (a) Área superficial e (b) Diâmetro de poro.

Para o SBA-16 não funcionalizados é observado uma área superficial de 796 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> e isoterma típica de materiais mesoporosos, podendo ser classificadas como isoterma do tipo IV sendo essa isoterma característica de materiais mesoporosos, onde a condensação capilar ocorre em  $P/P_0 \approx 0,4$  (LIN et al., 2008; FELICZAK-GUZIK et al., 2016). A distribuição de poros é mostrada na Figura 3(b). Para o SBA-16 o diâmetro de poro apresentado foi de 7,0 nm, corroborando com os reportados na literatura (ALMEIDA et al., 2012). É observado que os materiais diminuem suas propriedades texturais ao passo que são aumentados o conteúdo de moléculas orgânicas na estrutura.

Esses resultados mostram que na proporção de 10% PEI a isoterma apresenta uma área superficial de 313 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> e diâmetro de poro de 7,1 nm, em relação a área superficial do SBA-16 puro houve uma redução de mais de 50 % na sua área superficial, sendo uma evidência de que nessa primeira porcentagem do polímero os

grupos encontram-se todos na superfície. Para o material impregnado com 30% a área superficial diminui 93% em relação ao material de partida, mostrando um valor de  $54 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  e um diâmetro de poro de 6,0 nm, aqui a área superficial já se encontra praticamente saturada e os grupos começam a ocupar os poros do material. Para a amostra impregnada com 50% PEI e as que foram funcionalizadas pelo método de *grafitng* DT não foram obtidos valores das propriedades texturais, sendo uma evidência que a maior quantidade de moléculas orgânicas preenche quase que totalmente a estrutura do SBA-16.

A Na Tabela 2 é apresentada as propriedades texturais (área de superfície, volume de poros e diâmetro médio dos poros), como também os teores de nitrogênio contidos nas amostras. Sanz e colaboradores (2012) realizaram testes com o material mesoporoso SBA-15 que apresenta também uma isoterma do tipo VI, foi observado que com o aumento das porcentagens de PEI, havia um desvio marcante nas suas propriedades texturais, confirmando a extensão do material com a funcionalização (SANZ et al., 2012).

**Tabela 2.** Propriedades texturais dos materiais funcionalizados com DT e PEI.

Material	$S_{\text{BET}}^a$ ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	$D_p^b$ (nm)	$V_p^c$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	$N^d$ (mmol N/g)
SBA-16	796	7,0	0,69	-
SBA <sub>f</sub> - 10 (PEI)	313	7,1	0,41	2,2
SBA <sub>f</sub> - 30 (PEI)	54	6,0	0,08	6,2
SBA <sub>f</sub> - 50 (PEI)	-	-	-	10
SBA <sub>g</sub> DT	-	-	-	5,0
SBA <sub>g</sub> DT- 30 (PEI)	-	-	-	9,1

- a- Área Superficial;
- b- Diâmetro de Poro;
- c- Volume de Poro;
- d- Proporção de amina por grama da amostra.

### 3.2 Análises Termogravimétricas (TGA/DTGA)

As análises termogravimétricas representadas na Figura 4 (a) e (b) mostram as perdas de massa e a estabilidade térmica dos materiais, já que se deve verificar a temperatura máxima que as amostras poderão ser submetidas durante o processo de adsorção de  $\text{CO}_2$ , para quem não haja perda das aminas.

Na amostra SBA-16 puro são vistos uma perda entre 40 a 108 °C referente à água fisissorvida na amostra e com uma porcentagem de 3% em perda de massa. Como

esperado, a análise termogravimétrica do SBA-16 ao qual foi submetido à calcinação não exibiu nenhuma perda de peso notável com o aumento da temperatura (SHAH et al., 2014). De acordo com estudos encontrados na literatura, as cadeias de amina começam a decompor acima de 250 °C e é removido a partir de três fases (HARLICK e SAYARI, 2007).

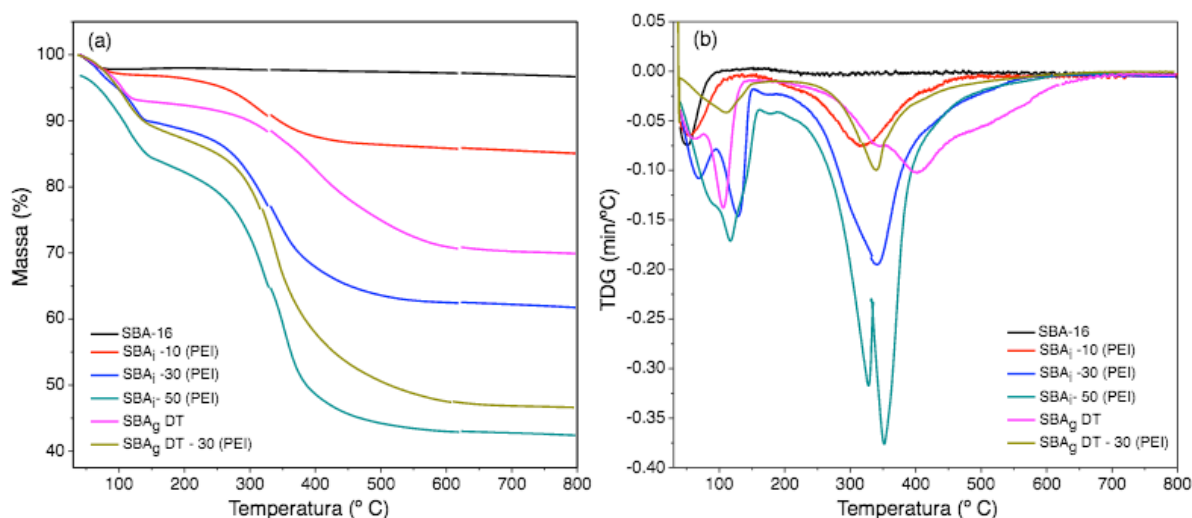


Figura 4. Análise térmica das amostras (a) TGA e (b) DTG.

Para as amostras impregnadas com 10 % de PEI são vistas duas perdas de massa, a primeira entre 40 a 110 °C relacionada à água fisissorvida e estrutural e entre 152 a 482 °C relativo a amins encontradas na superfície e nos poro da estrutura. Com 30% de PEI impregnado no SBA-16 foram observadas três etapas de perda, a primeira em 40 a 94 °C alusivo à água, uma segunda em 100 a 150 °C de perda de água estrutural e amins encontradas funcionalizadas na superfície e uma terceira etapa de perda entre 160–530 °C relacionadas às amins impregnadas dentro dos poros, essas maiores temperaturas de perda se deve ao fato da oclusão destes grupos dentro da estrutura com uma geometria cúbica, dificultando assim a degradação dos grupos orgânicos.

Os materiais contendo 50% de PEI mostraram três perdas consecutivas, uma entre as temperaturas de 40–157 °C relacionada à água fisissorvida e a água ligada na estrutura, como também a alguma quantidade de amins ligadas à superfície, uma segunda entre 160 a 333 °C referente à parte das amins encontradas dentro dos poros e uma última perda desde 333 até 488 °C de perda da outra parte das amins nos poros. As maiores porcentagens de perdas nas amostras de 50 % se deve diretamente a quantidade de PEI impregnada, que foi de 1:1 gramas de PEI: gramas de amostra.

Para as amostras enxertadas com DT é observado três etapas de perda, de 36-150 °C com 7% de perda ligada a água, 5% de amins entre as temperaturas de 251 a 354 °C e 16% de outra parte das amins nas temperaturas de 354 a 690 °C. O material ao qual foi enxertado DT e impregnado 30 % de PEI apresentou duas perdas, em 36- 150 °C com 11% de perda relacionada à água e de 240 a 455 °C alusivo à

perda de 33% de aminas. Um resumo de todas as etapas de perdas e temperatura está descritas na Tabela 3.

Amostras	Ds <sup>a</sup>	T (° C)	Wt <sup>b</sup> (%)	Decomposições
SBA16	1st	40 – 108	3	Água Fisissorvida e estrutural
SBA <sub>i</sub> - 10 (PEI)	1st	40 – 110	3	Água Fisissorvida e estrutural
	2nd	152 – 482	10	Aminas superficial e ocluída nos poros
SBA <sub>i</sub> - 30 (PEI)	1st	40 – 94	3	Água Fisissorvida
	2nd	100 – 150	5	Água estrutural e aminas superficiais
	3nd	160 – 530	26	Aminas ocluídas nos poros
SBA <sub>i</sub> - 50 (PEI)	1st	40 – 157	14	Água Fisissorvida, estrutural e aminas superficiais
	2nd	160 – 333	20	Aminas superficiais e ocluídas nos poros
	3nd	333 – 488	20	Aminas ocluídas nos poros
SBA <sub>g</sub> DT	1st	36 – 150	7	Água Fisissorvida, estrutural e aminas superficiais
	2nd	251 – 354	5	Aminas ocluídas nos poros
	3nd	354 – 690	16	Aminas ocluídas nos poros
SBA <sub>g</sub> DT - 30 (PEI)	1st	36 – 150	11	Água Fisissorvida, estrutural e aminas superficiais
	2nd	240 – 455	33	Aminas ocluídas nos poros

Tabela 3- Porcentagens de perdas de massa para os materiais funcionalizados.

<sup>a</sup>Ds: Etapas de decomposição



### 3.3 Testes de Adsorção de CO<sub>2</sub>

A fim de verificar a capacidade de adsorção de CO<sub>2</sub> dos materiais, em todos os adsorventes foram realizados ensaios de adsorção de CO<sub>2</sub> puro. As amostras foram submetidas a um tratamento prévio para a retirada de toda a umidade, onde essa amostra foi aquecida há uma temperatura de 110 °C durante duas horas para a retirada total de gases e água adsorvida na estrutura. De acordo com a análise termogravimétrica citada anteriormente, essa temperatura utilizada para o pré-tratamento é a ideal para que não haja a degradação do PEI encontrado na estrutura. Após essa etapa, foram realizados os ensaios de adsorção na pressão de 1 bar e temperatura de 45 °C.

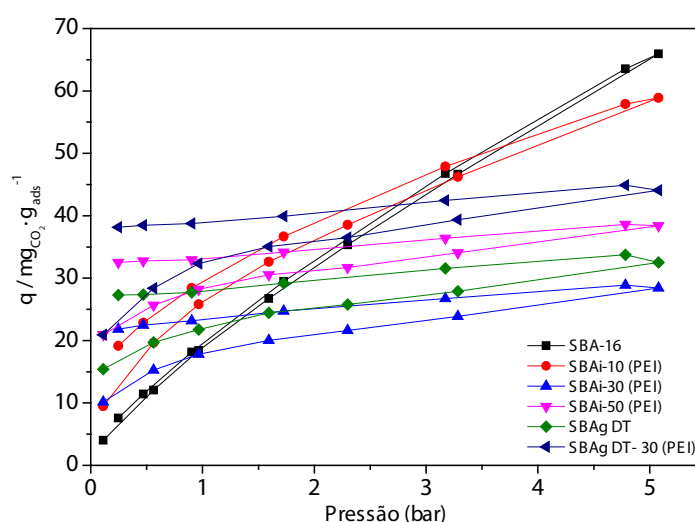


Figura 5. Adsorção de CO<sub>2</sub> para as amostras impregnadas com PEI e enxertadas com DT.

Os adsorventes SBA-16 e SBA<sub>i</sub>-10 (PEI) apresentaram isotermas com características de gases fisissorvidos, pois a quantidade de gás adsorvido é a mesma do dessorvido, e aumentam linearmente com a pressão na mesma temperatura e em volumes constantes, enquanto que para os materiais com maiores teores de PEI (SBA<sub>i</sub>-30 (PEI) e SBA<sub>i</sub>-50 (PEI)) as isotermas exibiram característica de adsorção física e química, onde as quantidade adsorvida e dessorvidas apresentaram um comportamento não linear, sendo determinada pelos equilíbrios químicos.

As melhores quantidades de dióxido de carbono adsorvidos foram referentes às amostras SBA<sub>i</sub>-10 (PEI) (28 mg CO<sub>2</sub>/g ads) e SBA<sub>g</sub> DT-30 (PEI) (32 mg CO<sub>2</sub>/g ads) a 1 bar. A eficácia dos grupos aminas presentes também foi calculada para a amostra SBA<sub>i</sub>-10 (PEI) sendo esta de 0,20 mol CO<sub>2</sub>/mol N, enquanto que para o SBA<sub>g</sub> DT-30 (PEI) o valor apresentado foi 0,06 mol CO<sub>2</sub>/mol N. É visto que os adsorventes com quantidades de PEI menores (10 %) seriam os mais interessantes para uma posterior aplicação em processos de PSA (*Pressure swing adsorption*).

Na literatura é mostrado que com o aumento de nitrogênio na estrutura em

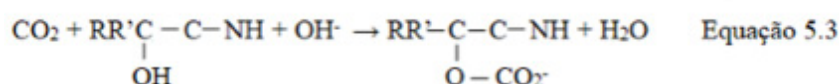
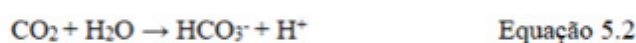
materiais mesoporosos, há um aumento no CO<sub>2</sub> adsorvido, sendo observado que o SBA-16 apresentou resultados distintos. Isso provavelmente se deve a obstrução dos canais conectados encontrados na amostra devido ao elevado conteúdo orgânico que pode limitar a difusão do CO<sub>2</sub>, evitando que o equilíbrio seja alcançado durante o processo de adsorção (SANZ et al., 2013, OLEA et al., 2013). Também é observado que o gás carbônico tem uma interação química forte com essas aminas, já que o referido gás pode ficar ocluído dentro desses canais, formando uma ligação covalente forte. Estudos realizados mostram que existe uma interação forte do CO<sub>2</sub> com a superfície de materiais a base de silício, devido ao seu momento quadrupolar (KING, 1965, SANZ et al., 2012).

A Tabela 4 representa a capacidade de CO<sub>2</sub> a 45 °C na pressão de 1 bar e a eficiência dos materiais funcionalizados.

Amostras	N (% p/p)	q (mg CO <sub>2</sub> /g ads)	qm (mol CO <sub>2</sub> /mol N) (0-0,5)	Capacidade de adsorção (mmol.g <sup>-1</sup> )
SBA-16	-	19	-	0,43
SBA <sub>i</sub> - 10 (PEI)	3,14	26	0,20	0,59
SBA <sub>i</sub> - 30 (PEI)	8,72	18	0,05	0,41
SBA <sub>i</sub> - 50 (PEI)	14,11	28	0,05	0,64
SBA <sub>g</sub> DT	6,92	21	0,07	0,48
SBA <sub>g</sub> DT- 30 (PEI)	12,72	32	0,06	0,72

Tabela 4. Capacidades de adsorção nos materiais funcionalizados com PEI e DT.

O mecanismo proposto pelos pesquisadores Caplow em 1968 e Danckwerts 1980 (Figura 6) onde esquematiza e descreve a reação e interação do CO<sub>2</sub> com aminas primárias e secundárias através da formação de um sal anfótero instável seguida pela desprotonação da base. Outras reações podem ocorrer quando o gás reage com uma solução aquosa alcalina: formação de bicarbonato (Equação 5.1), ácido carbônico (Equação 5.2) e alquilas (Equação 5.3) e estão apresentadas abaixo.



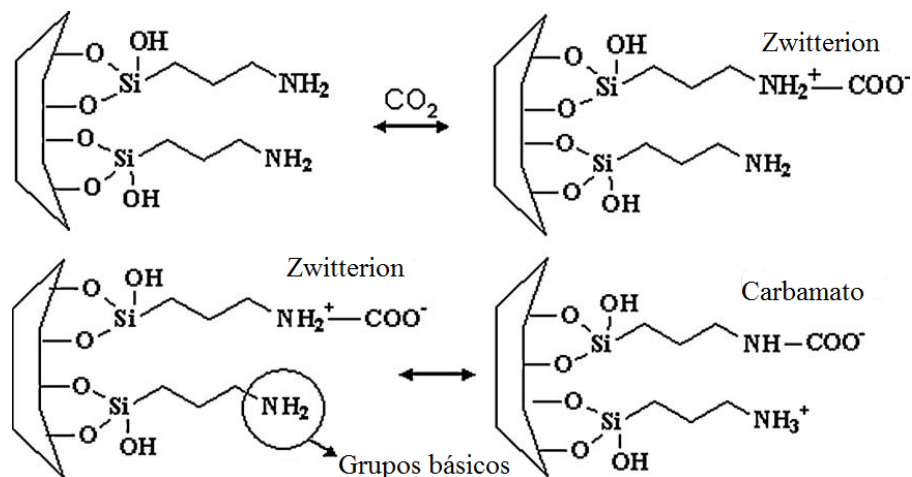


Figura 6 – Representação das reações entre a molécula de CO<sub>2</sub> e aminas primárias ou secundárias imobilizadas na superfície sólida.

Fonte: CAPLOW, 1968; SANZ-PÉREZ, 2013.

Yan e colaboradores (2011) reportaram que materiais de silício mesoporosos em poros com arranjo em 3D como o MCM-48 melhorou a cinética de adsorção de CO<sub>2</sub> ao invés de sua capacidade de adsorção. Eles descobriram que o aumento da capacidade de adsorção do KIT-6 > SBA-16 ≈ SBA-15 > MCM-48 > MCM-41, era em função do diâmetro de poros do suporte. No entanto, neste estudo, não foi encontrada uma correlação entre o tamanho do poro do SBA-16 e sua capacidade de adsorção de CO<sub>2</sub> nas temperaturas de 30, 50 e 75 °C. Por outro lado, a capacidade de adsorção aumentou quando se observou o aumento no volume total de poros dos materiais estudados nas temperaturas citadas anteriormente, isto é, foi observada uma relação linear entre a capacidade de adsorção o CO<sub>2</sub> e o volume total de poros (YAN et al., 2011).

#### 4 | CONCLUSÕES

As caracterizações das amostras antes e após a funcionalização mostrou que a síntese foi satisfatória, bem como, os métodos de funcionalização utilizados nesse trabalho. Por meio das análises de adsorção e dessorção de N<sub>2</sub> foi possível determinar as propriedades texturais do material, sendo observada uma diminuição nos valores corroborando com a análise elementar. Na análise térmica o material mostra perdas referentes à água e as aminas presentes na estrutura. Os testes de adsorção de CO<sub>2</sub> mostraram que as amostras que continha maiores quantidades de carga orgânica, adsorveram quantidades menores de CO<sub>2</sub>, sendo uma das hipóteses a obstrução dos poros pelas cadeias orgânicas. Foi observada que o SBA-16 com 10% de PEI apresentou a maior quantidade de gás adsorvido, SBA<sub>i</sub>-10 (PEI) (0,20 mol CO<sub>2</sub>/mol N) e SBA<sub>g</sub> DT- 30 (PEI) (0,06 mol CO<sub>2</sub>/mol N) a pressão de 1 bar e temperatura de 45 °C. Acima dessas porcentagens de grupos orgânicos as quantidades de gás carbônico

adsorvidas foram menores, mesmo a pressões maiores que 1 bar.

## 5 | AGRADECIMENTOS

Ao Programa de Recursos Humanos (PRH-30) da Petrobras pela bolsa concedida, a Capes pela bolsa concedida no exterior e a Universidad Rey Juan Carlo pela parceria na execução do projeto.

## REFERÊNCIAS

ALMEIDA, R. K. S.; PIRES, C. T. G. V. M. T.; AIROLDI, C. **The influence of secondary structure directing agents on the formation of mesoporous SBA-16 silicas**. Chem. Engin. Journal, v. 203, p. 36–42, 2012.

BRUNETTI, A.; SCURA, F.; BARBIERI, G.; DRIOLI. **Membrane technologies for CO<sub>2</sub> separation**. J. Memb. Sci. v. 359, p. 115–125, 2010.

CALLEJA, G.; SANZ, R.; ARENCIBIA, A.; SANZ-PÉREZ, E. S. **Influence of Drying Conditions on Amine-Functionalized SBA-15 as Adsorbent of CO<sub>2</sub>**. Top Catal, v. 54, p. 135–145, 2011.

CHOI, S.; DRESE, J. H.; JONES, C. W. **Adsorbent Materials for Carbon Dioxide Capture from Large Anthropogenic Point Sources**. ChemSusChem, v. 2, p. 796–854, 2009.

DA'NA, E.; SAYARI, A. **Adsorption of copper on amine-functionalized SBA-15 prepared by co-condensation: Equilibrium properties**. Chem. Engin. Journal, v. 166, n. 1, p. 445–453, 2011.

DANCKWERTS, P. V. **The reaction of CO<sub>2</sub> with ethanolamines**. Chemical Engineering Science, n. 1, p. 443–446, 1979.

DANTAS, T.C.M.; FERNADES JUNIOR, V.J.; DOS SANTOS, A.P.B.; BEZERRA, F.A.; ARAUJO, A.S.; GUEDES, A. P. M. A. **CO<sub>2</sub> Adsorption on Modified Mg–Al-Layered Double Hydroxides**. Adsorption Science & Technology, v. 33, n. 2, p. 165–173, 2015.

FELICZAK-GUZIŁ, A.; JADACH, B.; PIOTROWSKA, H.; MURIAS, M.; LULEK, J.; NOWAK, I. **Synthesis and characterization of SBA-16 type mesoporous materials containing amine groups**. Microp. Mesop. Materials, v. 220, p. 231–238, 2016.

GOBIN, O. C. **SBA-16 Materials Synthesis, Diffusion and Sorption Properties**. Tese de Doutorado. Laval University, 2006.

GOEL, M. **Workshop on carbon capture and storage**. Department of Science and Technology, New Delhi, India, 2006.

HARLICK, P. J. E.; SAYARI, A. **Applications of pore-expanded mesoporous silica. 5. triamine grafted material with exceptional CO<sub>2</sub> dynamic and equilibrium adsorption performance**. Ind. Eng. Chem. Res, v. 46, p. 446-458, 2007.

HERZOG, H.; GOLOMB, D. **Carbon Capture and Storage from Fossil Fuel Use**. (2004).

INTERNATIONAL ENERGY AGENCY (IEA). **CO<sub>2</sub> Emissions from fuel Combustion**. 2012.

INTERNATIONAL ENERGY AGENCY (IEA). **Annual Energy Outlook 2014 with projections to 2040**. U.S. Department of Energy, Washington, 2014.

INTERGOVERNMENTAL PANEL ON CLIMATE CHANGE - (IPCC). In: Rajendra K. Pachauri; Andy Reisinger. **Cambio climático 2007**. p.104. Ginebra: Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC), 2007.

KANAKUBO, M.; MAKINO T.; TANIGUCHI T.; NOKAMI T.; ITOH T. **CO<sub>2</sub> Solubility in Ether Functionalized Ionic Liquids on Mole Fraction and Molarity Scales**. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, v. 4, p. 525–535, 2016.

KING, A. D. **Quadrupole Moment of Carbon Dioxide from Second-Virial-Coefficient Data**. The Journal of Chemical Physics, v. 42, n. 7, p. 2610, 1965.

KHALILPOUR, R.; MUMFORD, K.; ZHAI, H.; ABBAS, A.; STEVENS, G.; RUBIN, E. S. **Membrane-based carbon capture from flue gas: A review**. Journal of Cleaner Production, v. 103, p. 286–300, 2015.

KRUTKA, H.; SJOSTROM, S.; STARNES, T.; DILLON, M.; SILVERMAN, R. **Post-Combustion CO<sub>2</sub> Capture Using Solid Sorbents: 1 MWe Pilot Evaluation**. Energy Procedia, v. 37, p. 73–88, 2013.

LIN, C-L.; PANG, Y-S.; CHAO, M-C.; CHEN, B-C.; LIN, H-P.; TANG, C-Y.; LIN, C-Y. **Application of mesoporous catalysts over palm-oil biodiesel for adjusting fuel properties**. J. Phys. Chem. Solids, v. 69, p. 415–419, 2008.

METZ, B.; DAVIDSON, O.; CONINCK, H.; LOOS, M.; MEYER, L. **Intergovernmental Panel on Climate Change**. Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage. Cambridge, 2005. <http://www.ipcc.ch/>.

MONDAL, M. K.; BALSORA, H. K.; VARSHNEY, P. **Progress and trends in CO<sub>2</sub> capture/separation technologies: A review**. Energy, v. 46, n. 1, p. 431–441, 2012.

OLEA, A.; ARENCIBIA, A.; SANZ, R.; CALLEJA, G. **Amino-functionalized pore-expanded SBA-15 for CO<sub>2</sub> adsorption**. Adsorption, v. 19, p. 589–600, 2013.

SAKAMOTO, Y.; KANEDA, M.; TERASAKI, O.; ZHAO, D.Y.; KIM, J.M.; STUCKY, G.; SHIM, H.J.; RYOO, R. **Direct imaging of the pores and cages of three-dimensional mesoporous materials**. Nature, v. 408, n. 6811, p. 449–453, 2000.

SANTOS, S. M. L.; NOGUEIRA, K. A. B.; GAMA, M. S.; LIMA, J. D. F.; SILVA JUNIOR I. J.; AZEVEDO, D. C. S. **Synthesis and characterization of ordered mesoporous silica (SBA-15 and SBA-16) for adsorption of biomolecules**. Microp. Mesop. Materials, v. 180, p. 284–292, 2013.

SANZ, R.; CALLEJA, G.; ARENCIBIA, A.; E.S. SANZ-PÉREZ. **CO<sub>2</sub> adsorption on branched polyethyleneimine-impregnated mesoporous silica SBA-15**. Appl. Surf. Science, v. 256, p. 5323–5328, 2010.

SANZ-PÉREZ, E.S. 405f. 2013. **Captura de CO<sub>2</sub> mediante adsorventes silíceos mesoestructurados funcionalizados com grupos amino**. Tese (Doutorado em engenharia química) - Departamento de tecnologia química e ambiental, Universidad Rey Juan Carlos, Móstoles, Espanha, 2013.

SANZ, R.; CALLEJA, G.; ARENCIBIA, A.; SANZ-PÉREZ, E. S. **Amino functionalized mesostructured SBA-15 silica for CO<sub>2</sub> capture: Exploring the relation between the adsorption capacity and the distribution of amino groups by TEM**. Microp. Mesop. Materials, v. 158, p. 309–317, 2012.

SANZ, R.; CALLEJA, G.; ARENCIBIA, A.; E.S. SANZ-PÉREZ. **CO<sub>2</sub> Uptake and Adsorption Kinetics**

- of Pore-Expanded SBA-15 Double-Functionalized with Amino Groups.** Energy Fuels, v. 27, p. 7637–7644, 2013.
- SANZ, R.; CALLEJA, G.; ARENCIBIA, A.; E.S. SANZ-PÉREZ. **CO<sub>2</sub> capture with pore-expanded MCM-41 silica modified with amino groups by double functionalization.** Microp. Mesop. Materials, v. 209, p. 165–171, 2015.
- SANZ-PÉREZ, E. S.; DANTAS, T. C. M.; ARENCIBIA, A.; CALLEJA, G.; GUEDES, A. P. M. A.; ARAUJO, A. S.; SANZ, R. **Reuse and recycling of amine-functionalized silica materials for CO<sub>2</sub> adsorption.** Chem. Engin. Journal, v. 308, p. 1021–1033, 2017.
- SANZ-PÉREZ, E. S.; ARENCIBIA, A.; CALLEJA, G.; SANZ, R. **Tuning the textural properties of HMS mesoporous silica. Functionalization towards CO<sub>2</sub> adsorption,** Microp. Mesop. Materials, v. 260, p. 235–244, 2018.
- SERNA-GUERRERO, R.; BELMABKHOUT, Y.; SAYARI, A. **Triamine-grafted pore-expanded mesoporous silica for CO<sub>2</sub> capture: Effect of moisture and adsorbent regeneration strategies.** Adsorption, v. 16, n. 6, p. 567–575, 2010.
- SHAH, A. T.; AHMAD, S.; KASHIF, M.; KHAN, M. F.; SHAHZAD, K.; TABASSUM, S.; MUJAHID, A. **In situ synthesis of Copper Nanoparticles on SBA-16 Silica Spheres.** Arabian Journal of Chemistry, v. 9, p. 2–6, 2014.
- TAMAJÓN F.J.; ÁLVAREZ E.; CERDEIRA F.; GÓMEZ-DÍAZ D. **CO<sub>2</sub> absorption into N-methyldiethanolamine aqueous-organic solvents.** Chem. Engin. Journal, v. 283, p. 1069–1080, 2016.
- YAN, X.; ZHANG, L.; ZHANG, Y.; YANG, G.; YAN, Z. **Amine-Modified SBA-15 : Effect of Pore Structure on the Performance for CO<sub>2</sub> Capture.** Ind. Eng. Chem. Res., v. 50, p. 3220–3226, 2011.
- YU, C.-H., HUANG, C.-H. & TAN, C.-S. **A Review of CO<sub>2</sub> Capture by Absorption and Adsorption.** Aerosol Air Qual. Res. v. 12, p. 745–769, 2012.
- ZHAO, D.; FENG, J.; HOU, Q.; MELOSH, N.; FREDRICKSON, G. H.; CHMELKA, B. F. **Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores.** Science, v. 279, p. 548–552, 1998.

## CINÉTICA DE ADSORÇÃO DE FURFURAL PELO ADSORVENTE ARGILA BENTONITA

**Riann Queiroz Nóbrega**

Universidade Federal da Paraíba  
João Pessoa- Paraíba

**Ana Cláudia Rodrigues De Barros**

Universidade Federal da Paraíba  
João Pessoa- Paraíba

**Lorena Lucena De Medeiros**

Universidade Federal da Paraíba  
João Pessoa- Paraíba

**Flávio Luiz Honorato Da Silva**

Universidade Federal da Paraíba  
João Pessoa- Paraíba

**Joelma Morais Ferreira**

Universidade Federal da Paraíba  
João Pessoa- Paraíba

**RESUMO:** A busca por energia limpa, a fim de diminuir os níveis de impactos ambientais no meio ambiente, volta-se a atenção para a adoção de novas tecnologias, utilizando matérias-primas de baixo custo. O objetivo deste trabalho foi avaliar a adsorção do inibidor furfural no licor hidrolisado, através da argila bentonita, a fim de viabilizar a produção de bioetanol a partir de biomassa lignocelulósica. Os ensaios ocorreram em batelada e para simular o processo foram usadas soluções sintéticas do furfural. A adsorção de furfural pela argila não apresentou resultados satisfatórios, visto que se obteve apenas 30,83% de furfural

adsorvido. O equilíbrio cinético foi atingido com tempo de contato de 5 horas. A adsorção feita no licor pré-hidrolisado apresentou um percentual de 38,6% de adsorção do furfural. Os resultados mostraram que a argila bentonita não é um adsorvente viável para a remoção de furfural no sistema estudado.

**PALAVRAS-CHAVE:** bioetanol; Inibidor; cinética de adsorção.

**ABSTRACT:** The search for clean energy, an end to decrease the levels of pollution of the planet and the toxic gases emitted in the atmosphere, turns to attention for a adoption of new technologies, using low cost raw materials. The objective of this work was to evaluate the adsorption of the furfural inhibitor through bentonite clay, with the objective of making possible the production of bioethanol from lignocellulosic biomass. The tests were carried out in batch and synthetic solutions of furfural were used to simulate the process. The adsorption of furfural by the clay did not present satisfactory results, since only  $30.83 \pm 3.32\%$  of furfural adsorbed were obtained. The kinetic equilibrium was reached with a contact time of 5 hours. The adsorption in pre-hydrolysed liquor presented a percentage of 48.6% of furfural adsorption. The results showed that the bentonite clay is not a viable adsorbent for the removal of furfural.

**KEYWORDS:** bioethanol; inhibitor; adsorption kinetics

## 1 | INTRODUÇÃO

Cada vez mais, têm-se buscado produzir fontes de energias mais limpas a fim de reduzir a poluição do planeta e o nível de gases emitidos na atmosfera que são prejudiciais aos seres vivos. Em consequência referente às atividades industriais, fica evidente que as necessidades energéticas são baseadas nos combustíveis fósseis, tais como o carvão mineral, gás natural e, principalmente, o petróleo. Porém, as reservas desses combustíveis são finitas e sua extração pode ser perigosa, podendo ocasionar graves acidentes ambientais. Por isso, a procura por fontes alternativas está em crescimento para suprir os diversos problemas ambientais e obter fontes de baixo custo.

As fontes renováveis ganham cada vez mais espaço em debates e investimentos. Além das usinas de energia solar e eólica, estudos apontam que a biomassa tem enorme potencial entre as matrizes nacionais. Segundo a ANEEL (2008), a biomassa lignocelulósica apresenta um grande potencial energético, devido a sua disponibilidade e baixo custo. Em virtude disso, volta-se a atenção para a adoção de novas tecnologias e da expansão global da produção de bioetanol.

Resíduos lignocelulósicos, tais como bagaço de cana-de-açúcar, bagaço de frutas (resíduos agroindústrias de produção de sucos), palha de arroz, casca de aveia e resíduos florestais representam fontes abundantes e não dispendiosas de carboidratos (celulose e hemicelulose), com potencial de aplicação em processos de conversão química ou microbiana em produtos de interesse comercial.

A estrutura vegetal da biomassa lignocelulósica é composta por: 40-50% de celulose, 20-40% de hemicelulose e 10-25% de lignina, além de pequenas quantidades de minerais (cinzas) e extrativos (MEDEIROS, 2015). Estes materiais podem ser utilizados como substratos para processos fermentativos, pois mais de 70% da matéria seca é constituída de carboidratos (CARDONA & SANCHEZ, 2007).

Para que ocorra a fermentação, necessita-se que um pré-tratamento seja feito, previamente, para alterar a estrutura da biomassa e facilitar o processo, como é mostrado na Figura 1.

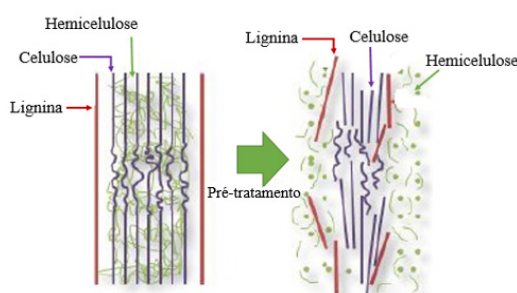




Figura 1. Representação do complexo lignocelulósico antes e depois do pré-tratamento (MEDEIROS, 2015).

Durante este pré-tratamento, ácidos diluídos, tais como, sulfúrico, nítrico, acético e clorídrico, são empregados como catalisadores, e tem sido citado como o melhor tipo de pré-tratamento para resíduos agroindustriais (LIMA et al., 2014). De acordo com LIU *et al.* (2009), durante a hidrólise ácida são liberados produtos indesejáveis ao processo fermentativo como, por exemplo, furfural, oriundo da degradação de pentoses e 5-hidroximetilfurfural (5-HMF) proveniente da desidratação de hexoses. Em suma, a maioria das leveduras são suscetíveis aos compostos oriundos da hidrólise ácida, causando um baixo rendimento e produtividade em etanol e xilitol, sendo necessário um tratamento de destoxificação antes da fermentação para melhorar o desempenho.

Logo, torna-se necessário o estudo da retirada desses inibidores com o intuito de otimizar a fermentação de licores hidrolisados, para a produção de etanol. Foram observados por Lima et al. (2014) que a presença de concentrações acima 3 g/L de ácido acético, 1,5 g/L de HMF e 1 g/L de furfural, tem efeito tóxicos, sendo o suficiente para inibir a ação dos microrganismos no processo de fermentação e sendo o furfural o mais significativo na inibição da levedura na fermentação de licores gerados na hidrólise ácida de materiais lignocelulósicos.

A argila bentonita é utilizada como adsorvente em processos de clareamento na indústria têxtil, e também muito utilizada nos processos de remediação de solos. O interesse no uso da argila é justificado pelo seu baixo custo e por sua utilização não agredir o meio ambiente. Além disso, a argila é amplamente explorada e suas reservas são encontradas principalmente no território nacional. Cerca de 62% das reservas nacionais de bentonita, estão localizadas no estado da Paraíba, enquanto que o estado de São Paulo possui cerca de 28%, restando 10% distribuídas em outros estados brasileiros. (ANDRADE, 2003).

Sendo assim, a presente pesquisa teve como objetivo estudar a viabilização do processo de adsorção do furfural, utilizando como adsorvente a argila bentonita, a fim de contribuir com o aumento do rendimento e redução dos custos da produção de bioetanol.

## 2 | MATERIAIS E MÉTODOS

Foram utilizados neste estudo, soluções sintéticas de furfural com 0,1% de concentração e pH=4,3 em álcool etílico 50%, para simular uma condição do licor pré-hidrolisado do bagaço do pedúnculo de caju (*Anacardium Occidentale L.*) através dos hidrolisado ácidos para serem utilizados nas produções de etanol e de xilitol.

## 2.1 Preparo das Soluções Sintéticas

A solução utilizada foi preparada utilizando como base a metodologia do Instituto Adolfo Lutz (2008). Diluiu-se 1 g de furfural (0,87 mL) a 100 mL de álcool etílico puro, e desta, a solução sintética foi preparada utilizando 1 mL da solução anterior para cada 1000 mL de álcool etílico 50%. (0,01 mg/mL).

## 2.2 Determinação da concentração de furfural

As concentrações de furfural nos ensaios de adsorção foram determinadas pela metodologia do Instituto Adolfo Lutz (2008), utilizando análise por espectrofotometria, partindo de uma curva padrão para o cálculo das concentrações a partir das absorbâncias de furfural medidas. O comprimento de onda utilizado para a análise do furfural foi de 520 nm. As amostras analisadas eram previamente preparadas com a adição de ácido acético glacial e anilina pura neón, agitadas e colocadas em banho à 15 °C por 15 minutos.

## 2.3 Ensaios de Adsorção

A argila bentonita foi o adsorvente utilizado nos ensaios de adsorção. Os estudos do processo de adsorção do inibidor furfural foram realizados em batelada, sob condições de temperatura controlada a 30 °C, conduzidos em frascos Erlenmeyers de 500 mL contendo 200 mL da solução mãe preparada a 0,1% de concentração e pH de 4,3.

### 2.3.1 Efeito da Variação da Massa de Adsorvente

Com o objetivo de se analisar a capacidade de adsorção do adsorvente em função de diferentes massas para uma concentração fixa do inibidor, foram realizados ensaios em que se fez variar a massa de argila de 0,5 g a 5,0 g. As amostras foram colocadas em erlenmeyers, sob 30 °C sem agitação, retirando alíquotas de 6 mL em tubos Falcon a cada 5 minutos, até completar o tempo de 30 minutos do processo. A cada alíquota retirada, as amostras eram centrifugadas por 5 minutos à 3600 rpm, onde foram retirados os sobrenadantes e centrifugadas mais uma vez sob as mesmas condições, para que o sólido (adsorvente + inibidor adsorvido) fossem separados da parte líquida. O sobrenadante obtido da centrifugação era levado para ser analisado no espectrofotômetro, a fim de se detectar a concentração final de furfural na solução.

O percentagem de adsorção (remoção) de furfural foi calculado de acordo com a Equação 1:

$$\eta = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

Onde  $\eta$  corresponde ao percentual de adsorção do furfural (%),  $C_0$  é a concentração inicial do furfural na solução ( $\text{mg mL}^{-1}$ ),  $C_e$  é a concentração final do

furfural na solução ( $\text{mg mL}^{-1}$ ) e  $m$  é a quantidade de adsorvente (argila) usada (g).

### **2.3.2 Efeito da Variação do Tempo de Contato – Estudo cinético**

Os parâmetros cinéticos permitem avaliar a natureza das etapas determinantes da velocidade. Calcular e entender os parâmetros cinéticos são importantes em processos de adsorção, pois permite calcular a velocidade de adsorção, além de descrever o tempo necessário para remover os contaminantes, além da quantidade adsorvida do adsorbato e do tempo de residência do mesmo na superfície do sólido.

Para o estudo da cinética de adsorção, fez-se variar o tempo de contato entre a solução mãe de furfural e a argila, conduzidos estaticamente sob temperatura controlada a 30 °C.

Variou-se o tempo num intervalo de 0 a 300 minutos, retirando amostras a cada 60 minutos. Assim, sob as mesmas condições da primeira etapa, o ensaio foi realizado em triplicata, alíquotas de 6 mL foram retiradas em tubos Falcon nos intervalos pré-definidos e centrifugadas a 3600 rpm. Em seguida analisadas no espectrofotômetro para determinação final da concentração do furfural.

## **2.4 Adsorção do inibidor furfural no licor pré- hidrolisado (validação do estudo em solução sintética)**

Pelos ensaios de adsorção, foi utilizada a massa que obteve maior percentual de adsorção dos adsorventes remoção do furfural no licor pré-hidrolisado. Com isso, a massa dos adsorvente foi pesada e colocada em erlenmeyer de 500 mL contendo 200 mL do licor negro. Em seguida, o erlenmeyer foram colocadas em um shaker rotativo a 30 °C com 200 rpm, utilizando um tempo de adsorção de 5 horas. Por fim, a amostra foi centrifugada por 10 minutos a 3600 rpm e colocada em tubos Falcon de 15 mL para futuras análises por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC).

## **3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO**

### **3.1 Efeito da variação da massa de adsorvente**

A Figura 2 apresenta os resultados obtidos da variação da quantidade de massa do adsorvente (argila bentonita) no processo de adsorção do furfural, onde pode-se avaliar em qual massa se obtém o maior percentual adsortivo de furfural por cada quantidade de massa de adsorvente para a solução 0,1% de furfural.

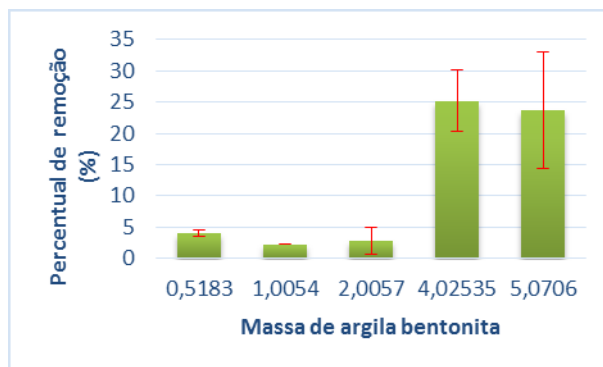


Figura 2- Percentual de remoção de furfural em relação à variação de massa do adsorvente

Observa-se, pela Figura 2, que o percentual de remoção do furfural é maior para maiores massas do adsorvente, obtendo-se a percentagem máxima de remoção aproximadamente de  $25 \pm 4,9\%$  ao utilizar 4,0 g de argila.

Não foi estudado massas acima de 5 g em função da pouca variação entre 4 e 5 g e já observar que a argila estudada como adsorvente não apresenta percentual de adsorção acima de 35%, sendo muito baixo.

### 3.2 Cinética de Adsorção

Foi utilizada uma massa fixa de 4,0 g de argila, selecionada a partir do teste anterior, para que fosse realizado o estudo da cinética de adsorção, analisando amostras retiradas da solução em intervalos de tempo de 30 minutos, durante 5 horas. Os dados experimentais da cinética de adsorção do furfural pela argila bentonita são apresentados na Figura 3.

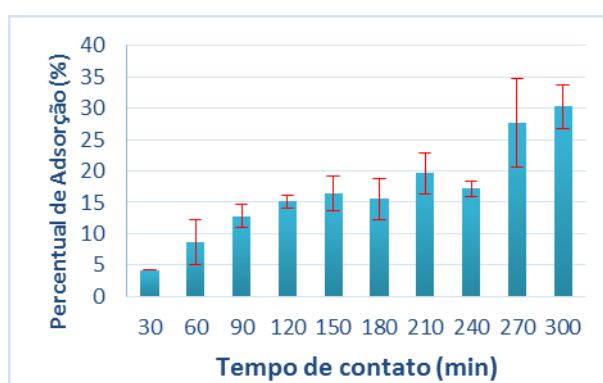


Figura 3 – Cinética de adsorção do furfural pelo argila bentonita

Os resultados da Figura 3 mostram uma baixa remoção de furfural utilizando a argila bentonita como adsorvente, atingindo o máximo de adsorção de apenas  $30,83 \pm 3,32\%$ . Os resultados mostram que, praticamente, foi atingido o equilíbrio cinético, onde verifica-se que, entre os tempos de 270 e 300 minutos, não há variação estatística.

### 3.3 Adsorção do inibidor furfural no licor pré- hidrolisado (validação do estudo em solução sintética)

Após os testes de adsorção na solução sintética, finalmente foi realizado o experimento em uma amostra de licor pré-hidrolisado do bagaço do pedúnculo de caju, previamente caracterizado, afim de se obter respostas sobre a atuação da argila bentonita sobre o furfural presente no licor.

Para este experimento, foi utilizada uma massa de 4,0 g de argila bentonita em 500 mL do licor pré-hidrolisado.

As análises foram feitas em cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC), e os resultados obtidos mostraram que a argila bentonita adsorveu aproximadamente  $38,6 \pm 5,0$  % do furfural presente no licor in natura. Este foi um valor relativamente superior, quando comparado com os percentuais de outros componentes adsorvidos da solução, como a glicose e a xilose.

## 4 | CONCLUSÃO

A variação das quantidades de massa do adsorvente utilizada, obteve-se uma taxa baixa de remoção do furfural pelo adsorvente utilizado de aproximadamente  $25 \pm 4,9$ %.

O equilíbrio cinético foi atingido no intervalo de 300 minutos (5 horas), atingindo uma remoção de  $30,83 \pm 3,32$ %.

Utilizando o licor pré-hidrolisado resultou em uma adsorção de  $38,6 \pm 5,0$ % de furfural.

Os resultados apresentados não permitem concluir que o uso da argila bentonita seja tecnicamente viável para adsorção do inibidor furfural, nas condições investigadas, já que os valores dos percentuais de adsorção foram baixos para o processo de adsorção.

## REFERÊNCIAS

ANDRADE, D. L. A. C. S - **Desenvolvimento de nanocompósitos polipropileno/bentonita através da técnica de intercalação por fusão**. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Campina Grande, Brasil 2003.

BRASIL. **Métodos físico-químicos para análise de alimentos** /coordenadores Odair Zenebon, Neus Sadocco Pascuet e Paulo Tiglea, São Paulo, SP: INSTITUTO ADOLFO LUTZ, 2008.

CARDONA, C.A., SANCHEZ, O.J. **Fuel ethanol production: Process design trends and integratuin opportunities**. Bioresourve Technology. V.98, p. 2415-2457, 2007.

LIMA, F. C. S.; SILVA, F. L. H.; GOMES, J. P.; MUNIZ, M. B.; SANTIAGO, A. M.; SILVA, C. G. **Biotechnological production of xylitol: evaluation of detoxification process with residual lignin using response surface methodology**. Chemical Engineering Transactions, v. 38, p. 415-420, 2014.

LIU, Z. L.; MA, M.; SONG, M. **Evolutionarily engineered ethanologenic yeast detoxifies lignocellulosic biomass conversion inhibitors by reprogrammed pathways.** Mol Genet Genomics [S.l.], v. 282, n. 3, p. 233-44, 2009.

MEDEIROS, L.L. **Ampliação de escala experimental da produção biotecnológica de xilitol a partir do hidrolisado do pedúnculo do caju.** Dissertação de mestrado – Universidade Federal da Paraíba, 2015.

## AVALIAÇÃO DA CAPACIDADE ADSORTIVA DE ARGILA ORGANOFÍLICA ATRAVÉS DE PLANEJAMENTO FATORIAL

### **Paulo Henrique Almeida da Hora**

Universidade Estadual de Alagoas, Campus III  
Rodovia AL-115, S/N, Graciliano Ramos – - Palmeira  
dos Índios-AL, Brasil.

Email: paulohenrique@uneal.edu.br

Universidade Federal da Paraíba, Campus I  
Via Expressa Padre Zé, S/N, Castelo Branco – João  
Pessoa-PB, Brasil

Email: lizandra@hotmail.com

### **Lizandra Fernanda Araújo Campos**

Instituto Federal da Paraíba, Campus João Pessoa  
Av. Primeiro de Maio, 720, Jaguaribe – - João  
Pessoa-PB, Brasil

Email: reynaldo.ifpb@hotmail.com

### **Antonio Cícero de Sousa**

Instituto Federal da Paraíba, Campus João Pessoa  
Av. Primeiro de Maio, 720, Jaguaribe – - João  
Pessoa-PB, Brasil

Email: reynaldo.ifpb@hotmail.com

### **Gesivaldo Jesus Alves de Figueiredo**

Universidade Federal da Paraíba, Campus I  
Via Expressa Padre Zé, S/N, Castelo Branco – João  
Pessoa-PB, Brasil

Email: lizandra@hotmail.com

**RESUMO:** As argilas organofilizadas apresentam inúmeras aplicações, bem como uma infinidade de possibilidades de obtenção de novos materiais visto que, mesmo se empregando uma mesma argila, o fato de

ser possível introduzir diferentes tipos de organofilizantes, em várias proporções, culmina na obtenção de uma gama de novas matrizes adsorptivas. Nesse estudo uma argila vermiculita foi organofilizada com diferentes quantidades de espécie orgânica, onde foram empreendidos ensaios de eficiência de adsorção de íons Cu(II) em batelada, considerando características do material como: quantidade de organofilizante, massa e granulometria da argila. Os resultados mostraram que a variável granulometria se mostrou insignificante, as demais apresentaram significância no que diz respeito a otimização da eficiência do processo se consideradas as variações empregadas nas respectivas características do material.

**PALAVRAS-CHAVE:** argila organofilizada; remoção de cobre(II); planejamento fatorial

## 1 | INTRODUÇÃO

A definição mais sucinta de argila organofílica diz que são materiais cujas camadas estruturais apresentam entre si, intercalada, moléculas orgânicas (PAIVA et al., 2008a). A adição de tais intercalantes orgânicos proporciona aos argilominerais uma gama de combinações e, portanto, a criação de novos materiais com propriedades singulares de interesse industrial-tecnológico. Tal modificação

superficial de argilas tem recebido extrema atenção nas ciências dos materiais, em especial devido a essa possibilidade de criação de novos materiais, visto a vasta quantidade de moléculas orgânicas para tal processo. A atenção mais notória é (sem dúvida) setor de desenvolvimento de compósitos poliméricos, adsorventes de poluentes orgânicos (tanto em emulsões, água ou ar), controle reológico, tintas e cosméticos. (SANTOS, 1989; BEALL E GOSS, 2004; XI et al., 2004; ARAÚJO, et al., 2005)

Embora o uso de argilas, inclusive como adsorventes, date de 7000 a. C., os estudos considerando a interação entre argilominerais e compostos orgânicos são reportados como iniciados no início do século XX, época em que a técnica de difração de raios x foi introduzida (especificamente em 1913), quando pesquisas de intercalação de moléculas orgânicas no espaço interlamelar de argilas passaram a se desenvolver na década de 1920 (MERINSKA et al., 2002). Contudo, a primeira publicação relevante quanto às argilas organofílicas foi realizada por Smith (1934), tratando-se interações existentes entre a bentonita e a nicotina (3-[(2S)-1-metilpirolidina-2-il] piridina). Desde então, uma quantidade significativa de pesquisas têm sido desenvolvidas nessa área, incluindo diferentes técnicas de obtenção, modificações e novos compostos organofilizantes eficientes.

Os argilominerais mais utilizados na preparação na obtenção de materiais organofílicos são aquelas que apresentam estrutura de camada 2:1, como esmectitas (montmorilonitas e bentonitas, por exemplo) e vermiculitas tendo em vista excelentes propriedades que influem no processo, tais como: alta área específica, alta capacidade de troca iônica, pequenas dimensões dos cristais, etc.

Em suma, a síntese de argilas organofílicas depende de como funciona o mecanismo de interação entre a argila e o organofilizantes. Nesse trabalho é realizada a síntese de argilas organofílicas empregando uma argila vermiculita e ácido hexacosanóico em diferentes proporções, onde o material obtido foi submetido a ensaios de eficiência adsorviva por meio de planejamento fatorial empregando como variáveis apenas características relativas ao adsorvente.

## **2 | MATERIAIS E MÉTODOS**

### **2.1 Processamento da Argila Vermiculita**

As amostras de argila vermiculita foram doadas pela Mineração Pedra Lavrada LTDA, localizada no município de Santa Luzia, estado da Paraíba.

A argila foi submetida ao processo de cominuição mecânica e classificadas de acordo com o tamanho das partículas em escala mesh através de peneiras Tyler (VOGEL, 1989)

### **2.2 Modificação Superficial da Argila Vermiculita**

Após cominuída, a argila vermiculita foi submetida ao processo de expansão das



lamelas por via térmica em forno mufla a 800°C, em seguida esfriada ao ambiente.

Posteriormente, as amostras de argila vermiculita expandida foram aquecidas a 200°C e, de imediato, misturadas sob agitação a uma massa determinada de ácido hexacosanóico e esfriado ao ambiente.

As amostras da argila vermiculita bruta, expandida e organofilizada com 10, 15 e 20% de espécie orgânica em razão da massa foram submetidas à análise por difração de raios x.

### 2.3 Ensaios de Eficiência do Adsorvente

A fim de verificar o potencial adsorptivo dos materiais organofílicos obtidos foram empreendidos ensaios de adsorção de íons Cu(II) em batelada, seguindo-se uma matriz de planejamento fatorial 2<sup>3</sup> aleatória obtida através do software Statistica 7.0®.

As variáveis empregadas no estudo foram relativas apenas a características do material adsorvente: quantidade de organofilizante, granulometria, concentração de adsorvente (massa). A Tabela 1 mostra os níveis utilizados nesse estudo. Os ensaios foram processados em duplicata onde o tempo de contato entre o adsorvente e a solução foi de 15 minutos em todos os ensaios.

As soluções contendo íons Cu(II) apresentaram concentração inicial de 1 g.L<sup>-1</sup>, onde foram empregados 50,0 mL em cada ensaio. Os ensaios foram processados em forma de batelada em uma incubadora-agitadora a 200 rpm, 1 bar e 25 °C.

Os íons Cu(II) a partir de solução de CuSO<sub>4</sub>.5H<sub>2</sub>O foram analisados em 606 nm na forma de [Cu(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>2+</sup> (NASCIMENTO et al., 2015).

Variável	-1	+1
Quantidade de Organofilizante (%)	10	20
Granulometria (mesh)	200	100
Massa (mg)	100	500

Tabela 1. Níveis Empregados no Planejamento Experimental

## 3 | RESULTADOS E DISCUSSÕES

A técnica de determinação de cobre(II) por espectroscopia visível foi validada através de soluções com concentrações de 20, 100, 250, 500 e 1000 mg.L<sup>-1</sup>, onde foi detectado que concentrações inferiores a 250 mg.L<sup>-1</sup> não podem ser detectadas através do método descrito. Para efeitos desse trabalho, a técnica se mostrou eficaz, tendo em vista a concentração inicial da solução de Cu(II) empregada (1g.L<sup>-1</sup>), apenas uma remoção de cerca de 750 mg atingiria uma concentração impossível de se determinar. Considerando as massas de adsorvente empregadas no planejamento fatorial teríamos uma capacidade adsorptiva hipotética de, no mínimo, 1500 mg.g<sup>-1</sup> e

7500 mg.g<sup>-1</sup>, o que estaria um pouco fora da realidade para o respectivo material.

Os dados de difração de raios x são apresentados na Tabela 2 e Figura 1. Tais resultados indicam que a amostra bruta apresenta grau elevada pureza, visto que em manuais de cristalografia (BARTHELMY, 2014) é atribuída uma distância interplanar de 14,15 Å ao argilomineral vermiculita. Os dados que levam em conta a amostra expandida e as organofilizadas mostram que o organofilizante foi inserido com sucesso entre as lamelas do material, tal fato é decorrente do aumento da distância interplanar de 9,82 para aproximadamente 14,0 angstroms. Além disso, a distância interplanar das amostras organofilizadas se mostra característica do arranjo em monocamada, como descrito por Paiva et al. (2008), ou seja, no interior das lamelas do argilomineral, as moléculas de organofilizante formam uma camada única.

<b>Amostra</b>	<b>d para pico de maior intensidade (Å)</b>
Bruta	14,25
Expandida	9,82
Organofilizada a 10%	13,99
Organofilizada a 15%	14,25
Organofilizada a 20%	13,98

Tabela 2. Distâncias Interplanares Obtidas Para as Amostras

De acordo com os resultados extraídos do processamento de dados efetuado pelo software empregado ao elevar a concentração de organofilizante (de 10% para 20%) no adsorvente há um acréscimo de 5% na eficiência do processo de adsorção de íons Cu(II), o que reflete em capacidade adsortiva em 50 mg a mais de potencial, se levado em conta a concentração da solução inicial. Quando ocorre a diminuição da granulometria (de #100 para #200), de acordo com o software a variação de potencial adsortivo é irrelevante. De acordo com os dados obtidos uma diminuição de granulometria otimiza e 0,5% a eficiência do processo de adsorção, o que equivale a 5 mg de capacidade adsortiva. A variável massa foi considerada pelo software como insignificante para otimização do processo de remoção de íons cobre(II). O aumento de massa (de 100 para 500 mg) acrescenta 6% de eficiência na remoção da espécie metálica, resultado similar ao da variação de organofilizante.

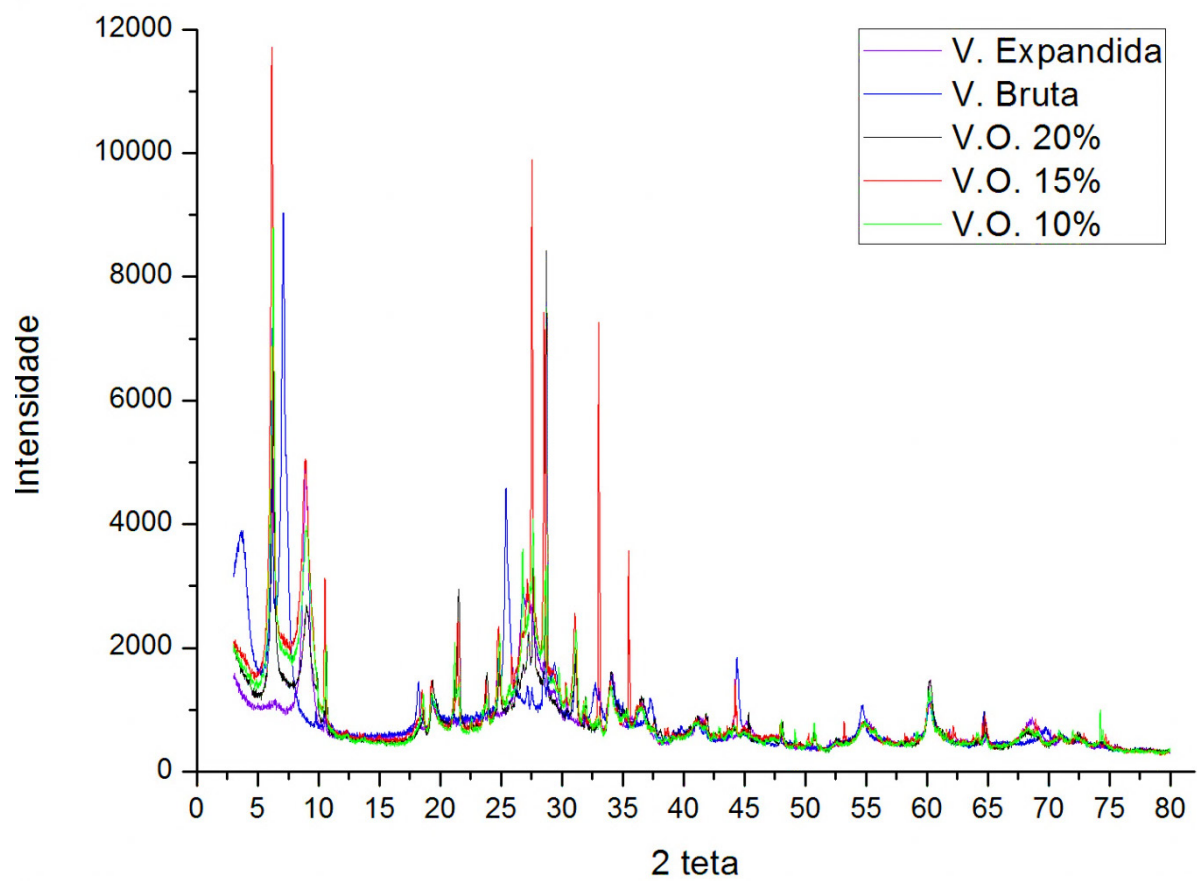


Figura 1. Difratogramas de Raios X das Amostras Expandida, Bruta e Organofilizada a 10, 15 e 20% em massa.

O R quadrado obtido no ensaio foi de 0,82659 e o ajustado 0,76197, tal fato significa que 82,669% da variável dependente é explicada pelos regressores presentes no modelo linear empregado no estudo. A Tabela 3 ilustra os dados exportados do Software Statistica® 7.0 relativo ao planejamento fatorial de remoção de íons cobre(II).

Variável	Efeitos
Massa	6%
(2) Granulometria	0,5%
(3) Organofilizante	5%
1 e 2	3%
1 e 3	4,5%
2 e 3	1,2%
1, 2 e 3	5%

Tabela 3. Dados Exportados do Software Statistica 7.0®

Os dados da Tabela 3 ilustram que a alteração de duas variáveis simultâneas do nível mínimo para o máximo, sejam quais forem, causam um acréscimo no potencial de adsorção. Contudo, de acordo com o software empregado quando se varia simultaneamente as variáveis 2 e 3 (Granulometria e Organofilizante, respectivamente) o decréscimo observado é insignificante.

Os dados da Tabela 3 ilustram ainda que a variação dos três parâmetros do nível mínimo para o máximo simultaneamente provoca um acréscimo de 5% no potencial de adsorção de íons Cu(II), o que em termos práticos é um aumento de capacidade de remoção de íons cobre(II) em 50 mg por batelada.

A Tabela 4 ilustra as “características ótimas” do material adsorvente, levando-se em conta os parâmetros estudados no planejamento fatorial empregado, para avaliar o maior potencial na remoção de íons Cu(II) em meio aquoso após 15 minutos de contato entre as fases em sistema de batelada.

Fator	(1)	(2)	(3)
Nível Ótimo	+1	Insignificante no intervalo estudado	+1

Tabela 4. Características Ótimas de Atuação do Adsorvente

## 4 | CONCLUSÕES

Os dados de difração de raios X mostram que a argila organofílica desejada foi obtida com sucesso. Tal fato foi concluído através do aumento do espaçamento basal do plano de maior intensidade. Além disso, tais dados revelaram que o organofilizante se alojou dentro da estrutura lamelar da vermiculita formando uma monocamada.

Os dados de eficiência de adsorção mostram que o material sintetizado apresenta elevada capacidade adsortiva de íons Cu(II), sendo a quantidade em massa de organofilizante a variável mais notória quanto a otimização do processo, sendo a granulometria na faixa estudada um fator irrelevante e a massa, conforme esperado, se mostrou relevante. Tal fato indica que o organofilizante empregado faz com que regiões outrora inativas da superfície da argila se tornem sítios de adsorção ativos.

## REFERÊNCIAS

ARAÚJO, S.S., ANDRADE, D.L.A.C.S., CARVALHO, L.H., GOMES, A.S., SILVA, S.M.L., 2005. Quais são os efeitos da velocidade de processamento sobre as propriedades mecânicas de deformações PP/bentonita. *Plástico Industrial*, pp. 104–116

BARTHELMY, D. Mineralogy data base: vermiculite. Disponível em: <http://www.handbookofmineralogy.com/pdfs/vermiculite.pdf>. Acesso em Setembro de 2017

BEALL, G.W., GOSS, M., 2004. Self-assembly of organic molecules on montmorillonite. *Appl. Clay Sci.* 27, 179–186.

MERINSKA, D., MALAC, Z., POSPISIL, M., WEISS, Z., CHMIELOVA, M., CAPKOVA, P., SIMONIK, J., 2002. Polymer/clay nanocomposites on MMT/ODTA intercalates. *Comp. Interf.* 9, 529–540.

NASCIMENTO, J.C.; DIAS, F.A.C.; TOLEDO, T.A.; BARBOSA, D.B.A.; VIEIRA, B.L.M.; MARTINS, G.S.; PIRES, D.L.P. Síntese De Composto De Coordenação Com Antiinflamatório Como Ligante. 55º Congresso Brasileiro de Química, Centro de Convenções de Goiânia, Goiás. 2 a 6 de novembro de 2015

PAIVA, L. B.; MORALES, A. R.; DÍAZ, F. R. V., *Cerâmica*, 54, p. 213, 2008

SANTOS, P.S., *Ciência e Tecnologia de Argilas*, second ed. Edgard Blucher: São Paulo. 1989

VOGEL, A.I. *Química Analítica Qualitativa*. São Paulo: Mestre Jou, 1981

XI, Y., DING, Z., HE, H., FROST, R.L., 2004. Structure of organoclays—an x-ray diffraction and thermogravimetric analysis study. *J. Colloid Interface Sci.* 277, 116–120.

## CINÉTICA E MODELAGEM DA CAPTURA DE CO<sub>2</sub> POR MEIO DA REAÇÃO DE CARBONATAÇÃO DO ORTOSILICATO DE LÍTIO

### Suélen Maria de Amorim

Universidade Federal de Santa Catarina,  
Departamento de Engenharia Química e  
Engenharia de Alimentos  
Florianópolis – Santa Catarina

### Michele Di Domenico

Universidade Tecnológica Federal do Paraná,  
Departamento de Engenharia Química  
Francisco Beltrão – Paraná

### Tirzhá Lins Porto Dantas

Universidade Federal do Paraná, Departamento  
de Engenharia Química  
Curitiba – Paraná

### Humberto Jorge José

Universidade Federal de Santa Catarina,  
Departamento de Engenharia Química e  
Engenharia de Alimentos  
Florianópolis – Santa Catarina

### Regina de Fatima Peralta Muniz Moreira

Universidade Federal de Santa Catarina,  
Departamento de Engenharia Química e  
Engenharia de Alimentos  
Florianópolis – Santa Catarina

**RESUMO:** A reação de carbonatação com sólidos inorgânicos constitui uma das técnicas mais promissoras para a captura de CO<sub>2</sub> em altas temperaturas. Entre os sólidos mais estudados, o ortossilicato de lítio (Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>) se destaca principalmente devido a sua alta

capacidade de regeneração. Assim, neste trabalho, a cinética da captura de CO<sub>2</sub> do Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> foi avaliada à pressão atmosférica, na faixa de temperatura de 500 °C a 730 °C. O adsorvente sólido foi caracterizado pelas análises de estrutura porosa, difração de raios X e microscopia eletrônica de varredura. Os resultados da cinética de adsorção mostraram que o aumento da temperatura favorece a reação e nas maiores temperaturas, é possível capturar até 35% de CO<sub>2</sub> em massa, valor muito próximo à capacidade teórica máxima (36,7% em massa). Ainda, foi encontrado que o modelo duplo exponencial representa muito bem os dados experimentais de adsorção do CO<sub>2</sub> no ortossilicato de lítio em diferentes temperaturas. **PALAVRAS-CHAVE:** adsorção; cinética; Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>; modelo duplo exponencial.

**ABSTRACT:** The carbonation reaction with inorganic solids is one of the most promising techniques for CO<sub>2</sub> capture at high temperatures. Among the most studied solids, the lithium orthosilicate (Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>) stands out mainly due to its high regeneration capacity. Therefore, in this work, the kinetics of CO<sub>2</sub> capture of Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> was evaluated at atmospheric pressure, in the temperature range from 500 °C to 730 °C. The solid sorbent was characterized by the analysis of porous structure, X-ray diffraction and scanning electron microscopy. The results

of the adsorption kinetics showed that the increase in temperature favors the reaction and that at high temperatures it is possible to capture up to 35% of CO<sub>2</sub> by mass, value close to the theoretical maximum capacity (36.7% by mass). Still, it was found that the double exponential model represents well the experimental data of CO<sub>2</sub> adsorption of lithium orthosilicate at different temperatures.

**KEYWORDS:** adsorption; kinetic; Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>; double exponential model.

## 1 | INTRODUÇÃO

Em temperatura ambiente e pressão atmosférica o dióxido de carbono é um gás incolor, inodoro além de possuir uma densidade 1,5 vezes maior que o ar. Ele está presente na atmosfera em baixas concentrações (370 ppmv ou 0,037%) e é um componente fundamental no ciclo de vida de plantas e animais (IPCC, 2005). Embora seja um constituinte do ar, inofensivo em pequenas quantidades, o CO<sub>2</sub> é um dos principais gases causadores do efeito estufa.

O CO<sub>2</sub> é subproduto de inúmeras reações que ocorrem em processos industriais. A retirada deste composto de alguns desses processos, de acordo com o princípio de *Le Chatelier*, desloca o equilíbrio da reação no sentido dos produtos, elevando assim a conversão dos reagentes (ATKINS; JONES, 2012). Além de aumentar a geração de produtos, a captura de CO<sub>2</sub> gera uma corrente mais pura e concentrada dos compostos desejados aumentando a eficiência.

No setor de energia, em processos como a reforma a vapor do metano e a gaseificação de carvão mineral, realizados em altas temperaturas (700 - 900 °C), as melhorias de eficiência estão essencialmente relacionadas com a redução de emissões de CO<sub>2</sub> (HALABI et al., 2011; DOMENICO et al., 2018). Neste caso, é necessário o desenvolvimento de métodos adequados para remover o dióxido de carbono em altas temperaturas.

A adsorção de CO<sub>2</sub> em sólidos inorgânicos é um processo que tem sido largamente estudado e apresenta resultados promissores (NAIR et al., 2009). Sólidos tais como as hidrotalcitas e o óxido de cálcio (FLORIN; HARRIS, 2009; CHANBURANASIRI et al., 2011; OLIVEIRA; GRANDE; RODRIGUES, 2011; CUNHA et al., 2012) we have evaluated the performance of an SMR-SERP unit (steam methane reforming sorption enhanced reaction process têm alta capacidade de captura. Entretanto, eles apresentam redução significativa dessa capacidade após vários ciclos de adsorção e/ou exigem grande quantidade de energia para sua regeneração (YIN et al., 2010). As cerâmicas de lítio, por sua vez, têm recebido especial atenção devido ao seu potencial de adsorção em uma ampla faixa de temperatura (ambiente até 650 - 710 °C) (RODRÍGUEZ-MOSQUEDA; PFEIFFER, 2010; HU et al., 2019).

Dentre os compostos a base de lítio, o ortossilicato de lítio apresenta vantagens como boa capacidade de captura (valor teórico de 36,7% em massa) de acordo com a reação de carbonatação  $Li_4SiO_{4(s)} + CO_{2(g)} \leftrightarrow Li_2SiO_{3(s)} + Li_2CO_{3(s)}$ , rápida cinética

de carbonatação/descarbonatação, excelente estabilidade e boas propriedades mecânicas (SEGGIANI; PUCCINI; VITOLO, 2011; WANG et al., 2011; AMORIM et al., 2016; TAKASU et al., 2018) different lithium orthosilicate based sorbents, pure and modified with potassium carbonate, obtained using amorphous and crystalline silica were prepared and characterized by scanning electron microscopy and X-ray diffraction. The CO<sub>2</sub> adsorption properties were investigated by thermogravimetric analysis under a flux of 4vol.% CO<sub>2</sub> (atmospheric pressure).

Neste trabalho, foi realizado um estudo cinético e a modelagem da reação de adsorção do CO<sub>2</sub> em uma amostra de ortossilicato de lítio comercial.

## 2 | MATERIAIS E MÉTODOS

### 2.1 Materiais

O ortossilicato de lítio (Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>) utilizado neste estudo foi produzido pela *Chemetall* e apresenta-se na forma de um pó cristalino com pureza de 97,5%. Os gases utilizados nas análises termogravimétricas foram fornecidos pela *White Martins Ltda*: nitrogênio (99,996 vol.% de pureza) e dióxido de carbono industrial.

### 2.2 Métodos

A área superficial do sólido foi determinada pelo método BET, e, para tanto, a isoterma de adsorção/dessorção foi obtida utilizando o equipamento Nova 2200e (*Quantachrome*). O tamanho e a morfologia das partículas foram determinados na análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV) utilizando um microscópio JEOL JSM-6390LV. As fases cristalinas presentes no sólido foram encontradas por meio da análise de difração de raios X (DRX), a qual foi conduzida em um Difrátômetro X'Pert (*Philips*) com *scan* de 0,038/s e radiação de Cu K $\alpha$ .

Os experimentos de captura de CO<sub>2</sub> foram realizados no analisador termogravimétrico DTG-60 (*Shimadzu*) em duas etapas. Primeiramente, o Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> foi pré-tratado com o objetivo de eliminar possíveis impurezas presentes em sua superfície. O pré-tratamento consistiu em um aquecimento com taxa de 5 °C min<sup>-1</sup> desde a temperatura ambiente até 750 °C em atmosfera de N<sub>2</sub>. Na sequência, os experimentos isotérmicos de carbonatação foram conduzidos numa faixa de 500 a 730 °C. O fluxo de alimentação no equipamento tanto de N<sub>2</sub> quanto de CO<sub>2</sub> foi mantido constante e igual a 200 mL min<sup>-1</sup>. Cada ensaio foi realizado em duplicata.

Os dados obtidos foram ajustados ao modelo matemático semi-empírico duplo exponencial (VENEGAS et al., 2007; RODRÍGUEZ-MOSQUEDA; PFEIFFER, 2010; WANG et al., 2011; QI et al., 2012) representado pela Equação (1).

$$y = A \exp^{-k_1 t} + B \exp^{-k_2 t} + C \quad (1)$$



Sendo  $y$  a porcentagem de  $\text{CO}_2$  capturado pelo  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ ,  $t$  o tempo,  $k_1$  é o fator exponencial que representa a reação química de carbonatação,  $k_2$  é o fator exponencial que representa a reação química controlada por processos difusivos,  $A$  e  $B$  são os intervalos em que cada processo (reação química ou transferência de massa intrapartícula) controla a captura de  $\text{CO}_2$  e  $C$  é o parâmetro que somado ao  $A$  e  $B$  no tempo igual a zero indica o ponto onde a curva intercepta o eixo  $y$  (MOSQUEDA, 2011; WANG et al., 2011; QI et al., 2012).

O ajuste do modelo foi realizado através da regressão não-linear da Equação (1), utilizando a ferramenta Solver® do Microsoft Excel® (ESTEVES, 2008). O objetivo da regressão não-linear foi estimar os parâmetros do modelo ( $A$ ,  $B$ ,  $C$ ,  $k_1$  e  $k_2$ ) de modo a minimizar o coeficiente de determinação ( $R^2$ ). As estimativas iniciais para os parâmetros  $A$ ,  $B$ ,  $C$ ,  $k_1$  e  $k_2$  foram retiradas do trabalho realizado por Mosqueda (2011) que estudou a carbonatação do ortossilicato de lítio nas mesmas condições deste trabalho.

Para analisar quantitativamente a dependência das constantes cinéticas com a temperatura utilizou-se a Equação (2), conhecida como Equação de Arrhenius.

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (2)$$

Sendo  $k$  a velocidade específica da reação,  $k_0$  o fator pré-exponencial,  $E$  a energia de ativação,  $R$  a constante universal dos gases e  $T$  a temperatura absoluta. Fazendo a linearização a Equação (2) foi possível calcular a energia de ativação referente ao processo de carbonatação.

## 3 | RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 3.3 Caracterização

O ortossilicato de lítio apresentou uma área superficial específica de aproximadamente  $5,6 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  (AMORIM et al., 2016). Uma pequena área superficial pode ser um fator limitante na adsorção, uma vez que o  $\text{CO}_2$  pode não ter acesso a toda área ativa do sólido, havendo a necessidade de difusão do gás através da camada de produto ou a difusão de íons de lítio e oxigênio até a superfície para que a reação prossiga.

De acordo com as imagens de MEV mostradas na Figura 1, o  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  possui densas partículas irregulares, em alguns pontos aglomeradas, e com diferentes tamanhos, que variam até aproximadamente  $350 \mu\text{m}$ .

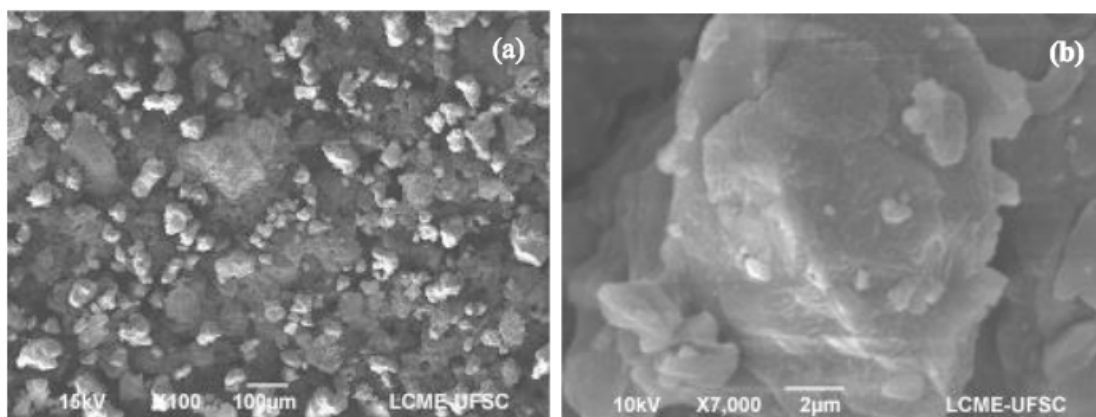


Figura 1. Imagens de MEV do  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  com aproximações de 100x (a) e 7000x (b).

Os difratogramas de raios X do ortossilicato de lítio bruto e após o pré-tratamento são apresentados na Figura 2. O sólido bruto apresentou picos característicos das fases cristalinas do material ( $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ ), de metassilicato de lítio ( $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ ), de carbonato de lítio ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ), de hidróxido de lítio hidratado ( $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ ) e de dióxido de silício ( $\text{SiO}_2$ ). A presença dos compostos cristalinos  $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  e  $\text{SiO}_2$  pode ser explicada pela reação do  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  com água na forma de vapor conforme foi estudado por Ortiz-Landeros et al. (2011) e com dióxido de carbono conforme foi estudado por Kato et al. (2005). As reações com água e dióxido de carbono ocorrem em temperatura ambiente e de forma lenta, portanto, a sua ocorrência pode ser atribuída ao tempo que a amostra ficou armazenada.

Após o pré-tratamento (Figura 2) o sólido apresenta somente os compostos cristalinos  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  e  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ . Algumas impurezas detectadas na estrutura cristalina do ortossilicato de lítio bruto foram eliminadas durante o pré-tratamento, porém o metassilicato de lítio, que pode ter sido gerado durante o processo de síntese (HU et al., 2019), permanece na estrutura do sólido.

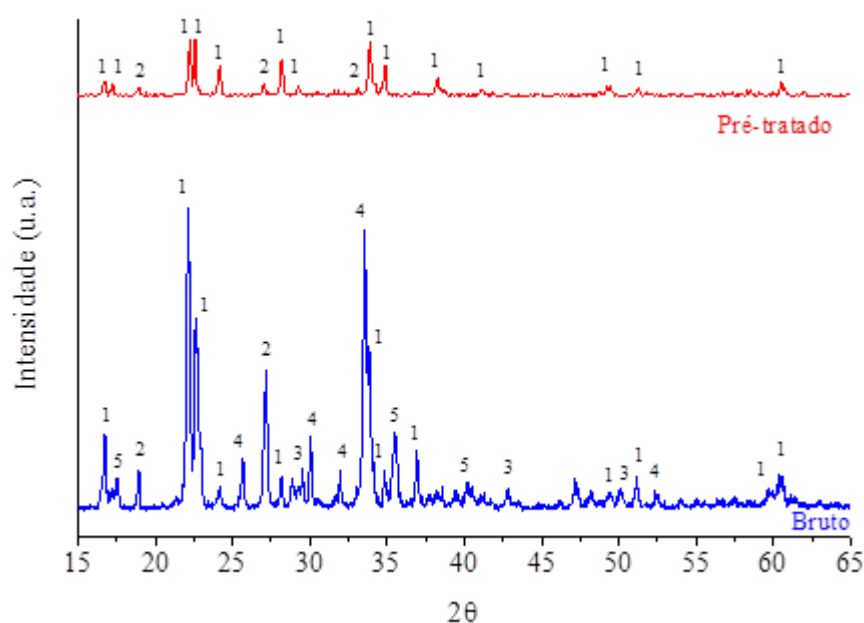


Figura 2. Difratogramas de raios X do  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  bruto e pré-tratado. Fases cristalinas identificadas: (1)  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ , (2)  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ , (3)  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , (4)  $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$  e (5)  $\text{SiO}_2$ . Fonte: Amorim et al. (2016)

### 3.4 Cinética e modelagem

O ajuste do modelo semi-empírico duplo exponencial, Equação (1), aos dados experimentais é mostrado na Figura 3 e os parâmetros de ajuste bem como o coeficiente de determinação obtido para cada temperatura estão dispostos na Tabela 1.

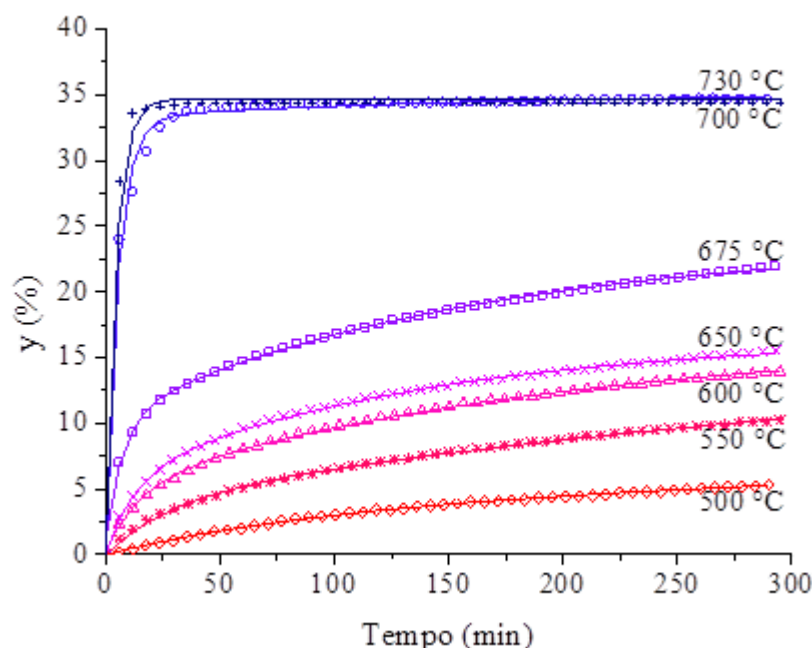


Figura 3. Ajuste do modelo duplo exponencial aos dados experimentais obtidos em diferentes temperaturas. Símbolos: dados experimentais. Linhas contínuas: ajuste.

Observa-se na Figura 3 que a cinética da reação de carbonatação é muito rápida no início, devido a reação do  $\text{CO}_2$  na superfície exposta do ortossilicato de lítio. À medida que a reação avança a velocidade da carbonatação diminui possivelmente devido a limitações difusivas (MOSQUEDA, 2011; ORTIZ-LANDEROS et al., 2012; HU et al., 2019). Com o aumento da temperatura, a reação de carbonatação ocorre mais rapidamente e a limitação pelos processos difusivos é praticamente eliminada. A explicação para esse comportamento é a sinterização do carbonato de lítio que inicia em temperaturas próximas a temperatura de fusão deste composto cristalino. Acima de  $718\text{ }^\circ\text{C}$ , conforme determinado experimentalmente por Amorim et al. (2016).

Verifica-se que o modelo semi-empírico duplo exponencial representa muito bem o fenômeno de adsorção. Os valores obtidos para os parâmetros cinéticos estão de acordo com aqueles apresentados na literatura para a carbonatação do ortossilicato de lítio (MEJÍA-TREJO; FREGOSO-ISRAEL; PFEIFFER, 2008; RODRÍGUEZ-MOSQUEDA; PFEIFFER, 2010; WANG et al., 2011; QI et al., 2012). Comparando os valores das constantes obtidos, e apresentados na Tabela 1, é possível constatar

que os valores de  $k_1$  (reação química) possuem uma ordem de magnitude maior que  $k_2$  (reação química controlada pela difusão), exceto na temperatura de 730 °C onde a camada de carbonato de lítio encontra-se fundida. A fusão do carbonato de lítio eliminaria por completo os efeitos difusivos na camada de produtos, uma vez que a difusão de íons através de uma camada líquida ocorreria muito mais rápido do que em uma camada no estado sólido (FOGLER, 1992). Não só a difusão dos íons é mais rápida como uma camada líquida permite a difusão do dióxido de carbono gasoso até o  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  não reagido conforme mecanismo proposto por Yamaguchi et al. (2007).

Os parâmetros  $A$  e  $B$  são os intervalos em que cada processo (reação química ou transferência de massa intrapartícula) controla a captura de  $\text{CO}_2$ . Portanto, como os valores de  $B$  em módulo são maiores que  $A$ , a etapa que controla adsorção do  $\text{CO}_2$  no ortossilicato de lítio é a difusão através da camada de produto. Nas duas maiores temperaturas, a limitação dada pelos processos difusivos é praticamente eliminada, uma vez que os valores de  $A$  aumentam significativamente enquanto os valores de  $B$  diminuem. Verifica-se também na Tabela 1 que as constantes  $k_1$  e  $k_2$  aumentam com a temperatura; e, para avaliar essa dependência utilizou-se a Equação de Arrhenius, Equação (2). Na Figura 4 é apresentado o gráfico de Arrhenius para as constantes  $k_1$  (reação química) e  $k_2$  (reação química controlada por processos difusivos) na faixa de temperatura entre 500 °C e 700 °C.

T (°C)	$k_1$ (s <sup>-1</sup> )	$k_2$ (s <sup>-1</sup> )	A	B	C	R <sup>2</sup>
500	1,89 x 10 <sup>-4</sup>	1,93 x 10 <sup>-5</sup>	-3,16	-7,84	11,00	0,9989
550	5,78 x 10 <sup>-4</sup>	3,13 x 10 <sup>-5</sup>	-4,12	-14,67	18,79	0,9986
600	1,12 x 10 <sup>-3</sup>	8,50 x 10 <sup>-5</sup>	-4,78	-11,51	16,56	0,9990
650	1,35 x 10 <sup>-3</sup>	1,21 x 10 <sup>-4</sup>	-5,61	-10,95	16,61	0,9991
675	2,19 x 10 <sup>-3</sup>	1,05 x 10 <sup>-4</sup>	-9,25	-13,52	23,93	0,9980
700	3,08 x 10 <sup>-3</sup>	1,17 x 10 <sup>-4</sup>	-33,18	-1,90	35,08	0,9998
730	3,69 x 10 <sup>-3</sup>	3,69 x 10 <sup>-3</sup>	-27,69	-6,99	34,69	0,9460

Tabela 1. Parâmetros de ajuste do modelo duplo exponencial.

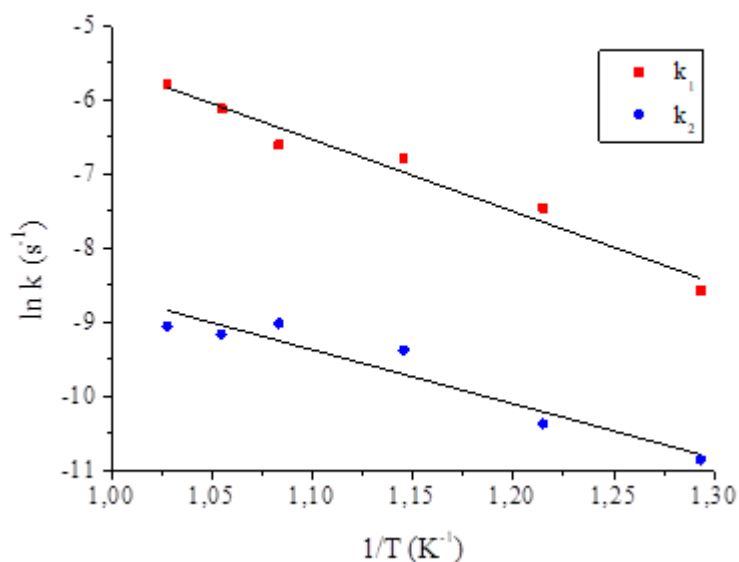


Figura 4. Gráfico de Arrhenius para as constantes  $k_1$  e  $k_2$ .

As curvas apresentam um comportamento linear sendo  $k_1$  mais dependente da temperatura que  $k_2$ , conforme reportado por Venegas et al. (2007), Mejía-Trejo, Fregoso-Israel e Pfeiffer (2008), e Rodríguez-Mosqueda e Pfeiffer (2010). A energia de ativação, o fator pré-exponencial e o coeficiente de determinação obtidos a partir do gráfico de Arrhenius para cada constante são apresentados na Tabela 2.

Constante	E (kJ mol <sup>-1</sup> )	$k_0$ (s <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
$k_1$	80,60	1,42	0,9693
$k_2$	60,72	0,29	0,9173

Tabela 2. Parâmetros de ajuste da Equação de Arrhenius.

A energia de ativação calculada para a reação de carbonatação foi de 80,60 kJ mol<sup>-1</sup> e para a reação química controlada pelo processo de difusão foi de 60,72 kJ mol<sup>-1</sup>. Esses valores estão de acordo com dados publicados na literatura (MEJÍA-TREJO; FREGOSO-ISRAEL; PFEIFFER, 2008).

## 4 | CONCLUSÕES

Neste trabalho estudou-se a aplicação de uma cerâmica de lítio comercial, o  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ , na captura de dióxido de carbono. A ampla faixa de temperatura de adsorção (500 - 730 °C) e a alta capacidade de captura deste sólido o tornam competitivo para aplicações em altas temperaturas.

O aumento da temperatura na cinética de adsorção do  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  em dióxido de carbono puro favoreceu a reação elevando a quantidade de  $\text{CO}_2$  capturada. Nas

maiores temperaturas (700 °C e 730 °C) os efeitos difusivos foram eliminados com uma quantidade de CO<sub>2</sub> capturada no equilíbrio de 35%, valor próximo a capacidade máxima teórica de 36,7%.

O modelo matemático semi-empírico duplo exponencial foi ajustado aos dados cinéticos de adsorção e representou muito bem o fenômeno que ocorre no ortossilicato de lítio, sendo que a energia de ativação calculada para a reação de carbonatação foi de 80,60 kJ mol<sup>-1</sup> enquanto que para a reação química controlada pelo processo de difusão foi de 60,72 kJ mol<sup>-1</sup>.

## 5 | AGRADECIMENTOS

Esta pesquisa foi apoiada pela Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq). Os autores gostariam também de agradecer ao LCME - UFSC pelo apoio técnico durante o trabalho de microscopia eletrônica.

## REFERÊNCIAS

AMORIM, S. M. et al. Lithium orthosilicate for CO<sub>2</sub> capture with high regeneration capacity: Kinetic study and modeling of carbonation and decarbonation reactions. **Chemical Engineering Journal**, v. 283, p. 388–396, 2016.

ATKINS, P.; JONES, L. **Princípios de Química: Questionando a vida moderna e o meio ambiente**. 5. ed. Porto Alegre: Bookman, 2012.

CHANBURANASIRI, N. et al. Hydrogen Production via Sorption Enhanced Steam Methane Reforming Process Using Ni/CaO Multifunctional Catalyst. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 50, n. 24, p. 13662–13671, 2011.

CUNHA, A. F. et al. Steam reforming of ethanol on a Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst coupled with a hydrotalcite-like sorbent in a multilayer pattern for CO<sub>2</sub> uptake. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 90, n. 6, p. 1514–1526, 2012.

DOMENICO, M. D. et al. Coal gasification in the presence of lithium orthosilicate. Part 1: Reaction kinetics. **Chemical Engineering Research and Design**, 2018.

ESTEVES, E. Regressão não-linear utilizando a ferramenta Solver ® do Microsoft Excel ®. **Tecnovisão Série Electronica**, v. 18, n. 1, p. 1–13, 2008.

FLORIN, N. H.; HARRIS, A. T. Reactivity of CaO derived from nano-sized CaCO<sub>3</sub> particles through multiple CO<sub>2</sub> capture-and-release cycles. **Chemical Engineering Science**, v. 64, n. 2, p. 187–191, 2009.

FOGLER, H. S. **Elements of chemical reaction engineering**. New Jersey: Prentice Hall, 1992.

HALABI, M. H. et al. Reactor modeling of sorption-enhanced autothermal reforming of methane. Part I: Performance study of hydrotalcite and lithium zirconate-based processes. **Chemical Engineering Journal**, v. 168, n. 2, p. 872–882, 2011.

HU, Y. et al. CO<sub>2</sub> capture by Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> sorbents and their applications: Current developments and new trends. **Chemical Engineering Journal**, v. 359, p. 604–625, 2019.

IPCC Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage. Working Group III do Intergovernmental Panel on Climate Change [Metz, B., O. Davidson, H. C. de Coninck, M. Loos, and L. A. Meyer]. Nova Iorque: Universidade de Cambridge, 2005.

KATO, M. et al. Novel CO<sub>2</sub> absorbents using lithium-containing oxide. **International Journal of Applied Ceramic Technology**, v. 2, n. 6, p. 467–475, 2005.

MEJÍA-TREJO, V. L.; FREGOSO-ISRAEL, E.; PFEIFFER, H. Textural, Structural, and CO<sub>2</sub> Chemisorption Effects Produced on the Lithium Orthosilicate by Its Doping with Sodium (Li<sub>4-x</sub>NaxSiO<sub>4</sub>). **Chemistry of Materials**, v. 20, n. 22, p. 7171–7176, 2008.

MOSQUEDA, R. R. **Análisis termocinético de la quimisorción de CO<sub>2</sub> en el Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> usando diferentes velocidades de flujo de gas y diferentes tamaños de partícula**. 2011. Universidade Nacional Autónoma do México, 2011.

NAIR, B. N. et al. Lithium based ceramic materials and membranes for high temperature CO<sub>2</sub> separation. **Progress in Materials Science**, v. 54, n. 5, p. 511–541, 2009.

OLIVEIRA, E. L. G.; GRANDE, C. A.; RODRIGUES, A. E. Effect of catalyst activity in SMR-SERP for hydrogen production: Commercial vs. large-pore catalyst. **Chemical Engineering Science**, v. 66, n. 3, p. 342–354, 2011.

ORTIZ-LANDEROS, J. et al. Towards understanding the thermoanalysis of water sorption on lithium orthosilicate (Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>). **Thermochimica Acta**, v. 515, n. 1–2, p. 73–78, 2011.

ORTIZ-LANDEROS, J. et al. Analysis and perspectives concerning CO<sub>2</sub> chemisorption on lithium ceramics using thermal analysis. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 108, p. 647–655, 2012.

QI, Z. et al. Analysis of CO<sub>2</sub> sorption/desorption kinetic behaviours and reaction mechanisms on Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>. **Alche Journal**, v. 59, n. 3, p. 901–911, 2012.

RODRÍGUEZ-MOSQUEDA, R.; PFEIFFER, H. Thermokinetic analysis of the CO<sub>2</sub> chemisorption on Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> by using different gas flow rates and particle sizes. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 114, n. 13, p. 4535–4541, 2010.

SEGGIANI, M.; PUCCINI, M.; VITOLO, S. High-temperature and low concentration CO<sub>2</sub> sorption on Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> based sorbents: Study of the used silica and doping method effects. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 5, n. 4, p. 741–748, 2011.

TAKASU, H. et al. Kinetic analysis of the carbonation of lithium orthosilicate using the shrinking core model. **Ceramics International**, v. 44, n. 10, p. 11835–11839, 2018.

VENEGAS, M. J. et al. Kinetic and reaction mechanism of CO<sub>2</sub> sorption on Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>: Study of the particle size effect. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 46, n. 8, p. 2407–2412, 2007.

WANG, K. et al. High temperature capture of CO<sub>2</sub> on lithium-based sorbents from rice husk ash. **Journal of hazardous materials**, v. 189, n. 1–2, p. 301–7, 2011.

YAMAGUCHI, T. et al. Lithium silicate based membranes for high temperature CO<sub>2</sub> separation. **Journal of Membrane Science**, v. 294, n. 1–2, p. 16–21, 2007.

YIN, X. S. et al. High-Temperature CO<sub>2</sub> Capture on Li<sub>6</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>: Experimental and Modeling Studies. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 49, n. 14, p. 6593–6598, 2010.

## MODIFICAÇÃO TÉRMICA DA ARGILA BRASGEL VISANDO SUA UTILIZAÇÃO NA REMOÇÃO DE NÍQUEL EM SISTEMA DE BANHO FINITO

### **Joseane Damasceno Mota**

*Faculdade Irecê - FAI/Departamento de Farmácia - Irecê/Bahia email: joseanemota2006@hotmail.com*

### **Rochelia Silva Souza Cunha**

*Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais, Universidade Federal de Campina Grande - Campina Grande/PB.*

### **Patrícia Noemia Mota De Vasconcelos**

*Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais, Universidade Federal de Campina Grande - Campina Grande/PB.*

### **Meiry Glaucia Freire Rodrigues**

*Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais, Universidade Federal de Campina Grande - Campina Grande/PB.*

**RESUMO:** O processo de adsorção pode ser efetivamente usado na remoção de metais pesados de efluentes. As argilas vêm surgindo como excelentes materiais alternativos no processo de adsorção, isso devido às suas características físico-químicas, sua fácil obtenção e seu consequente baixo custo. O objetivo deste trabalho foi modificar termicamente à 500°C a argila Brasgel e caracterizá-la por meio das técnicas de difração de raios X e adsorção física de nitrogênio, além da realização de ensaios de banho finito em determinadas condições de pH e concentração no sentido de avaliar e comparar a melhor eficiência da argila na remoção de níquel. Foi

utilizado um planejamento experimental fatorial  $2^2+3$ , avaliando o percentual de remoção (%Rem) e a capacidade de remoção ( $q_{eq}$ ). Observou-se que a argila Brasgel pertence ao grupo das esmectíticas. Os resultados mostraram-se promissores no processo de remoção de metal, com remoção de até 90% de níquel pela argila natural.

**PALAVRAS-CHAVE:** Argila; modificação térmica; níquel; Adsorção.

**ABSTRACT:** The adsorption process can be effectively used in the removal of heavy metals from effluents. Clays are emerging as excellent alternative materials in the adsorption process, due to their physicochemical characteristics, their easy attainment and their consequent low cost. The objective of this work was to thermally modify the Brasgel clay at 500 °C and characterize it by means of X-ray diffraction and physical nitrogen adsorption techniques, as well as finite bath tests under certain pH and concentration conditions to evaluate and compare the best clay efficiency in the removal of nickel. A factorial experimental design ( $2^2 + 3$ ) was used, evaluating the percentage of removal (% Rem) and the removal capacity ( $q_{eq}$ ). It was observed that the Brasgel clay belongs to the group of smectic. The results showed to be promising in the metal removal process, with removal of up to 90% of nickel by the natural



clay.

**KEYWORDS:** Clay; thermal modification; nickel; Adsorption.

## 1 | INTRODUÇÃO

É cada vez maior a preocupação da população e dos órgãos ambientais com a contaminação da água por metais pesados provenientes de efluentes industriais. Em virtude dessa problemática, busca-se estudar e desenvolver processos de remoção de metais pesados mais eficientes. Conhecidos por sua toxicidade, seu vasto emprego e sua importância, alguns desses metais pesados são: níquel, cromo, cobre, chumbo, manganês, mercúrio, cádmio, zinco, antimônio.

Dessa forma, no sentido de reduzir os problemas ambientais no que se diz respeito à poluentes orgânicos e inorgânicos, as argilas vêm surgindo como adsorventes de baixo custo, com características físico-químicas favoráveis na remoção destes poluentes.

As argilas esmectíticas possuem um alto potencial de adsorção, como também a possibilidade de ativação quando submetida a processos que promovam melhorias de suas propriedades. As esmectitas são largamente usadas numa gama de aplicações devido a sua capacidade de troca de cátions, capacidade de expansão, alta área específica e por possuírem fortes capacidades de adsorção/absorção (Abreu, 1973).

Este estudo, assim como outros trabalhos que vem sendo desenvolvidos no Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais (LABNOV) (Lima, 2011; Lima et al., 2011; Mota et al., 2011; Rodrigues, 2003), foi realizado para caracterizar a argila Brasgel na sua forma natural e modificada termicamente a 500°C no sentido de utilizá-la como adsorvente no processo de remoção de níquel por meio de ensaios de banho finito. A argila Brasgel foi caracterizada por meio das técnicas de difração de raios X (DRX) e adsorção física de nitrogênio, além de ensaios de banho finito.

## 2 | MATERIAIS E MÉTODOS

A argila utilizada neste trabalho foi a argila Brasgel, fornecida pela empresa BENTONISA – Bentonita do Nordeste S.A., situada no município de Boa Vista/PB. A mesma foi caracterizada por meio das técnicas de difração de raios X (DRX) e adsorção física de nitrogênio.

### 2.1 Caracterização da Argila

#### Difração de raios X (DRX)

Os dados foram coletados utilizando o método do pó empregando-se um difratômetro Shimadzu XRD-6000 com radiação  $\text{CuK}\alpha$ , tensão de 40 KV, corrente de 30 mA, tamanho do passo de 0,020 2 $\theta$  e tempo por passo de 1,000s, com velocidade de varredura de 2°(2 $\theta$ )/min, com ângulo 2 $\theta$  percorrido de 5° a 50°.

## Adsorção Física de Nitrogênio

Na obtenção das isotermas de adsorção de  $N_2$  a  $-196^\circ\text{C}$  para argila Brasgel utilizou-se um aparelho ASAP 2020 da Micromeritics, onde a amostra inicialmente foi pesada e levada à secagem a  $300^\circ\text{C}$  por 24 horas sob vácuo. Logo após, a amostra foi novamente pesada e assim iniciou-se a análise, para a obtenção de isotermas de adsorção de  $N_2$  a  $-196^\circ\text{C}$  (77K), em diferentes pressões parciais de  $N_2$ .

## 2.2 Planejamento Experimental

Foi adotado o planejamento experimental fatorial, pois possibilita analisar os efeitos de dois tipos de fatores no experimento. O objetivo foi verificar se existe efeito significativo entre a concentração inicial e o pH, além das interações entre estes fatores, através da análise de variância – ANOVA utilizando o Software Minitab 15.0 (Minitab, 2006).

Na realização deste trabalho foi adotado o planejamento fatorial  $2^2$  com triplicata no ponto central. Os efeitos adotados foram concentração (10, 30 e 50 ppm) e pH (3, 4 e 5). A matriz de entrada de dados e os sinais para os efeitos fatoriais estão apresentados na Tabela 1, totalizando 7 experimentos. A partir do planejamento, foi possível identificar as melhores respostas dos fatores.

Ensaio	Fator $C_i$ (ppm)	Fator pH	Nível do fator $C_i$ (ppm)	Nível do fator pH
1	10	3	-	-
2	50	3	+	-
3	10	5	-	+
4	50	5	+	+
5	30	4	0	0
6	30	4	0	0
7	30	4	0	0

Tabela 1: Matriz de ensaios do planejamento fatorial  $2^2$  incluindo o ponto central.

A triplicata do ponto central (0) permite obter uma estimativa independente do erro a ser obtido, ou seja, não repercutem nas estimativas usuais dos efeitos em um planejamento fatorial  $2^2$  (Montgomery, 1996).

## 2.3 Preparação das soluções e ensaios de banho finito

As soluções de efluentes sintéticos foram preparadas a partir do reagente nitrato de níquel hexahidratado ( $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ) nas seguintes concentrações: 10, 30 e 50  $\text{mg.L}^{-1}$ . Para ajustar o pH das soluções para os respectivos valores estabelecidos (3, 4 e 5), foram utilizadas soluções diluídas a 3% de ácido clorídrico (HCl) e hidróxido de sódio (NaOH).

Os ensaios de banho finito, constaram da dispersão de 0,5 g de argila em 50 mL

dos efluentes sintéticos com as concentrações de 10, 30 e 50 mg.L<sup>-1</sup> e pH de 3, 4 e 5, os quais foram definidos partindo-se de um teste de precipitação de níquel. O pH da solução foi controlado a cada hora e com agitação constante de 200 rpm durante 5 horas utilizando o equipamento *shaker*. Ao final deste período, foi realizada uma filtração e o filtrado seguiu para análise.

Na determinação da quantidade de metal foi utilizado o método de espectrofotometria de absorção atômica para a determinação do teor de metal presente na fase líquida das soluções preparadas e submetidas aos respectivos experimentos. A tecnologia de espectrofotometria de absorção atômica foi usada por ser relativamente precisa rápida e ainda pelo fato de se utilizar pequenas quantidades de amostra.

A percentagem de remoção (%Rem), bem como a capacidade de remoção foram obtidas através das equações, 01 e 02, respectivamente:

$$\%Rem = \left( \frac{C_i - C}{C_i} \right) * 100 \quad (01)$$

em que:

%Rem é a percentagem de metal removido; C<sub>i</sub> é a concentração inicial (mg.L<sup>-1</sup>); C é a concentração final (mg.L<sup>-1</sup>).

$$q_{eq} = \frac{V}{m} (C_i - C_{eq}) \quad (02)$$

em que:

q<sub>eq</sub> é a capacidade de remoção no equilíbrio (mg de metal/g de adsorvente); V é o volume do adsorbato (mL); m é a massa de adsorvente (g); C<sub>eq</sub> é a concentração no equilíbrio (mg.L<sup>-1</sup>).

### 3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

As Figuras 1 e 2 apresentam os difratogramas de raios X da argila Brasgel natural e modificada termicamente a 500°C, respectivamente.

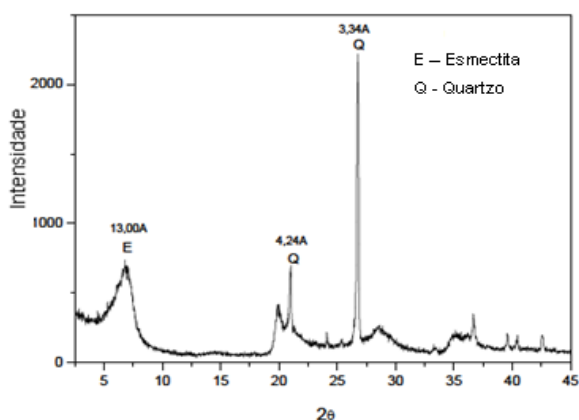


Figura 1. Difratoograma de raios X da argila Brasgel natural.

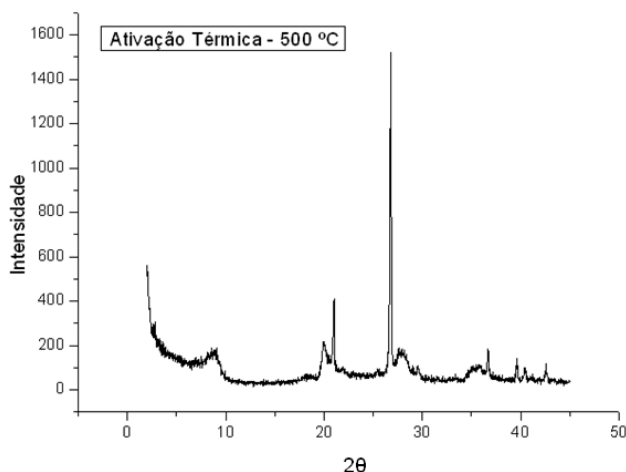


Figura 2: Difratoograma de raios X da argila Brasgel modificada termicamente a 500°C.

Os difratogramas de raios X apresentam a composição mineralógica da argila Brasgel.

Analisando o difratograma da argila Brasgel natural apresentado na Figura 2, observa-se o aparecimento do pico a uma distância interplanar de ( $d=1,300$  nm), que segundo Souza Santos (1989) é característico do grupo da esmectita. Observou-se também a presença do quartzo, caracterizado pelas distâncias interplanares de  $d=0,424$  nm e  $d=0,334$  nm (Souza Santos, 1989).

Analisando os difratogramas (Figuras 1 e 2), foi possível verificar que após a ativação térmica ocorreram de fato modificações estruturais. Os picos referentes às argilas esmectitas foram afetados, este fato foi evidenciado pela diminuição da intensidade do pico característico da esmectita.

Qualitativamente, a argila ativada termicamente a 500 °C apresenta elevado teor de argilomineral esmectítico. No entanto, verifica-se também a de quartzo em todas as amostras. Estes resultados estão em concordância com os encontrados na literatura (Rodrigues, 2003).

Os resultados obtidos para a área específica da amostra de argila Brasgel natural e modificada termicamente a 500°C encontra-se na Tabela 2.

Argila Brasgel	Área (BET) (m <sup>2</sup> /g)	Volume microporos (cm <sup>3</sup> /g)	Volume mesoporos (cm <sup>3</sup> /g)
Natural	73	0,009913	0,07259
500 °C	66	0,0080	0,0853

Tabela 2: Propriedades texturais da argila Brasgel natural.

Observa-se que valor de microporos (0,009913 cm<sup>3</sup>/g) é bem inferior ao valor de mesoporos (0,07259 cm<sup>3</sup>/g) estando em concordância com a literatura (Bergaya

et al., 2006), onde na argila esmectítica existem mais quantidade de mesoporos que microporos.

Os resultados das propriedades texturais mostram que a área superficial específica praticamente permaneceu inalterada (pois os valores das áreas superficiais específicas estão dentro dos 10% da faixa de erro do equipamento). Existe também um aumento do volume mesoporoso com o aumento da temperatura. De acordo com Bojemueller et al., (2001), para longos períodos de calcinação (superior a 12 h) e altas temperaturas (superior a 400 °C) existem modificações nas bordas com desintegração de várias folhas, criando mesoporos e liberando íons alumínio ou cátions hidroxialumínio.

A isoterma de adsorção de Nitrogênio da argila Brasgel natural e modificada termicamente a 500°C encontra-se nas Figuras 3 e 4, respectivamente.

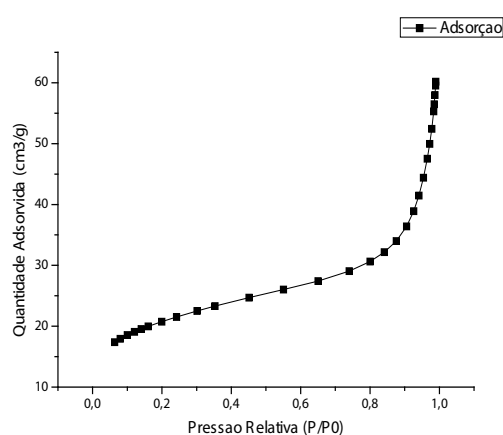


Figura 3: Isoterma de adsorção de Nitrogênio da argila Brasgel natural.

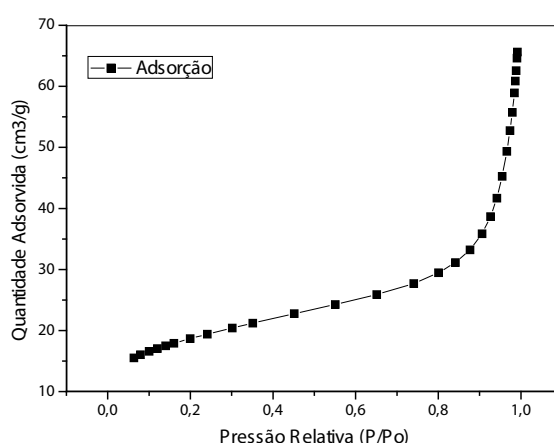


Figura 4: Isoterma de adsorção de Nitrogênio da argila Brasgel natural.

As Figuras 3 e 4 mostram a forma clássica de uma isoterma de adsorção. Na região de baixa pressão, de  $P/P_0 = 0$  a  $0,2$ , a adsorção ocorre na superfície externa das partículas e a superfície de microporos, se tais poros (diâmetro 0-2 nm) existem. Em

altas pressões relativas ( $0,4 < P/P_0 < 0,95$ ), a adsorção da segunda e terceira camada ocorre acompanhada pela condensação em mesoporos (4-40 nm). Finalmente, às pressões relativas  $> 0,95$ , a condensação em macroporos (40 nm) ocorre (Bergaya et al., 2006).

Os resultados obtidos para a percentagem de remoção (%Rem) e capacidade de remoção ( $q_{eq}$ ), através do planejamento fatorial  $2^2$  com triplicata no ponto central para o sistema de remoção simples de níquel estão apresentados na Tabela 3.

Ensaio	Variáveis		Brasgel Natural		Brasgel Modificada	
	$C_i$ (mg.L <sup>-1</sup> )	pH	% Rem	$q_{eq}$ (mg.g <sup>-1</sup> )	% Rem	$q_{eq}$ (mg.g <sup>-1</sup> )
1	10	3	49,45	0,36	52,33	0,32
2	50	3	49,16	1,75	34,78	1,20
3	10	5	75,08	<b>2,67</b>	63,77	<b>2,20</b>
4	50	5	<b>90,00</b>	0,66	<b>63,88</b>	0,39
5	30	4	73,61	1,59	44,33	0,86
6	30	4	67,92	1,47	20,62	0,40
7	30	4	74,68	1,61	46,39	0,90

TABELA 3. Resultados obtidos do planejamento experimental  $2^2 + 3$  pontos centrais para a argila Brasgel na remoção de níquel.

De acordo com as análises dos teores de níquel, verificou-se que os maiores percentuais de remoção foram nos ensaios 4, com porcentagens de 90%, para uma concentração inicial de 50 mg.L<sup>-1</sup> e pH de 5. Enquanto que as melhores capacidades de remoção foram alcançadas nos ensaios 3 com valor de 2,67 de metal/g de argila para os menores valores de concentração de 10 (mg.L<sup>-1</sup>) e pH 5. A argila Brasgel modificada termicamente a 500 °C seguiu o mesmo comportamento da argila natural, onde os melhores resultados são vistos para o nível mais elevado de pH (pH = 5). A mesma removeu até 63,88% de níquel, com uma concentração inicial ( $C_i$ ) igual a 50 mg.L<sup>-1</sup> (nível mais alto de concentração).

Fases de hidróxidos (íons dos metais pesados) podem formar-se como precipitados sobre a superfície dos argilominerais, especialmente quando as concentrações dos íons dos metais pesados são mais elevadas do que aquelas encontradas em águas naturais, e o pH está próximo ao neutro ou alcalino. No entanto, como Tiller (1996) referenciou é difícil explicar os resultados das interações sólido - solução em termos de precipitação. O pH, muitas vezes, tem uma forte influência sobre o grau de adsorção porque afeta a natureza do cátion do metal pesado (Jackson, 1998; Garcia et al., 1999). Geralmente, o pH elevado favorece a adsorção através da produção de cátions hidroxilas (Jackson, 1998). Com o pH elevado também pode resultar em maior especificidade dos argilominerais dos íons de metais pesados em relação aos íons de metais alcalino-terrosos, provavelmente por causa da tendência muito maior dos íons

de metais pesados para hidrolisar (McBride, 1991).

## 4 | CONCLUSÕES

Dessa forma, conclui-se de acordo com os resultados de caracterizações, que a argila pertence ao grupo das esmectitas possuindo assim, caráter que lhes conferem propriedades específicas e favoráveis frente aos processos adsorptivos. Foi visto ainda, que a modificação térmica a 500°C da argila Brasgel provocou algumas alterações estruturais.

Os resultados relacionados ao percentual de remoção e capacidade de remoção de níquel para as duas argilas estudadas foram satisfatórios, tendo em vista que a argila natural removeu 90% de níquel. As condições que apresentaram melhores resultados foram os maiores níveis estudados de concentração inicial e pH (50 mg.L<sup>-1</sup> e 5). A argila Brasgel natural apresentou maior eficiência na remoção de níquel, quando comparada a argila Brasgel modificada termicamente a 500 °C, o que a torna promissora, tendo em vista de não haver necessidade de sua modificação tornando todo o processo viável técnico e economicamente.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a Petrobras, a CAPES pelas bolsas concedidas e a Bentonisa pelo fornecimento da argila.

## REFERÊNCIAS

- ABREU, S. F. **Recursos minerais do Brasil**. Edgard Blücher Ltda, Ed. vol.1 p 324. São Paulo, 1973.
- BERGAYA, F.; THENG, B. K. G.; LAGALY, G. **Handbook of Clay Science**. Elsevier, 2006.
- BOJEMUELLER, E.; NENNEMANN, A.; LAGALY, G. **Enhanced pesticide adsorption by thermally modified bentonites**. Applied Clay Science, v. 18, p. 277-284, 2001.
- CHOY, J. H.; KWAK, S.Y.; HAN, Y.S.; KIM, B.W. **New organo-montmorillonite complexes with hydrophobic and hydrophilic functions**. *Mat. Let.*, v.33, p.143-147 1997.
- GARCIA SANCHEZ, A.; ALASTUEY, A.; QUEROL, X. **Heavy metal adsorption by different minerals: application to the remediation of polluted soils**. Science of the Total Environment, v. 242, p. 179-188, 1999.
- JACKSON, T. A. **The biogeochemical and ecological significance of interactions between colloidal minerals and trace elements**. In: PARKER, A.; RAE, J. E. (Eds.). Environmental Interactions of Clays. Berlin: Springer-Verlag, 1998. p. 93-205.
- KAYA, A.; ÖREN, A. H.; **Adsorption of Zinc Aqueous Solutions to Bentonite**. *J. Hazard. Mater.* v.125, p.183-189, 2005.
- LIMA, W. S. **Estudo da aplicação de argilas para atenuação de metais pesados destinadas à aplicação em aterro de resíduo industrial**. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química,

Universidade Federal de Campina Grande – UFCG; Campina Grande – PB, 2011.

LIMA, W. S.; RODRIGUES, M. G. F.; BRITO, A. L. F.; PATRÍCIO, A. C. L.; MOTA, M. F. **Planejamento Experimental da Remoção de Metais Pesados em Efluentes Sintéticos**. 26º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2011, Porto Alegre – RS, 2011.

McCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOT, P. **Unit operations of chemical engineering**. 6. ed. McGraw-Hill Book Company, 2000. p. 816-817.

MINITAB Inc. **Statistical Software Data Analysis Software**. Version 15, 2006.

MONTGOMERY, D. C. **Desing and Analysis of Experiments**, *Jonh Wiley & Sons*, New York, EUA, 1996.

MOTA, M. F.; Silva, J. A.; QUEIROZ, M. B.; LABORDE, H. M. y RODRIGUES, M. G. F. **Organophilic Clay for Oil/Water Separation Process by Finite Bath Tests**. *Braz. J. Petr. G.*, p 097-107, 2011.

PEREIRA, K. R. O. **Estudo, em escala de laboratório, do uso de argilas do tipo Bofe na obtenção de argilas organofílicas e ativadas**. 2008, 140p. Tese (Doutorado de Engenharia Metalúrgia e de Materias) Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

RODRIGUES, M. G. F. **Physical and catalytic characterization of smectites from Boa-Vista, Paraíba, Brazil**. *Cerâmica*, v.49, p 146-150, 2003.

SOUZA SANTOS, P. **Ciência e Tecnologia de Argilas**. 2ª ed., Ed. Edgard Blücher Ltda., v. 1-3, 1992.

SOUZA SANTOS, P. **Ciência e tecnologia de argilas**. 2. ed. São Paulo, SP: Edgard Blücher, 1989. v. 1.

TILLER, K. G. **Soil contamination issues: past, present and future, a personal perspective**. In: NAIDU, R.; KOOKANA, R. S.; OLIVER, D. P.; ROGERS, S.; MCLAUGHLIN, M. J. (Eds.). *Contaminants and the Soil Environment in the Australasia-Pacific Region*. Dordrecht: Kluwer, 1996. p. 1-27.



## REMOÇÃO DO CORANTE DIRECT BLACK 22 ATRAVÉS DE ADSORÇÃO

**Déborah Fernanda Mamedes da Silva**

Centro Universitário Tabosa de Almeida;  
ASCES-UNITA  
Caruaru- PE

**Deivid Sousa de Figueiroa**

Centro Universitário Tabosa de Almeida;  
ASCES-UNITA  
Caruaru- PE

**RESUMO:** O agreste Pernambucano produz altos volumes de efluentes líquidos contendo corantes na produção têxtil, essa pigmentação impede a fotossíntese da flora aquática e são considerados tóxicos, para tratamento desses efluentes existem vários processos, sendo a adsorção um método bastante efetivo. Este trabalho avaliou a capacidade adsorptiva do carvão ativado produzido a partir da casca da batata, em efluente sintético contendo o corante Direct Black 22. O sistema de banho finito operado com variação de dois fatores a agitação (0 rpm, 100 rpm, 200 rpm) e a concentração do corante (0,02 g/L, 0,05g/L e 0,08 g/L) mantendo 5 h como tempo de equilíbrio. A remoção do Direct Black 22, manteve-se entre 55% e 98,75%, tendo maior percentual de remoção usando maior concentração (0,08 g/L) e agitação (200 rpm).

**PALAVRAS-CHAVE:** indústria têxtil; tratamento de efluentes; adsorção; carvão ativado.

**ABSTRACT:** The harsh Pernambuco produces high volumes of liquid effluents containing dyes in the textile production, this pigmentation prevents the photosynthesis of the aquatic flora and are considered toxic, to treat these effluents there are several processes, being the adsorption a very effective method. This work evaluated the absorptive capacity of the activated carbon produced from the potato peel in a synthetic effluent containing the Direct Black 22 dye. The finite bath system was operated with a two-factor agitation (0 rpm, 100 rpm, 200 rpm) and the dye concentration (0.02 g / L, 0.05 g / L and 0.08 g / L) maintaining 5 h as the equilibrium time. The removal of Direct Black 22, remained between 55% and 98.75%, having a higher percentage of removal using higher concentration (0.08 g / L) and agitation (200 rpm).

**KEYWORDS:** textile industry; wastewater treatment; adsorption; activated charcoal.

### 1 | INTRODUÇÃO

Abrangendo várias indústrias de transformação química, o agreste de Pernambuco produz altos volumes de efluentes líquidos na produção têxtil. Caracterizado principalmente pela presença de poluentes orgânicos e corantes, o impacto ambiental causado pelo efluente têxtil se deve,

principalmente, à presença de altas concentrações de corantes, resultantes da não fixação à fibra durante o processo de tingimento.

Cerca de 70% de corantes aplicados em processos têxteis são corantes azo, onde 80% desses corantes são utilizados nas lavanderias da região, apresentam um ou mais grupos de cromóforos do tipo -N=N- ligados a estruturas aromáticas substituídas. (VAN DER ZEE, 2002; FERRAZ JR. et al., 2011).

A atividade industrial vem crescendo, fazendo com que grandes volumes de efluente sejam descartados no ambiente, com isso se faz necessário o desenvolvimento de tecnologias de baixo custo e eficientes que possam remediar os impactos ambientais que o progresso industrial vem trazendo, uma das técnicas usadas para tratamento desse tipo de efluente, é a adsorção.

Esta técnica vem ganhando bastante destaque ao longo dos anos mostrando-se eficiente no tratamento de efluentes contaminados, ela consiste na incorporação de um adsorbato, que pode ser encontrado no estado líquido ou gasoso, na superfície de um material que seria o adsorvente, geralmente apresentado no estado sólido. (ALMEIDA, 2015).

Segundo YU et al. (2000), vários processos vêm sendo desenvolvidos pelas engenharias com o intuito de diminuir a concentração de poluentes contidos em efluentes industriais líquidos, nesse sentido o processo de adsorção se mostra bastante promissor, visto que os adsorventes podem ser produzidos a partir de resíduos agroindustriais, sem valor agregado e serem transformados em materiais altamente seletivos.

A batata (*Solanum tuberosum* L.) é vastamente utilizada em processos industriais, como exemplo, a indústria de bebidas e a panificação, devido a possibilidade da geração de produtos diversificados como pães e vinhos. Durante o seu processamento, aproximadamente 35 % de sua composição é transformada em resíduos sólidos e líquidos, neste sentido, se faz necessária a viabilização de estudos que objetivem agregar valor a este grande volume de resíduo gerado durante o processo de beneficiamento da batata (ALFREDO, 2015).

O uso de tratamento convencional das lavanderias locais, que possuem uma alta produção de efluentes, um alto consumo de água em uma região que possui um déficit hídrico é um grande problema ambiental.

Diante do exposto, este trabalho teve por finalidade desenvolver um material de baixo custo, com características adsorventes, a partir do resíduo do beneficiamento da batata, que possa ser utilizado para a amenização ou até mesmo a remoção do corante Direct Black 22, tetra-azo de um efluente simulado de indústria de beneficiamento têxtil

## 1.1 Direct black 22

A Estrutura molecular do corante Direct Black 22 (FIGURA 1).

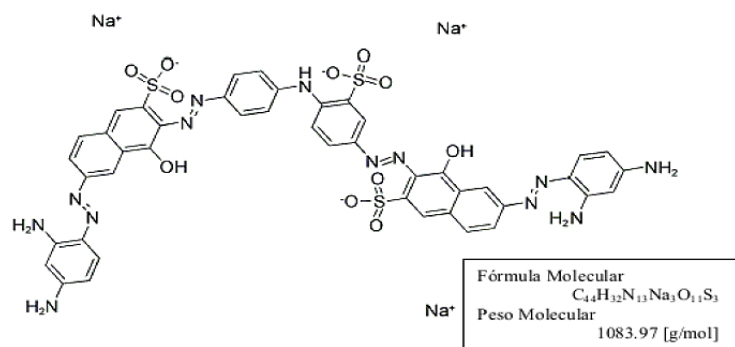


Figura 1 - Corante Direct Black 22, tetra-azo.

Fonte: Amorim, 2010.

O corante Direct Black 22 faz parte do grupo de corantes azos que são o maior e mais importante grupo de corantes principalmente devido a sua síntese simples. Cerca de 10 a 15% é liberado ao meio ambiente durante sua fabricação e aplicação através, principalmente dos despejos de efluentes

## 1.2 Impacto ambiental

O principal problema ambiental causado pelos corantes é a sua remoção dos efluentes, onde pode ter a concentração menor que 1 ppm mas sua cor será sempre visível, mesmo que em concentrações muito baixas, sendo mais fácil sua identificação (ZOLLINGER, 1991).

Essa pigmentação impede a penetração da luz impedindo a fotossíntese da flora aquática, e por serem estáveis à luz, são resistentes a digestão aeróbia e não são biologicamente degradáveis tendo extrema importância tratar os efluentes que contêm corantes antes de os descarregarem para o meio ambiente (ARDEJANI et al., 2008; ARDEJANI et al., 2007; CLAUSEN e TAKASHIMA, 2007).

Sendo uma grande ameaça para o ambiente o lançamento de muitos corantes azos, assim como também seus respectivos produtos de degradação são considerados tóxicos e mutagênicos (ŞAHIN, S; DEMIR, C; GÜÇER, S 2007; LOPES et al, 2004).

A resolução CONAMA 430/11 dispõe sobre condições e padrões de lançamento de efluentes em corpos de água receptores de efluentes. No artigo 24 do capítulo IV cita que “Os efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados, direta ou indiretamente, nos corpos de água, após o devido tratamento e desde que obedeçam às condições, padrões e exigências dispostos nesta Resolução e em outras normas aplicáveis”.

## 1.3 Adsorção

O processo de adsorção (FIGURA 2) é composto pela presença de um adsorvente, que realiza a adsorção de forma seletiva na superfície do adsorbato. Este processo

pode ser realizado de duas formas, através da adsorção física ou da adsorção química (SANTOS, 2011).

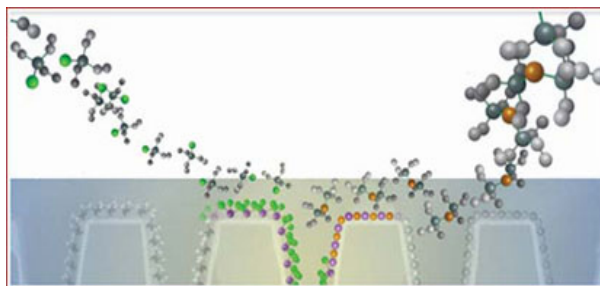


Figura 2-Processo de adsorção.  
Fonte: Peneiras moleculares, 2016.

Adsorvente é uma substância geralmente sólida, que exibe uma área superficial onde se desenvolvem os fenômenos da adsorção. O adsorbato é o fluido em contato com o adsorvente. As espécies químicas contidas no adsorbato são retidas pelo adsorvente, que geralmente são sistemas sólidos com partículas porosas e composto por micropartículas. As características que influenciam no processo de adsorção são: área superficial, porosidade, grupos funcionais e conteúdo de matéria mineral (MOURA, 2001).

Frequentemente o carvão ativado (FIGURA 3) vem sendo utilizado para controlar poluição ambiental, é usado como adsorvente para remover compostos orgânicos e espécies tóxicas de efluentes industriais, sua capacidade de remoção vai depender basicamente de sua porosidade e região de superfície. A adsorção de carvão ativado é uma das técnicas mais eficazes para a remoção de íons metálicos em águas residuais. Vários fatores vão influenciar no desempenho do adsorvente no processo, tais como, tipo de carvão ativado, carbono e características físico-químicas dos efluentes a serem tratados (DE LIMA, L.S., et al, 2011).

### Estrutura do grão de carvão ativado

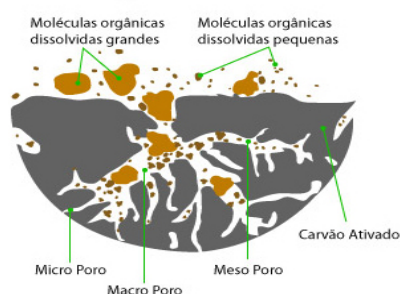


Figura 3-Estrutura do carvão ativado.

Fonte: Macroven Foda, 2016.

Nos últimos anos a minimização ou reaproveitamento de resíduos sólidos gerados nos diferentes processos industriais tem ganhado bastante atenção, resíduos

da indústria de alimentícia envolvem quantidades apreciáveis de casca, caroço e outros que são fonte de matéria orgânica, servem como fonte de proteínas, enzimas e óleos essenciais, passíveis de recuperação e aproveitamento. no Brasil se constitui a prática de uma forma bem generalizada, tanto no caso dos efluentes líquidos, como também nos sólidos (POLO et al., 1988).

A batata é cultivada em aproximadamente 120 países e consumida por mais de um bilhão de pessoas em todo o mundo e de acordo com dados recentes do Centro Internacional da Batata, atualmente a batata é a terceira cultura alimentar mais importante no mundo, ficando atrás apenas do arroz e do trigo. Esse crescimento produtivo é ótimo quando se trata do setor econômico, porém, a medida que o consumo aumenta, também respectivamente a geração de resíduo orgânico. Torna-se viável o estudo da utilização da casca da batata em processos de adsorção como material alternativo para o tratamento de efluentes (COOPERCITRUS, 2002).

## 2 | MATERIAIS E MÉTODOS

### 2.1 Materiais

- Casca da Batata;
- Vidrarias: becker, bureta, balão volumétrico, erlenmeyer, kitassato, pipeta graduada, proveta graduada;
- Peneira, (200 *mesh*);
- Ácido Clorídrico (HCl);
- Agitador mecânico, (Marconi MA 147);
- Agitador mecânico (Fisaton, 713D);
- Balança analítica, (Marte – AI 200 C);
- Agitador/Aquecedor – IKA;
- Forno Mufla;
- Estufa (Fanem – 315 SE);
- Espectrofotômetro de UV – Visível, (Shimadzu , UV 1800);
- Água Destilada;
- Corante Direct Black 22;
- Papel Filtro.

## 2.2 Preparação do carvão ativado

A figura 4 apresenta todas as etapas do processo de preparação do adsorvente utilizado no presente trabalho.



Figura 4- Fluxograma do processo de Produção do carvão ativado

Fonte: Própria,2017.

Para as amostras serem submetidas ao processo de calcinação, retirou-se a umidade através de secagem em estufa à 60°C até a obtenção da massa constante. A figura 5 mostra a casca da batata após a secagem, e durante a Pesagem.



Figura 5 - Casca de Batata Seca

Fonte: Própria,2017.

Pesou-se aproximadamente  $35,0 \pm 1,0$  g da matéria-prima (casca batata seca) em capsulas de porcelana.

Após a pesagem a casca da batata seca foi levada ao forno do tipo mufla, previamente aquecido a 700°C por 1 hora, para fazer a carbonização, onde as amostras permaneceram por 10 minutos como mostra na Figura 6.



Figura 6 - Casca batata calcinada

Fonte: Própria,2017.

Pesou-se aproximadamente 7,0 g da matéria-prima (casca batata seca) calcinada em capsulas de porcelana e posteriormente foram adicionadas 20 mL de ácido clorídrico 0,1 M onde o ativante permaneceu em contato com a amostra durante 10 minutos, para aumentar a superfície de poros, aumentando assim seu poder adsortivo.



Figura 7- Casca batata calcinada

Fonte: Própria,2017.

Na sequência foi lavado com água destilada, até que o pH atingisse a neutralidade como mostra na Figura 8, e logo após secos em estufa à 60°C até que atingisse massa constante, posteriormente as amostras foram moídas e peneiradas em malha de 200 mesh (adaptado de BERNARDES, 2009).



Figura 8 - Lavagem do Carvão

Fonte: Própria,2017.

### 2.3 Preparação das amostras contendo corante direct black 22, tetra-azo

As amostras do efluente sintético (FIGURA 9), foram preparadas de acordo com

a matriz de planejamento.

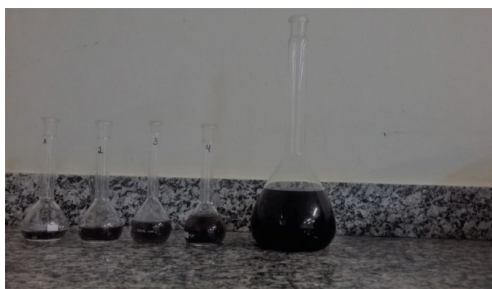


Figura 9 - Efluente Líquido industrial sintético

Fonte: Própria,2017.

Para a preparação dos efluentes líquidos industriais sintéticos, realizou-se um planejamento experimental onde as concentrações das soluções sintéticas foram de 0,02, 0,05 e 0,08 g/L.

## 2.4 Sistema de banho finito

Os ensaios de banho finito foram preparados de acordo com a matriz de planejamento experimental utilizada. Adicionou-se 0,5 g de carvão ativado a 50 mL dos efluentes industriais sintéticos com concentrações seguindo os níveis do planejamento fatorial adotado. Após adicionar, o conjunto (efluente sintético + carvão ativado) as amostras foram levadas para agitação, com rotações que também seguiram os níveis adotados no planejamento e permaneceram por durante 5 horas, de forma a garantir o equilíbrio do sistema, mostrado na Figura 10.



Figura 10 - Sistema Banho Finito.

Fonte: Própria,2017.

## 3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

As tabelas 4 e 5 mostram a matriz de planejamento experimental juntamente com a absorvância e os valores obtidos da variável de resposta remoção de corante.



Concentração Inicial	Agitação	Absorbância
0,02	0	0,044
0,08	0	0,033
0,02	200	0,031
0,08	200	0,031
0,05	100	0,062

Tabela 4 – Absorbância

Fonte:Própria,2017

Ensaio	Absorbância	Índice de remoção
1	0,044	55%
2	0,033	97,5%
3	0,031	95%
4	0,031	98,75%
5	0,062	60%

Tabela 5 - Índice de remoção do Corante

Fonte:Própria,2017.

Analisando as tabelas 4 e 5, pode-se observar que o maior percentual de remoção do corante foi obtido fazendo uso de maior concentração, 0,08 g/L, e maior agitação, 200 rpm, obtendo um percentual de 98,75%. As menores remoções 55 e 60% encontraram-se quando se utilizou concentrações de 0,02 e 0,05 g/L e agitações de 0 e 100 rpm, respectivamente.

Kelm, 2016, usando o processo oxidativo fenton no mesmo corante (Direct Black 22) obteve percentual de remoção máximo de 92% variando as concentrações de  $Fe^{2+}$  e de  $H_2O_2$  durante o processo.

Já Oliveira *et al*, 2015, trabalhando com carvão ativado comercial e corante índigo nas concentrações de 5 e 10 mg/L obteve remoção de mais de 65% nas soluções do corante em ambas as concentrações estudadas, observando-se uma estabilização a partir de 30 min de adsorção.

Diettrich 2016, usando As cascas de bergamota da espécie "Ponkan" (*Citrus reticulata*) como precursor do carvão ativado e testando o azul de metileno como corante, à concentração de 70 ppm, observou remoção de aproximadamente 98%. O percentual permaneceu constante próximo aos 40 min, estabelecendo-se entre 98,6 e 98,7%, o que indica uma taxa de adsorção bastante elevada.

## 4 | CONSIDERAÇÕES FINAIS

A obtenção do carvão através da casca de batata mostrou-se possível, fazendo uso de um forno do tipo mufla e a utilização do ácido clorídrico 0,1 M como ativante.

A aplicação do adsorvente produzido a partir da casca da batata inglesa mostrou-se eficiente na remoção do corante Direct Black 22, com percentual máximo de 98,75%, fazendo uso de das maiores concentrações de corante e agitação.

Mesmo tendo atingido níveis satisfatórios de remoção do corante, os testes estatísticos aplicados, não mostraram níveis significantes nos efeitos causados pelos fatores utilizados (concentração e agitação) na variável de resposta analisada (% de remoção do corante).

Diante do exposto, pode-se constatar, mesmo ao analisarmos os dados estatísticos, que a proposta de desenvolvimento de adsorventes fazendo uso de material amiláceo (casca de batata) e sua aplicação na remoção do corante Direct Black 22, mostrou-se satisfatória. Para a otimização dos resultados, e melhor acompanhamento constatou-se a necessidade da ampliação dos níveis utilizados na matriz do planejamento fatorial adotado.

## REFERÊNCIAS

ALFREDO, A. P. C.; GONÇALVES, G. C.; LOBO, V. S.; MONTANHER, S. F\*; *Adsorção*; vol. 7 (6), pag. 1909-1920. *Rev. Virtual Quim.*, 2015.

ALMEIDA, J. M. F. *Aplicação*. 2015. 108 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, RN, Brasil, 2015.

AMORIM, S. M. *Avaliação*. 2010. 82 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal de Pernambuco (UFPE), Recife, 2010.

ARDEJANI, F. D.; BADI, K.; LIMAE, N. Y.; MAHMOODI, N.M.; ARAMI, M.; SHAFAEI, S.Z.; MIRHABIBI, A.R. (2007). *Numerical. Dyes and Pigments*, 73, 178-185.

ARDEJANI, F. D.; BADI, K.; LIMAE, N. Y.; SHAFAEI, S.Z.; MIRHABIBI, A.R. (2008). *Adsorption. Journal of Hazardous Materials*, 151, 730–737.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. NBR 9800:*Critérios*. Rio de Janeiro, 1987.

BERNARDES, Marianne. *Produção*. Monografia – Departamento Acadêmico de Química e Biologia da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2009.

CLAUSEN, D. N.; TAKASHIMA, K. (2007). *Efeitos*. *Química Nova*, 30 (8), 1896-1899.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE – CONAMA. Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011. *Dispõe*. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646>. Acesso em: 20/09/2016.

COOPERCITRUS. É batata! *Revista Coopercitrus*. Disponível em: <http://www.coopercitrus.com.br/index.php?pag=revista&p=materia&codigo=5579>. Acesso em: 10 Setembro 2016.

- DE LIMA, L. S.; ARAUJO, M. D. M.; QUINÁIA, S. P.; MIGLIORINI, D. W.; GARCIA, J. R. *Adsorption*. Chemical Engineering Journal, v.166, p.881–889, 2011.
- DIETRICH, L.; GONÇALVES, C.; VIEIRA, M.L.G.; PINTO, L.A. A.; OLIVEIRA, E.G. *ADSORÇÃO*. In: congresso brasileiro de engenharia química, 11., 2016, Fortaleza, CE.
- FERRAZ, A. D. N.; KATO, M. T.; FLORENCIO, L.; GAVAZZA, S. *Textile*. Water Science and Technology, 64 (8), 1581, 2011.
- FIGUEIREDO, J. L.; RIBEIRO, F. R. *Catálise Heterogênea*. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1987.
- KELM, M. A. P.; *APLICAÇÃO*. 2016. 41f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Ambiental) – Asces - Unita Associação Caruaruense de Ensino Superior e Técnico, CARUARU, PE, Brasil, 2016.
- MOURA, M. C. P. A., *Utilização*. Tese de Doutorado, PPGEQ, UFRN, Natal/RN, 2001.
- OLIVEIRA, M.K.S.; LIMA, G.C.; PORTELA, R.R.; OLIVEIRA, M.S.; *REMOÇÃO*. ABQ - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE QUÍMICA, GOIÂNIA, GO, Brasil, 2015.
- POLO, A.; ANDREAUX, F.; CERRI, C.C. & LOBO, M.C. *Resíduos orgânicos*. Decomposição biológica sob condições controladas. STAB, Açúcar, Álcool e Subprodutos, Piracicaba, v.6, n.3, p.53-56, 1988.
- SAHIN, S.; DEMIR, C.; GUÇER, S. (2007). *Simultaneous*. Dyes and Pigments, 73, 368-376.
- SANTOS, E. V. *Adsorção*. 2011. 103 p. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal/RN, 2011.
- SPINELLI, V. A.; LARANJEIRA, M. C. M.; FÁVERE, V. T.; KITAMURA, I.Y.. *Cinética e equilíbrio*. Polímeros: Ciência e Tecnologia, São Carlos, Julho/Setembro, vol. 15, n. 3, p. 218-223, 2005.5
- VAN DER ZEE, F. *Anaerobic*. Wageningen University, Wageningen, The Netherlands, 2002.
- YU, B.; ZHANG, Y.; SHUKLA, A.; SHUKLA, S.S.; DORRIS, K.L.. *The removal*. **Fuel**, v.87, p.3278–3285, 2008. Journal of Hazardous Materials, v. 80, p. 33-42, 2000.
- ZOLLINGER, H. (1991). *Color Chemistry*. Wiley - VCH, 2ª edição.

## INFLUÊNCIA DA PRESENÇA DE SAIS NA ADSORÇÃO DO CORANTE VERMELHO PROCION UTILIZANDO ALUMINA ATIVADA

### **Nathália Favarin da Silva**

Universidade Federal de Santa Maria,  
Departamento de Engenharia Química  
Santa Maria– RS

### **Enrique Chaves Peres**

Universidade Federal de Santa Maria,  
Departamento de Engenharia Química  
Santa Maria– RS

### **Guilherme Luiz Dotto**

Universidade Federal de Santa Maria,  
Departamento de Engenharia Química  
Santa Maria– RS

**RESUMO:** Neste trabalho, verificou-se o efeito da adição de bicarbonato de sódio ( $\text{NaHCO}_3$ ), carbonato de sódio anidrido ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) e cloreto de sódio cristal (**NaCl**) na adsorção do corante Vermelho Procion utilizando alumina ativada como adsorvente. Para a avaliação dos parâmetros termodinâmicos e da influência dos sais na adsorção do corante foram utilizados os modelos de Henry e Freundlich. Verificou-se que a presença de sais influenciou na capacidade de adsorção, mas não no formato das curvas, portanto o modelo de Freundlich mostrou-se o mais adequado para representar os dados experimentais. A presença de bicarbonato de sódio ( $\text{NaHCO}_3$ ) e carbonato de sódio anidrido ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) prejudicaram a adsorção do corante. Por outro lado, a presença de NaCl

favoreceu a adsorção. A maior capacidade de adsorção foi encontrada na solução com NaCl presente, no valor de  $401,3 \text{ mg g}^{-1}$  e remoção de aproximadamente 80 % do corante.

**PALAVRAS-CHAVE:** adsorção; sais; corante.

**ABSTRACT:** The influence of salts like  $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , and NaCl on the adsorption of Procion red dye using activated alumina was investigated in this work. The evaluation was carried out by the construction of equilibrium isotherms at different temperatures for each studied system. Henry and Freundlich models were used to interpret the experimental data. Thermodynamic parameters were also evaluated. It was found that the presence of salts affected the adsorption capacity, but the isotherms shape was not modified. Freundlich model was the most adequate to interpret the experimental data. The presence of  $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  prejudiced the procion red adsorption. On the contrary, adsorption was facilitated by the presence of NaCl. The higher adsorption capacity was found in the presence of NaCl, and was  $401.3 \text{ mg g}^{-1}$ . The respective removal percentage was 80%.

**KEYWORDS:** adsorption; salts; dye.

### 1 | INTRODUÇÃO

A adsorção é geralmente usada na

remoção de compostos orgânicos, presentes em efluentes industriais, e cuja remoção se torna difícil por processos de tratamentos biológicos convencionais (MOSQUETTA, 2010). A grande vantagem que a adsorção possui quando comparada com outros processos de separação, reside no fato desta apresentar uma elevada seletividade molecular, permitindo a separação de vários componentes com um baixo consumo energético (RUTHVEN, 1984). A adsorção pode ser afetada por vários fatores, tais como a estrutura molecular ou natureza do adsorvente, a solubilidade do soluto, o pH do meio, e a temperatura e diâmetro molecular do adsorbato (FOUST, 1982). A alumina, objeto é um material bastante utilizado por ser um material de baixo custo e estruturalmente estável, que pode ser preparado com uma grande variedade de tamanhos e distribuição de poros (SATTERFIELD, 1996; SILVA, 2005).

O tratamento de efluentes têxteis por adsorção é bastante estudado. Uma série de trabalhos relevantes têm desenvolvido adsorventes para o tratamento de soluções contendo corantes. No entanto, a maioria dos estudos usa os corantes em soluções sintéticas, contendo apenas este adsorbato. Efluentes têxteis em geral possuem também uma série de sais dissolvidos, os quais são utilizados na etapa de tingimento (PRIYA e SELVAN, 2017).

Neste trabalho, o objetivo foi verificar a influência dos sais bicarbonato de sódio ( $\text{NaHCO}_3$ ), carbonato de sódio anidrido ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) e cloreto de sódio cristal ([NaCl](#)) na adsorção do corante vermelho procion utilizando como adsorvente alumina ativada. Estas influências foram verificadas através de curvas de equilíbrio com os modelos de Henry e Freundlich.

## 2 | MATERIAIS E MÉTODOS

### 2.1 Material adsorvente

Como material adsorvente neste trabalho foi utilizado alumina comercial (ICETAR, 98% pureza p/p), com tamanho de partículas de (1,5–3 mm). Esta foi utilizada devido a grande área de superfície ( $250 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ), alta resistência e estabilidade térmica.

### 2.2 Corante

Neste trabalho, foi utilizado o corante Vermelho procion (fórmula empírica  $\text{C}_{52}\text{H}_{34}\text{O}_{26}\text{S}_8\text{C}_{12}\text{N}_{14}$ ), utilizado principalmente para a coloração de fibras têxteis.

### 2.3 Experimentos de Adsorção

A solução corante Vermelho procion foi obtida a partir de uma solução estoque ( $1 \text{ g L}^{-1}$ ). Os experimentos de adsorção foram realizados em um *shaker* com controle de temperatura (Solab, Brasil) a 250 rpm, com duração de 2 h para cada temperatura (esse tempo foi suficiente para atingir o equilíbrio). Desse modo, com o objetivo de conhecer a eficiência do adsorvente e influência dos sais, foram determinadas as isotermas de

adsorção para diferentes condições experimentais, como temperatura e adição de sais à solução. As isotermas foram obtidas nas temperaturas de 25 °C, 35 °C, 45 °C e 55 °C e nas concentrações iniciais de 50; 100; 200; 300 e 500 mg L<sup>-1</sup>, para os dois modelos de amostra, adsorvente com adição de sais (bicarbonato de sódio, carbonato de sódio anidrido e cloreto de sódio cristal; 0,005g) e somente o adsorvente, alumina ativada (0,05g). O pH utilizado foi o obtido nas próprias soluções, sem sofrer ajustes. Por fim, a leitura da absorbância foi realizada com auxílio do espectrofotômetro (UV/Vis) (Shimadzu, Japão), utilizando o comprimento de onda ( $\lambda=535\text{nm}$ ) do corante. A capacidade de adsorção no equilíbrio ( $q_e$ ) foi obtida pela equação 1.

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)}{m} V \quad (1)$$

Onde:  $C_0$  (mg L<sup>-1</sup>) é a concentração inicial de corante,  $C_e$  (mg L<sup>-1</sup>) é a concentração de equilíbrio,  $m$  (g) é a massa de adsorvente e  $V$  (mL) é o volume da solução

## 2.4 Modelos de Equilíbrio

Para a avaliação da influência dos sais na adsorção do corante foram utilizados os modelos de Henry e Freundlich. A lei de Henry é descrita pela equação 2 e utilizada quando o modelo da curva é linear. Freundlich está descrita pela equação 2.

$$q_e = K_H C_e \quad (2)$$

Onde:  $k_H$  (L g<sup>-1</sup>) é a constante de Henry.

$$q_e = k_F C_e^{1/n} \quad (3)$$

Onde:  $k_F$  ((mg<sup>1-c</sup>L<sup>c</sup>g<sup>-1</sup>), onde  $c=1/n_F$ ) é a constante de Freundlich,  $1/n_F$  o fator de heterogeneidade.

## 2.5 Avaliação dos Ajustes

Os valores dos parâmetros de equilíbrio foram determinados pelo ajuste dos modelos com os dados experimentais, através da regressão não linear, sendo que para isso foi utilizado o método de Quasi-Newton no software estatístico 9.1 (Statsoft, EUA). A qualidade do modelo foi medida através do coeficiente de determinação ( $R^2$ ), coeficiente de determinação ajustado ( $R^2_{adj}$ ) e o erro médio relativo (ARE).

## 2.6 Termodinâmica de adsorção

Para este trabalho foram estimados os parâmetros termodinâmicos: de variação de energia livre Gibbs padrão ( $\Delta G^0$ , kJ mol<sup>-1</sup>), variação de entalpia padrão ( $\Delta H^0$ , kJ mol<sup>-1</sup>) e variação da entropia padrão ( $\Delta S^0$ , kJ mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>), utilizando as Equações 4 e 5:

$$\Delta G = -RT \ln(k) \quad (4)$$

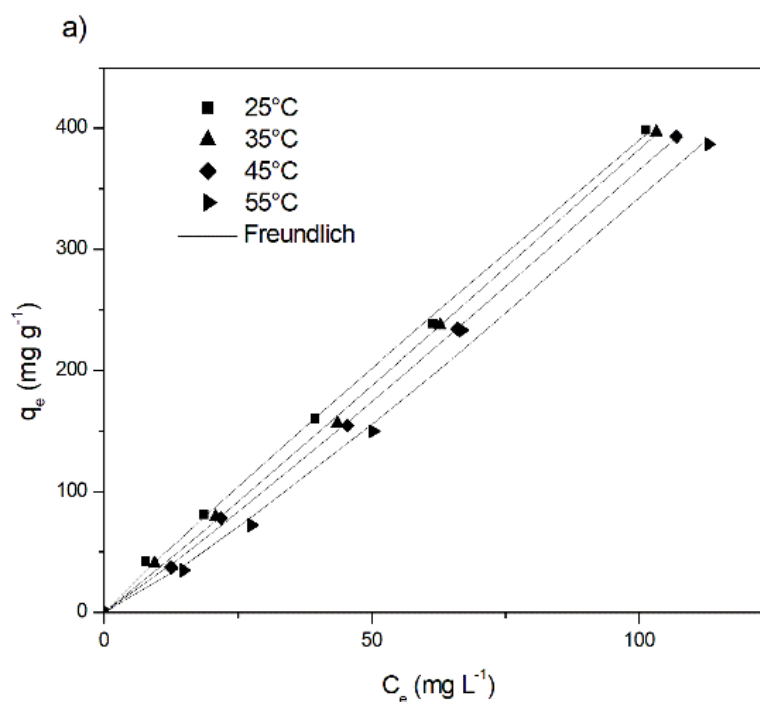
$$\ln(k) = \frac{-\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} \quad (5)$$

onde  $R$  é a constante universal ( $\text{kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ ),  $T$  é temperatura (K) e  $k$  é a constante termodinâmica padrão (adimensional), e este que foi obtido a partir dos parâmetros do modelo de isoterma de melhor ajuste.

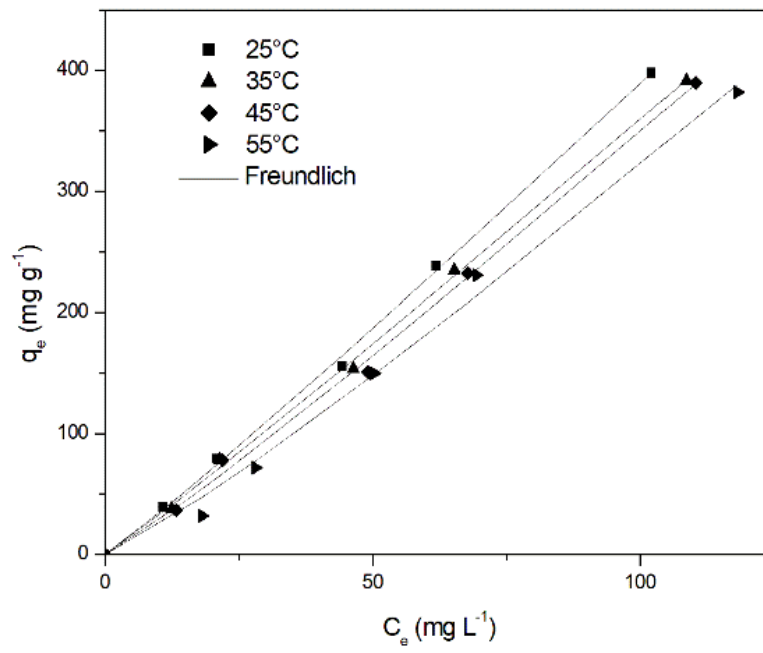
### 3 | RESULTADOS E DISCUSSÕES

#### 3.1 Isotermas de adsorção

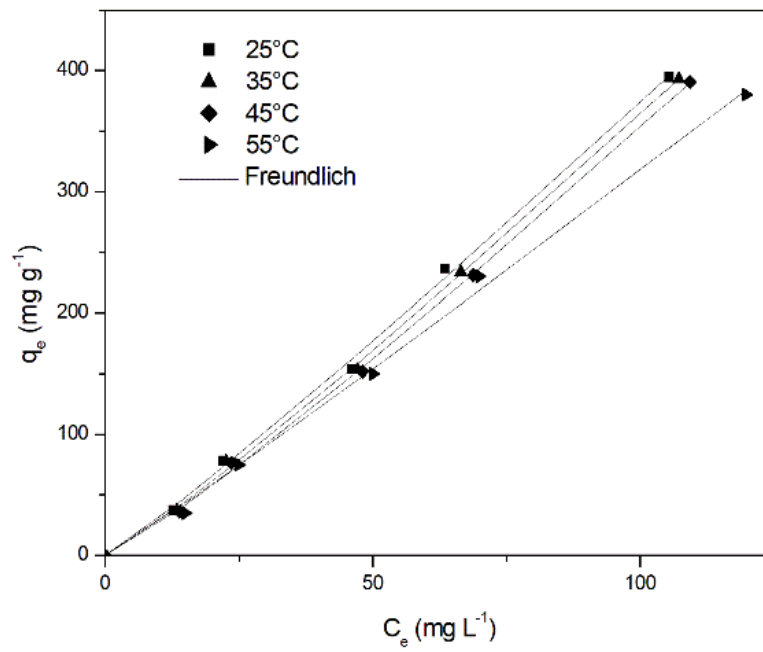
As isotermas de equilíbrio para adsorção de vermelho procion em alumina ativada são apresentadas na Figura 1. As curvas podem ser classificadas como curvas 'C'. Esse tipo de curva ocorre quando inicialmente há um comportamento linear dos dados de equilíbrio em baixas concentrações. Nas primeiras curvas de equilíbrio demonstradas na Figura 1, ocorre a adsorção do corante Vermelho Procion, com diferentes sais presentes



b)



c)





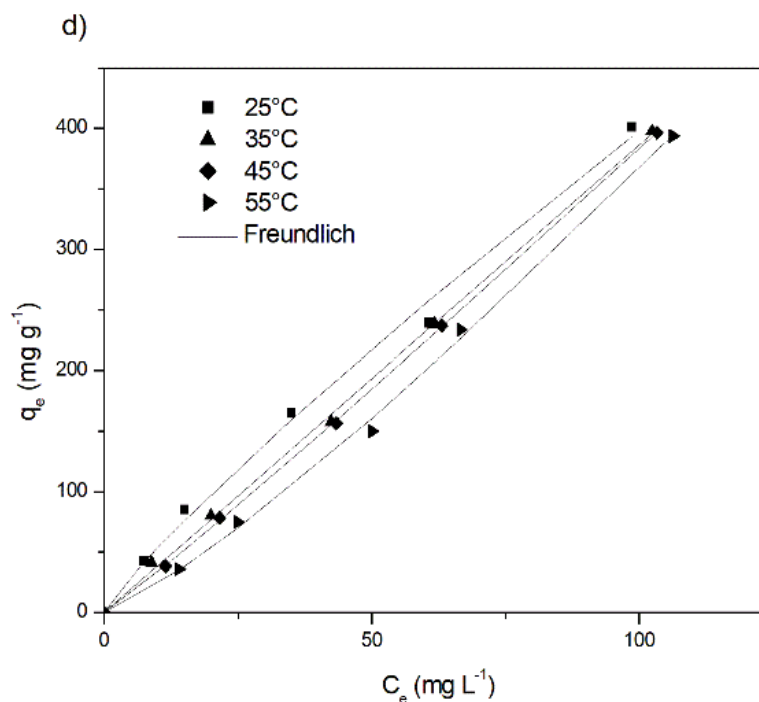


Figura 1: Isotermas de adsorção de Vermelho Procion com Alumina ativada com presença de sais: (a) somente adsorvente; (b)  $\text{NaHCO}_3$ ; (c)  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  e (d)  $\text{NaCl}$ .

Na Figura 1, pode-se ver que a capacidade de adsorção foi favorecida pela diminuição da temperatura, sendo os valores maiores valores de  $q_e$  atingidos em 25°C, independente da presença de sais na amostra. O pH da solução não houve variação significativa com a adição dos sais. A maior capacidade de adsorção foi encontrada na solução com  $\text{NaCl}$  presente, no valor de 401,3 mg g<sup>-1</sup> e remoção de aproximadamente 80 % do corante. Para a solução sem a presença de sais a capacidade de adsorção encontrada foi de 397,1 mg g<sup>-1</sup>.

Em relação as cargas presentes, nas soluções em que os sais bicarbonato de sódio ( $\text{NaHCO}_3$ ) e carbonato de sódio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) estiveram presentes houve diminuição da capacidade de adsorção do adsorvente, porém na solução com cloreto de sódio ( $\text{NaCl}$ ), aumento da capacidade de adsorção. Sendo assim, não há influência dos íons  $\text{Na}^+$  presentes na solução. Devido ao pH básico da solução, (pH≈8), há maior número de cargas negativas no sistema, sendo assim, a diferença entre as capacidades de adsorção ocorre devido a força iônica dos íons negativos ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) em solução ser menor do que a força iônica do íons cloreto ( $\text{Cl}^-$ ), sendo assim apenas com o cloreto de sódio há a neutralização das cargas, aumentando a capacidade de adsorção.

De acordo com os modelos de isotermas foram determinados os parâmetros das curvas de equilíbrio pelos modelos de Henry e Freundlich, visando selecionar o melhor modelo de adsorção. Estes resultados estão demonstrados na Tabela 1 e Tabela 2.

A presença de sais não influenciou no modelo das curvas, sendo assim o modelo de Freundlich apresentou melhor ajuste aos dados, uma vez que apresentou maiores valores de coeficiente de determinação ( $R^2 > 0,99$ ) e coeficiente de determinação

ajustado ( $R^2_{adj} > 0,99$ ) e valores mais baixos de erro relativo médio ( $ARE$ ) em comparação com os outros modelos. Além disso, os parâmetros de Freundlich apresentaram uma tendência clara em relação à temperatura. Quanto menor a temperatura, maior o valor da constante de Freundlich ( $k_f$ ), ou seja, maior a inclinação relativa a adsorção inicial. Além disso, o valor do coeficiente de heterogeneidade tem o valor aproximado de 1, isto ocorre, tipicamente em curvas do tipo C, por causa do comportamento linear, equiparando-se ao modelo de Henry.

Na Tabela 2, foi verificado que os valores de  $k_f$  nas isotermas com os sais  $\text{NaHCO}_3$  e  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  foram menores em relação aos valores para a solução somente com o corante. Já, para o  $\text{NaCl}$ , os valores de  $k_f$  foram superiores. Isso comprova que a presença de bicarbonato de sódio ( $\text{NaHCO}_3$ ) e carbonato de sódio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) é prejudicial para a adsorção de corante, ao passo que, a presença de  $\text{NaCl}$  favorece o processo.

### 3.2 Termodinâmica de adsorção

Os dados termodinâmicos ( $\Delta G^0$ ,  $\Delta H^0$  e  $\Delta S^0$ ) estão apresentados na Tabela 3. Os valores da constante termodinâmica padrão ( $k$ ) foram estimados a partir dos parâmetros Freundlich (TRAN et al., 2017).

A variação da energia de Gibbs demonstra que o processo de adsorção é favorável e espontâneo devido ao valor negativo. Além disso, verifica-se que quanto menor a temperatura menor o valor de  $\Delta G^0$ , mostrando que o processo tem maior capacidade de adsorção em temperaturas baixas. Através do sinal negativo da entalpia padrão ( $\Delta H^0$ ) verificou-se que o processo é exotérmico. Além disso, através do  $\Delta H^0$ , verificou-se que o mecanismo de adsorção ocorre através de interação eletrostática (entre 20 a 80  $\text{kJ mol}^{-1}$ ) (TRAN et al., 2017).

## 4 | CONCLUSÕES

Nesta pesquisa, foi utilizada alumina ativada comercial para adsorção do corante Vermelho Procion, com o objetivo de verificar a influência da adição de sais no processo, através das isotermas de equilíbrio de Freundlich e Henry. Verificou-se que as isotermas de Freundlich, apresentaram maior valor de  $R^2_{adj}$  e menores de  $ARE$ , apresentando assim o melhor ajuste dos dados. A maior capacidade de adsorção foi encontrada na solução com  $\text{NaCl}$  presente, no valor de  $401,3\text{mg g}^{-1}$  e remoção de aproximadamente 80% do corante. Além disso, verificou-se que os sais que possuem íons cloretos aumentaram a capacidade de adsorção, enquanto sais que possuíam carbonato tiveram influência negativa no processo de adsorção. Em relação aos parâmetros termodinâmicos verificou-se que o processo foi favorável, espontâneo e exotérmico.

Parâmetros das Iso- termas	Temperatura (°C)			
	25	35	45	55
Henry				
$k_H$	3,949	3,799	3,607	3,343
$R^2$	0,9979	0,9988	0,9979	0,9894
$R^2_{adj}$	0,9979	0,9988	0,9979	0,9894
$ARE$ (%)	6,775	3,251	5,264	14,541
Freundlich				
$k_F$ (mg g <sup>-1</sup> )(mg L <sup>-1</sup> ) <sup>-1/nf</sup>	4,905	3,385	2,684	1,830
$1/n_F$	0,950	1,026	1,067	1,135
$R^2$	0,9989	0,9991	0,9995	0,9961
$R^2_{adj}$	0,9986	0,9989	0,9994	0,9952
$ARE$ (%)	3,967	4,137	2,851	5,564

Tabela 1: Ajustes dos modelos de isotermas para adsorção de Vermelho Procion somente com Alumina Ativada.

Parâmetros das Isotermas	Presença de sais (25°C)			
	Somente Adsorvente	NaHCO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	NaCl
Henry				
$k_H$	3,949	3,836	3,675	4,117
$R^2$	0,998	0,9977	0,9962	0,9882
$R^2_{adj}$	0,9979	0,9977	0,9962	0,9882
$ARE$ (%)	6,775	2,961	7,102	12,32
Freundlich				
$k_F$ (mg g <sup>-1</sup> )(mg L <sup>-1</sup> ) <sup>-1/nf</sup>	4,905	3,014	2,602	7,234
$1/n_F$	0,950	1,055	1,079	0,870
$R^2$	0,9989	0,9988	0,9985	0,9951
$R^2_{adj}$	0,9986	0,9985	0,9981	0,9939
$ARE$ (%)	3,967	3,184	4,087	4,296

Tabela 2: Ajustes dos modelos de isotermas para adsorção de Vermelho Procion com diferentes sais.

Adsorvente	T (°C)	$\Delta G^0$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta H^0$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S^0$ (kJ mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )
Alumina Ativada	25	-4,791	-42,35	-1,843
	35	-2,657		
	45	-1,386		
	55	-1,043		

Tabela 3: Parâmetros termodinâmicos para adsorção de Vermelho Procion somente com Alumina Ativada.

## REFERÊNCIAS

FOUST, A.S. et al. **Princípios das Operações Unitárias**, 2 ed. Rio de Janeiro: LTC – Livros técnicos e Científico, 1982.

MOSQUETTA, R. **Remoção de cobre em álcool etílico hidratado combustível utilizando amêndoas de baru (*Dypterix alata*)**. Dissertação de mestrado. Universidade Federal de Uberlândia, 2010.

PRIYA, E. S. E SELVAN, P. S. ***Water hyacinth (Eichhornia crassipes) – An efficient and economic adsorbent for textile effluent treatment – A review***. Arabian Journal of Chemistry, 2017, Pages S3548–S3558.

RUTHVEN, D. M. ***Principles of adsorption and adsorption process***. Editora John Wiley & Sonns, New York, 1984.

SILVA, J.M. **Estéreo e sítio seletividade da epoxidação de diferentes terpenos com alumina obtida via sol-gel**. Dissertação de mestrado. – Campinas, SP, 2005.

TRAN, H. N. et al. ***Mistakes and inconsistencies regarding adsorption of contaminants from aqueous solutions: A critical review***. Water Research, 2017.

## ADSORÇÃO DE ÍNDIGO CARMINE UTILIZANDO MICROESFERAS DE ALGINATO (AL) E QUITOSANA (QT) PURAS E DOPADAS COM NIQUEL E FERRO.

### **Ana Clara Correia Queiroz da Silva**

Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará *campus* Quixadá – Ce.

### **Francisco Mateus Gomes do Nascimento**

Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará *campus* Quixadá – Ce.

### **Francisco Renan Lima Amorim**

Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará *campus* Quixadá – Ce.

### **Guilherme Augusto Magalhães Júnior**

Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará *campus* Quixadá – Ce.

### **Cícero Pessoa de Moura**

Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará *campus* Quixadá – Ce.

### **Rafael Ribeiro Portela**

Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará *campus* Quixadá – Ce.

### **Mayara Sousa de Oliveira**

Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará *campus* Quixadá – Ce.

**RESUMO:** O descarte de efluentes industriais têxteis na natureza sem o devido tratamento pode causar poluição ambiental e danos a fauna e flora, devido ao seu caráter tóxico, cancerígeno e recalcitrante. Desta forma, este trabalho tem como objetivos utilizar adsorventes naturais, obtidos a partir dos biopolímeros alginato e quitosana e dopá-los com metais, níquel e ferro, e avaliar o equilíbrio e a cinética de adsorção,

em batelada, do corante índigo carmine. Os adsorventes foram caracterizados via análise granulométrica e cinética de intumescimento. Os dados experimentais obtidos nos testes de equilíbrio foram ajustados segundo os modelos de Langmuir e Freundlich, e os da cinética de adsorção de acordo com Lagergren de pseudo primeira e segunda ordens. Os resultados obtidos nos testes de adsorção seguiram a mesma ordem das cinéticas de intumescimento, onde a ordem de remoção foi  $AlQt/Fe > AlQt/Ni > AlQt$ .

**PALAVRA-CHAVE:** Adsorção. Polímeros. Corante. Equilíbrio de adsorção. Cinética de adsorção.

**ABSTRACT:** The disposal of industrial effluents to nature without proper treatment can cause environmental pollution and damage to fauna and flora due to its toxic, carcinogenic and recalcitrant character. Taking that into consideration, works of research such as the use of natural adsorbents from alginate and chitosan biopolymers and doping them with metals, nickel and iron, and evaluate the equilibrium and batch adsorption kinetics of indigo carmine dye. The synthesized microspheres were characterized by granulometric analysis and kinetics of swelling. The experimental data obtained in the equilibrium tests were adjusted according to the Langmuir and Freundlich models, and the

kinetics of adsorption according to Lagergren of pseudo first and second order. The results obtained in the adsorption tests followed the same order of swelling kinetics. The removal order for  $AIQt /Fe > AIQt/Ni > AIQt$ .

**KEYWORDS:** Adsorption. Polymers. Dye. Adsorption Equilibrium. Adsorption Kinetic.

## 1 | INTRODUÇÃO

Ao longo dos anos a degradação e poluição do meio ambiente têm se intensificado e é um problema enfrentado mundialmente (FERNANDES, 2005), aliado a contaminação de águas naturais que tem sido um dos grandes problemas atuais do setor industrial.

A falta de tratamento adequado de efluentes por parte das indústrias, principalmente a indústria têxtil, que é a principal produtora de efluentes coloridos, podem contaminar corpos d'água e trazer diversos problemas, devido ao seu caráter recalcitrante (NEVES, 2016).

O problema observado para o tratamento desses efluentes é que eles possuem concentrações visíveis de corante e devido a sua estrutura aromática complexa, não são facilmente biodegradáveis. Quando esses efluentes são descartados sem um prévio tratamento em rios e lagos, impedem a penetração de luz, impedindo a realização da fotossíntese, além de causar mortandade dos peixes por serem tóxicos, ocasionando desequilíbrio ecológico. (BAZZO, 2015).

Devido a esses problemas, o interesse por tratamentos alternativos tem aumentado. Neste contexto, surge a adsorção, que é um eficiente método de remoção de corantes presentes em efluentes e também é utilizado para controlar a demanda bioquímica de oxigênio. Além disto, a utilização de adsorventes de baixo custo e a possibilidade de recuperação do adsorvente e adsorbato favorecem economicamente sua aplicação na indústria. (KANT, 2012).

Na literatura, encontram-se muitas pesquisas relacionadas a diversos tipos de materiais adsorventes como carvões ativados e materiais não convencionais, como os resíduos naturais celulósicos, principalmente bagaços em pó e carvões vegetais de coco (AKIRA *et al.*, 2002). Além desses, outros materiais vêm sendo utilizados como adsorventes que é o caso da quitosana.

A quitosana é um biopolímero, produzido a partir da desacetilização da quitina. Seus derivados têm sido utilizados para remoção de íons metálicos (WANG e YU, 2010) e de corantes (NGAH *et al.*, 2010). O alginato é um copolímero linear constituído de ácidos  $\alpha$ -L-gulurônicos e  $\beta$ -D-manurônicos com ligações 1-4. O material varia extensamente em termos de sua proporção entre os resíduos manurônicos (M) e gulurônicos (G), bem como em sua estrutura sequencial e grau de polimerização.

Deste modo, este trabalho tem por objetivo estudar o equilíbrio e a cinética de adsorção do corante índigo carmine (I.C.) em meio aquoso, utilizando adsorventes a

base de alginato (Al) e quitosana (Qt) puros e dopados com metais.

## 2 | MATERIAIS E MÉTODOS

### 2.1 Síntese e caracterização dos adsorventes:

As microesferas de alginato e quitosana (Al/Qt) foram preparadas pelo método de gotejamento via complexação polieletrólítica. Inicialmente preparou-se uma solução de Qt 1% em ácido acético 2%, permanecendo sob agitação magnética por 24 h. Depois misturou-se essa solução com cloreto de cálcio ( $\text{CaCl}_2$ ) 1%, resultando em uma solução de Qt 0,5%. Em seguida gotejou-se uma solução de Al 1% na razão m/m de Al/Qt 1:1, utilizando uma seringa comum acoplada a uma agulha de 21 mm de comprimento e 0,8 mm de diâmetro, na solução de QT 0,5 %. As microesferas formadas foram deixadas na solução por 24 horas, posteriormente secas a 60 °C durante 2 horas. Para a incorporação dos metais ferro e níquel nos adsorventes, seguiu-se o mesmo procedimento acima, porém na solução de quitosana foi adicionada 0,01g de nitrato de Fe(III) para microesferas dopadas com ferro e nitrato de Ni(II) para microesferas dopadas com níquel.

As microesferas sintetizadas foram caracterizadas por microscopia óptica, análise granulométrica e por cinética de intumescimento. A análise granulométrica foi realizada com o auxílio de um paquímetro, onde mediu-se o tamanho das microesferas ( $n=20$ ). A cinética de intumescimento relaciona a quantidade de água absorvida pelo complexo em um determinado tempo. A quantidade de água absorvida foi calculada pela subtração entre a massa no tempo final e o inicial, obtendo assim a massa de água absorvida no ensaio.

### 2.2 Estudo do equilíbrio de adsorção:

Os testes de equilíbrio foram realizados sob agitação constante de 150 rpm, em erlenmeyers de 125 mL, à temperatura ambiente (27 °C), durante 120 minutos. Utilizou-se um volume reacional de 25 mL de soluções aquosas do corante Índigo Carmine, nas concentrações de 5, 10, 25, 40, 50, 75 e 90  $\text{mg.L}^{-1}$ . A massa de adsorvente utilizada foi de 75 mg, obtendo-se uma dosagem de 3  $\text{g.L}^{-1}$ . Após o tempo reacional, alíquotas foram retiradas e analisadas em espectrofotômetro UV-Vis Thermo Evolution 300, no comprimento de onda de máxima absorção do corante (610 nm). Os dados experimentais foram ajustados segundo os modelos matemáticos de Langmuir (equação 1) e Freundlich (equação 2).

$$q_e = \frac{q_{\text{máx}} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (1)$$

$$q_e = K_f \cdot C_e^{1/n} \quad (2)$$

Onde:  $q_e$  é a capacidade adsorviva no equilíbrio ( $\text{mg.g}^{-1}$ ),  $q_{\text{max}}$  é a capacidade adsorviva máxima ( $\text{mg.g}^{-1}$ ),  $C_e$  é a concentração de corante no equilíbrio ( $\text{mg.L}^{-1}$ ),  $K_L$  é a constante de Langmuir ( $\text{L.mg}^{-1}$ ),  $K_F$  ( $\text{L.mg}^{-1}$ ) e  $n$  são constantes relacionadas ao processo adsorvivo, onde esta, relaciona-se a heterogeneidade do adsorvente.

### 2.3 Cinética de adsorção:

Para os experimentos de cinética de adsorção adotou-se as mesmas condições de temperatura, agitação e volume reacional utilizadas nos testes de equilíbrio. Utilizaram-se massas 25, 50 e 75 mg de cada adsorvente em um volume reacional de 25 mL de solução aquosas de corante com concentração de  $10 \text{ mg.L}^{-1}$ , obtendo uma dosagem de 1, 2 e  $3 \text{ g.L}^{-1}$ . Foram retiradas alíquotas em intervalos de tempos pré-determinados, e foram analisadas em espectrofotômetro UV-Vis Thermo Evolution 300, no comprimento de onda de máxima absorção do corante (610 nm). Os dados experimentais foram ajustados aos modelos de Langergren de Pseudo 1ª Ordem (equação 3) e 2ª Ordem (equação 4).

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (3)$$

$$t = \frac{1}{\frac{k_2 q_e^2}{q_e} + \frac{1}{q_e}} \quad (4)$$

Onde  $q_e$  é a capacidade adsorvida de corante no equilíbrio ( $\text{mg.g}^{-1}$ ),  $q_t$  é a quantidade adsorvida em um determinado tempo  $t$ ,  $k_1$  ( $\text{L.min}^{-1}$ ) e  $k_2$  ( $\text{L.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$ ) são as constantes de velocidade de pseudo primeira e segunda ordem.

## 3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 3.1 Síntese e caracterização dos adsorventes:

A Figura 1 apresenta as micrografias obtidas a partir de microscópio óptico das microesferas sintetizadas.





Figura 1. Micrografia óptica das microesferas (a) puras, (b) dopadas com níquel e (c) dopadas com ferro.

Fonte: Próprio autor, 2017.

Com o auxílio de um paquímetro, mediu-se o tamanho das microesferas, os resultados são mostrados na tabela 1:

Adsorventes	Tamanho	Desvio
	Médio	Padrão
Al/Qt	28 $\mu\text{m}$	$\pm 7,98 \mu\text{m}$
Al/QtNi	28 $\mu\text{m}$	$\pm 6,32 \mu\text{m}$
Al/QtFe	29 $\mu\text{m}$	$\pm 9,94 \mu\text{m}$

Tabela 1. Análise granulométrica dos adsorventes.

Fonte: Próprio autor, 2017.

Destaca-se que os adsorventes foram sintetizados pelo mesmo método utilizando agulhas do mesmo diâmetro para gotejamento, e por isso seus tamanhos não variaram consideravelmente, conforme mostra a tabela 1.

A Figura 2 apresenta o intumescimento das microesferas realizado em água destilada por uma hora:

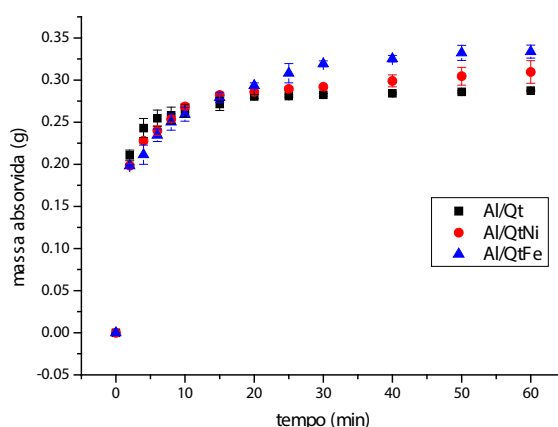


Figura 2. Cinética de intumescimento dos adsorventes.

Fonte: Próprio autor, 2017.

Pode-se observar na Figura 2 que a partir de 30 minutos de ensaio a quantidade de água absorvida não aumenta significativamente, semelhantes ao trabalho de MAGALHÃES Jr (2012) onde as microesferas de quitosana e goma do chichá alcançaram o equilíbrio em aproximadamente 40 minutos de ensaio. O intumescimento foi maior para as microesferas de Al/QtFe que absorveram aproximadamente 0,33g de água por 100 mg de microesferas, seguido pelas microesferas contendo Níquel (0,3g) e por último as microesferas puras (0,28g).

### 3.2 Equilíbrio de adsorção:

A Figura 3 apresenta a modelagem dos dados obtidos experimentalmente de acordo com os modelos matemáticos de Langmuir e Freundlich.

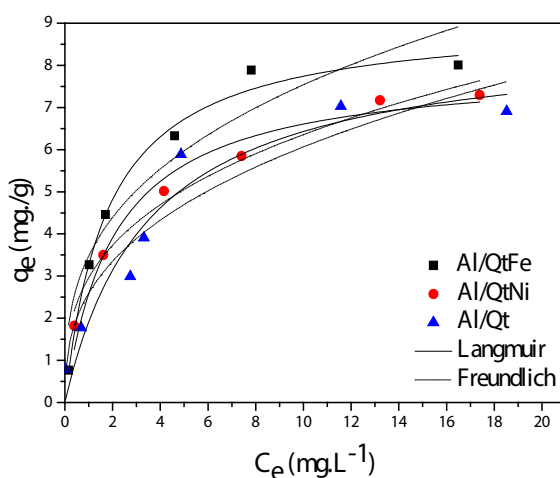


Figura 3. Isoterma de adsorção segundo os modelos de Langmuir e Freundlich.

Fonte: Próprio autor, 2017.

A Tabela 2 apresenta os parâmetros obtidos para as modelagens das isotermas de adsorção.

Adsorvente	Langmuir			Freundlich		R <sup>2</sup>
	K <sub>L</sub> (mg.L <sup>-1</sup> )	q <sub>max</sub> (mg.g <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	K <sub>F</sub> (mg.g <sup>-1</sup> )	N	
Al/Qt	2,54	3,42	0,923	2,59	2,71	0,894
Al/QtNi	1,08	7,34	0,966	2,96	3,02	0,96
Al/QtFe	0,78	11,55	0,989	3,48	2,97	0,897

Tabela 2. Parâmetros dos modelos de Langmuir e Freundlich ajustados aos dados experimentais.

Fonte: Próprio autor, 2017.

Os resultados mostram que o modelo de Langmuir foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais, obtendo valores de R<sup>2</sup> mais próximos de 1.

Destaca-se ainda que as microesferas dopadas com ferro obtiveram maior desempenho adsorptivo, com um  $q_{max}$  estimado por Langmuir de  $11,55 \text{ mg.g}^{-1}$ , seguido das microesferas de níquel com  $q_{max}$  de  $7,34 \text{ mg.g}^{-1}$  e por último as microesferas puras com  $q_{max}$  de  $3,42 \text{ mg.g}^{-1}$ . Analisando o  $K_F$ , constante de Freundlich que está relacionada a capacidade de adsorção, observa-se que este foi maior para as microesferas dopadas com metais mostrando que o processo adsorptivo foi mais intenso do que as microesferas puras.

Em relação a  $n$ , que expressa o grau de heterogeneidade do sistema adsorvente-adsorbato, os sistemas formados por Al/Qt dopados com metais apresentaram uma maior complexidade. Além disso, este parâmetro indica um sistema favorável de adsorção com valores de  $n$  ( $1 < n < 10$ ) e, portanto, os testes mostraram que as isotermas com microesferas dopadas com metais foram mais favoráveis que as microesferas puras.

### 3.3 Estudos do processo de adsorção:

Os valores experimentais da cinética de adsorção do corante índigo carmine em meio aquoso foram modelados de acordo com as equações de Lagergren de pseudo primeira e segunda ordem de acordo com a Figura 4 a seguir:

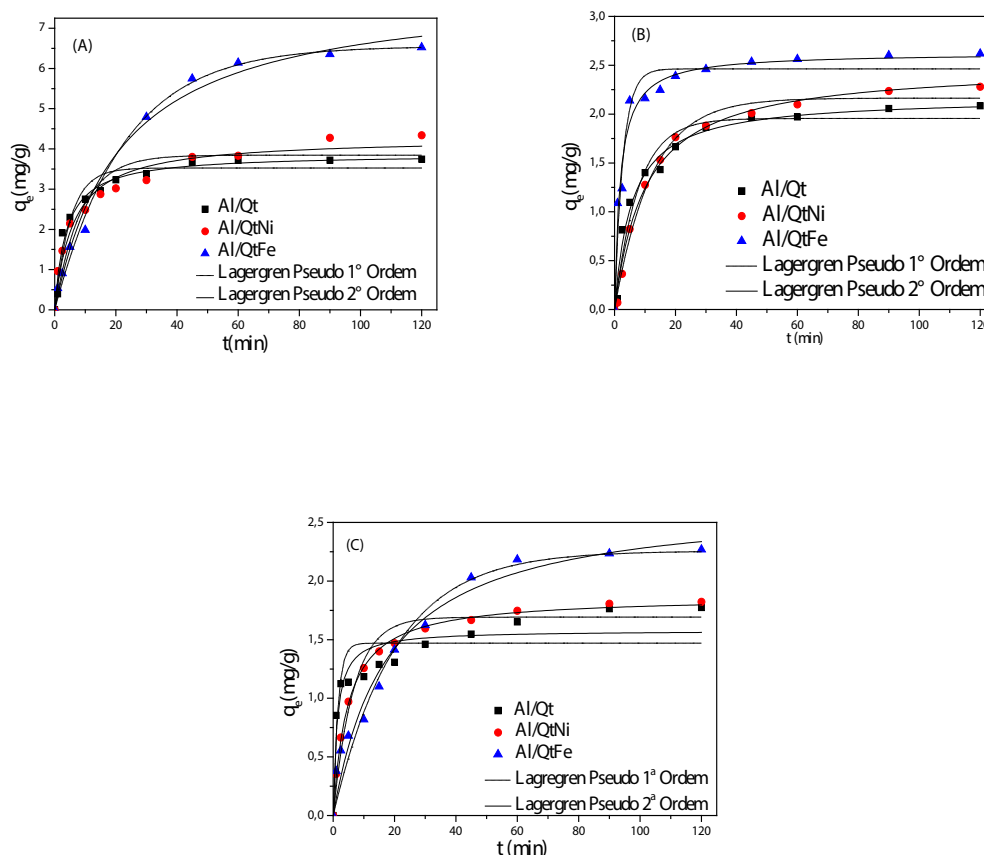


Figura 4. Cinética de adsorção segundo os modelos de pseudo primeira ordem, pseudo segunda ordem para o índigo carmine nas dosagens de: 1 g/L (A), 2 g/L (B), 3 g/L (C).

Fonte: Próprio autor, 2017.

A Tabela 3 apresenta os valores obtidos dos parâmetros cinéticos obtidos através dos modelos de Lagergren de pseudo 1<sup>a</sup> e 2<sup>a</sup> ordens:

Ad-sor-vente	Dosa-gem (g.L <sup>-1</sup> )	Remoção (%)	q <sub>e</sub> exp (mg.g <sup>-1</sup> )	1 <sup>a</sup> Ordem			2 <sup>a</sup> Ordem		
				k <sub>1</sub> (L.min <sup>-1</sup> )	q <sub>e</sub> (mg.g <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	k <sub>2</sub> (L.mg <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> )	q <sub>e</sub> (mg.g <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
	1	58,66	3,74	0,0461	3,52	0,952	0,0691	3,870	0,978
Al/Qt	2	71,01	2,08	0,0300	1,955	0,957	0,0816	2,172	0,981
	3	82,35	1,77	0,1490	1,469	0,805	0,4970	1,578	0,892
	1	61,20	4,34	0,0274	3,84	0,905	0,0387	4,270	0,967
Al/QtNi	2	75,09	2,28	0,0194	2,163	0,990	0,0396	2,496	0,992
	3	86,21	1,82	0,0355	1,692	0,969	0,1120	1,867	0,998
	1	76,19	6,52	0,0103	6,55	0,990	0,0057	8,020	0,999
Al/QtFe	2	78,93	2,62	0,0843	2,462	0,949	0,0205	2,626	0,975
	3	92,66	2,67	0,0116	2,256	0,965	0,0211	2,680	0,973

Tabela 3. Parâmetros cinéticos obtidos a partir dos modelos de Lagergren de Pseudo 1<sup>o</sup> e 2<sup>o</sup> ordem.

Fonte: Próprio autor, 2017.

De acordo com a figura 4, observa-se no geral, que a partir de 45 min há uma tendência ao equilíbrio, onde a capacidade adsorptiva não aumenta expressivamente semelhante ao relatado por Toaldo (2015), quando utilizou microesferas de quitosana magnetizadas para remoção de corante. De acordo com os valores das constantes de velocidade para os processos, observa-se que as microesferas dopadas com metais possuem, em geral, velocidade mais lenta, porém possuem maiores valores de capacidade adsorptiva, mostrando que a presença de metal no adsorvente favoreceu o processo adsorptivo, e isso pode ser explicado de acordo com a cinética de intumescimento, onde as microesferas que mais intumesceram também tiveram a maior capacidade de adsorver o corante. Observa-se ainda, que para os testes cinéticos, o processo obteve melhores ajustes de correlação com modelo de Pseudo 2<sup>o</sup> Ordem.

Considerando as dosagens utilizadas, observa-se que a menor utilizada (1 g.L<sup>-1</sup>) alcançou valores mais altos de capacidade adsorptiva. As porcentagens de remoção foram maiores para as microesferas Al/QtFe, com remoção de 76,19%, 78,93% e 92,66%, nas dosagens 1, 2 e 3g.L<sup>-1</sup> respectivamente. Já as microesferas de Al/QtNi, obtiveram remoção de 61,2%, 75,09% e 86,21%, nas dosagens de 1, 2 e 3g.L<sup>-1</sup> respectivamente. E por fim as microesferas de Al/Qt, com remoção de 58,66%, 71,01% e 82,35%, nas dosagens 1, 2 e 3g.L<sup>-1</sup> respectivamente.

## 4 | CONCLUSÕES

Observou-se que a rota de síntese utilizada para a produção das microesferas, permitiu obter materiais de tamanhos idênticos e com capacidades similares de absorção de água, destacando a ordem obtida  $Al/QtFe > Al/QtNi > Al/Qt$ . Esta ordem foi a mesma obtida para os testes de equilíbrio e de cinética de adsorção.

Os dados experimentais obtidos nos testes de equilíbrio de adsorção foram mais promissores para a microesfera contendo Fe, com maior capacidade máxima de adsorção.

Destaca-se, ainda que os adsorventes foram eficientes na remoção do corante índigo em meio aquoso, alcançando remoção variando de aproximadamente 59 a 93%, mostrando que as microesferas dopadas com metais obtiveram porcentagens maiores de remoção.

## REFERÊNCIAS

AKIRA, T.; FRANCES, Y.; RALPH, Y. *Ind. Eng. Chem*, v. 41, p. 2487-2496, 2002.

BAZZO, A. **Aplicação e caracterização do caroço de abacate (*Persea americana mil*) como adsorvente na remoção do corante violeta cristal**. 2015. p. 71. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2015.

FERNANDES, R. **Adsorventes alternativos para remoção fenol em solução aquosa**. 2005. p. 78. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2005.

KANT, R. *Journal of Water Resource and Protection*, v. 4, p. 93–98, 2012.

MAGALHÃES Jr, G. A. **Síntese de microesferas e nanopartículas de quitosana e goma do chichá (*Sterculia striata*) como matriz para liberação controlada de fármaco para o tratamento da malária**. 2012. p. 149. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2012.

NEVES, C. V. **Avaliação da influência do eletrólito NaCl e surfactante profiber na adsorção do corante reativo azul 5G pelas escamas de peixe**. 2016. p. 105. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Paraná, 2016.

NGAH, W.S.W.; ARIFF, N.F.M.; HANAFIAH, M.A.K.M. *Clean-Soil Air Water*, v. 38, p. 394-400, 2010.

TOALDO, L. T. **Microesferas magnéticas de quitosana para remoção do corante violeta de metila 2B em meio aquoso**. 2015. p. 71. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) – Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, 2015.

WANG, S.; YU, D.M. *J. Appl. Polym. Sci.*, v. 118, p. 733–739. 2010.

## SÍNTESE E APLICAÇÃO DE PENEIRA MOLECULAR ORGANOFÍLICA NA REMOÇÃO DE ÍONS CR(III)

### **Paulo Henrique Almeida da Hora**

Universidade Estadual de Alagoas, Campus III  
Rodovia AL-115, S/N, Graciliano Ramos – -  
Palmeira dos Índios-AL, Brasil.

Email: paulohenrique@uneal.edu.br

Universidade Federal da Paraíba, Campus I  
Via Expressa Padre Zé, S/N, Castelo Branco – -  
João Pessoa-PB, Brasil

Email: lizandra@hotmail.com

### **Lizandra Fernanda Araújo Campos**

Instituto Federal da Paraíba, Campus João  
Pessoa

Av. Primeiro de Maio, 720, Jaguaribe – - João  
Pessoa-PB, Brasil

Email: reynaldo.ifpb@hotmail.com

### **Antonio Cícero de Sousa**

Instituto Federal da Paraíba, Campus João  
Pessoa

Av. Primeiro de Maio, 720, Jaguaribe – - João  
Pessoa-PB, Brasil

Email: reynaldo.ifpb@hotmail.com

### **Gesivaldo Jesus Alves e Figueiredo**

Universidade Federal da Paraíba, Campus I  
Via Expressa Padre Zé, S/N, Castelo Branco – -  
João Pessoa-PB, Brasil

Email: lizandra@hotmail.com

das mais clássicas áreas da adsorção. No que diz respeito aos materiais organofílicos, tal tendência apresenta maior notoriedade devido a gama de novas possibilidades existentes, pois mesmo se usando um mesmo argilomineral como matriz, o fato de existirem inúmeras moléculas orgânicas possíveis de serem introduzidas em sua estrutura e sob diferentes proporções em massa faz com que inúmeros novos materiais possam ser desenvolvidos e aplicados em diferentes segmentos, já que a combinação da matriz inorgânica com a orgânica traz propriedades singulares que tais espécies não possuem individualmente. Neste trabalho é realizada a síntese e a caracterização de uma argila organofílica a partir do argilomineral vermiculita empregado o ácido hexacosanóico como organofilizante e, em seguida, tal material é submetido a ensaios de remoção de Cr(III) sob diferentes condições (tempo, granulometria, fração em massa de organofilizante) para verificar sua capacidade adsorviva de metal.

**PALAVRAS-CHAVE:** síntese; peneira molecular; argila organofílica, adsorção de Cr(III)

## 1 | INTRODUÇÃO

Apesar de existir desde os tempos milenares, nas últimas décadas, os argilominerais vêm

**RESUMO:** O interesse da otimização da superfície dos argilominerais para aplicação em processos industriais e ambientais é uma

sendo vastamente empregados como etapa integrante de sistemas industriais e ambientais, especialmente por conta do baixo custo que tais materiais possuem, além do seu caráter sustentável, por se apresentarem como materiais que são capazes de ser regenerados e reempregados em processos sucessivos. Os argilominerais na sua forma natural são materiais relativamente disponíveis, sendo, inclusive, alguns desses de boa e fácil reprodutibilidade em laboratório e simples regenerações, após uso, fazendo com que esses materiais se sejam bem acessíveis para aplicações industriais, Ainda mais se levarmos em conta à relação custo-benefício e o viés ambiental. (CARVALHO, 2009; ROY et al., 1992).

A bibliografia especializada trata de inúmeras aplicações dos argilominerais, seja em catálise básica e redox de interesse industrial (ZAKZESKI et. al, 2010; ZENG et al, 2008) , como por exemplo, em reações para condensação aldólica, purificação de acetona, alquilação, oxidação, síntese de metanol e síntese de álcoois de cadeia longa (ZENG et. al, 2008; TRONTO, 2006). Como adsorvente há trabalhos de utilização de argilas como removedoras de pesticidas (OTERO, 2012), metais pesados (PAVLOVIC et. al, 2009) , íons aniônicos (YUEYING et. al, 2012) e corantes (ORTHMAN et. al, 2003) por exemplo. Além disso, existem aplicações dos argilominerais como suporte para catalisadores metálicos para reações de redução de espécimes, que faz menções comparando-as aos clássicos suportes de alumina (PALOMARES et. al, 2004). Tais fatores destacam a viabilidade de emprego dos argilominerais em sistemas químicos de interesse industrial. Um fator de grande importância, como já mencionado anteriormente, que evidencia as argilas, é sua capacidade de recuperação e pós-uso. Levando-se em conta a preocupação da geral atual mundial no que diz respeito ao desenvolvimento de materiais ambientalmente corretos, tal características que às argilas possuem as tornam evidentes nesse cenário.

Nesse estudo é efetuada a síntese de uma peneira molecular organofílica a partir de um argilomineral e em seguida tal material é submetido a ensaios cinéticos de remoção de Cr(III) em sistemas de batelada, onde variáveis relativas ao processo são testadas a fim de verificar sua influência na eficiência da adsorção do metal.

## **2 | MATERIAIS E MÉTODOS**

### **2.1 Processamento da Argila Vermiculita**

As amostras de argila vermiculita foram cedidas pela Mineração Pedra Lavrada LTDA, situada no município de Santa Luzia, estado da Paraíba.

O argilomineral foi submetido ao processo de cominuição mecânica e classificado de acordo com o tamanho das partículas em escala mesh através de peneiras Tyler (VOGEL, 1989)

## 2.2 Modificação Superficial da Argila Vermiculita

Após cominuída, o argilomineral vermiculita foi submetido ao processo de expansão lamelar por via térmica em forno mufla a 800°C, em seguida esfriada ao ambiente.

No passo seguinte, as amostras do argilomineral vermiculita expandido foram aquecidas a 200°C e, de forma imediata, misturadas sob agitação a uma massa determinada de ácido hexacosanóico e esfriado ao ambiente.

As amostras da argila vermiculita bruta, expandida e organofilizada com 10, 15 e 20% de espécie orgânica em razão da massa foram submetidas à análise por difração de raios x e infravermelho médio.

## 2.3 Ensaios de Eficiência do Adsorvente

As soluções contendo íons Cr(III) apresentaram concentração inicial de 1 g.L<sup>-1</sup>, onde foram empregados 50,0 mL em cada ensaio e 500 mg de adsorvente. Os ensaios foram processados em forma de batelada em uma incubadora-agitadora a 200 rpm, 1 bar e 25 °C.

Os íons Cr<sup>3+</sup> foram analisados na forma de [Cr(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>3+</sup> em comprimento de onda de 430 nm (COSTA et al., 2010).

Foram efetuados estudos cinéticos relativos à influência do tempo de contato entre as fases (5, 15, 30, 45 e 60 minutos), granulometria (#100 e #200) e fração de organofilizante em massa (10, 15 e 20%). Nos ensaios referentes a influência do tempo foi empregada uma amostra organofílica de granulometria e fração de organofilizante intermediária: #150 a 15%.

## 3 | RESULTADOS E DISCUSSÕES

A técnica de determinação de Cromo(III) por espectroscopia visível foi validada através de soluções com concentrações de 20, 100, 250, 500 e 1000 mg.L<sup>-1</sup>, com pH=7,0; onde foi detectado que concentrações inferiores a 500 mg.L<sup>-1</sup> não podem ser detectadas através do método descrito. Para efeitos desse trabalho, a técnica se mostrou eficaz, tendo em vista a concentração inicial da solução de Cr(III) empregada (1g.L<sup>-1</sup>), apenas uma remoção de cerca de 500 mg atingiria uma concentração impossível de se determinar. Considerando as massas de adsorvente empregadas no planejamento fatorial teríamos uma capacidade adsortiva hipotética de, no mínimo, 1000 mg.g<sup>-1</sup>, o que, a princípio estaria um pouco fora da realidade para o respectivo material.

Durante o procedimento em que o organofilizante foi colocado em contato com a argila expandida, o material de granulometria menor (#200) apresentou dificuldade na mistura, os grãos muito pequenos ficaram aglutinados fazendo com o material não pudesse entrar em contato uniforme com a espécie orgânica. Para o material de



granulometria maior (#100), tal fato não ocorreu, o organofilizante fluiu tranquilamente pela argila.

Os dados de FTIR (Infravermelho com transformada de Fourier), apresentados na Figura 1, mostram que não há a formação de interação química entre o argilomineral vermiculita e o ácido hexacosânico, portanto, o organofilizante se associa a vermiculita de forma puramente física. Os espectros dos materiais organofilizados apresentam bandas de absorção em número de onda 2840-2930  $\text{cm}^{-1}$  são referentes a ligações  $-\text{CH}_2-$  existentes na cadeia carbônica do organofilizante. Tanto a amostra bruta, expandida e organofilizada apresentaram bandas na região de 3400  $\text{cm}^{-1}$  que são referentes a deformação simétrica existente na ligação H-O em moléculas de água. Tal fato indica que os materiais, embora organofilizados, não adquiriram hidrofobicidade.

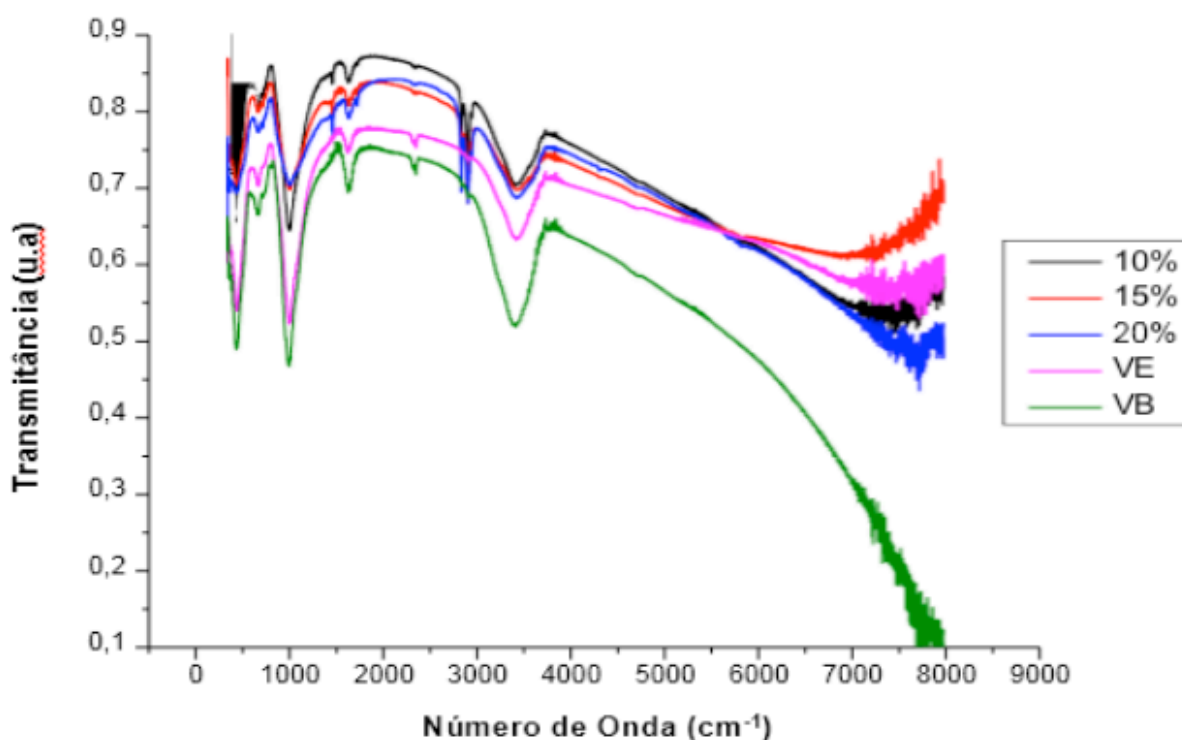


Figura 1. Espectros FTIR para as amostras bruta, expandida e organofilizada a 10%, 20% e 15% em massa

Os dados ilustrados na Figura 2 e indicam que a amostra bruta apresenta grau elevada pureza, visto que em manuais de cristalografia (BARTHELMY, 2014) é atribuída uma distância interplanar de 14,15 Å ao argilomineral vermiculita. Os dados que levam em conta a amostra expandida e as organofilizadas mostram que o organofilizante foi inserido com sucesso entre as lamelas do material, tal fato é decorrente do aumento da distância interplanar de 9,82 para aproximadamente 14,0 angstroms. Além disso, a distância interplanar das amostras organofilizadas se mostra característica do arranjo em monocamada, como descrito por Paiva et al. (2008), ou seja, no interior das lamelas do argilomineral, as moléculas de organofilizante formam uma camada única.

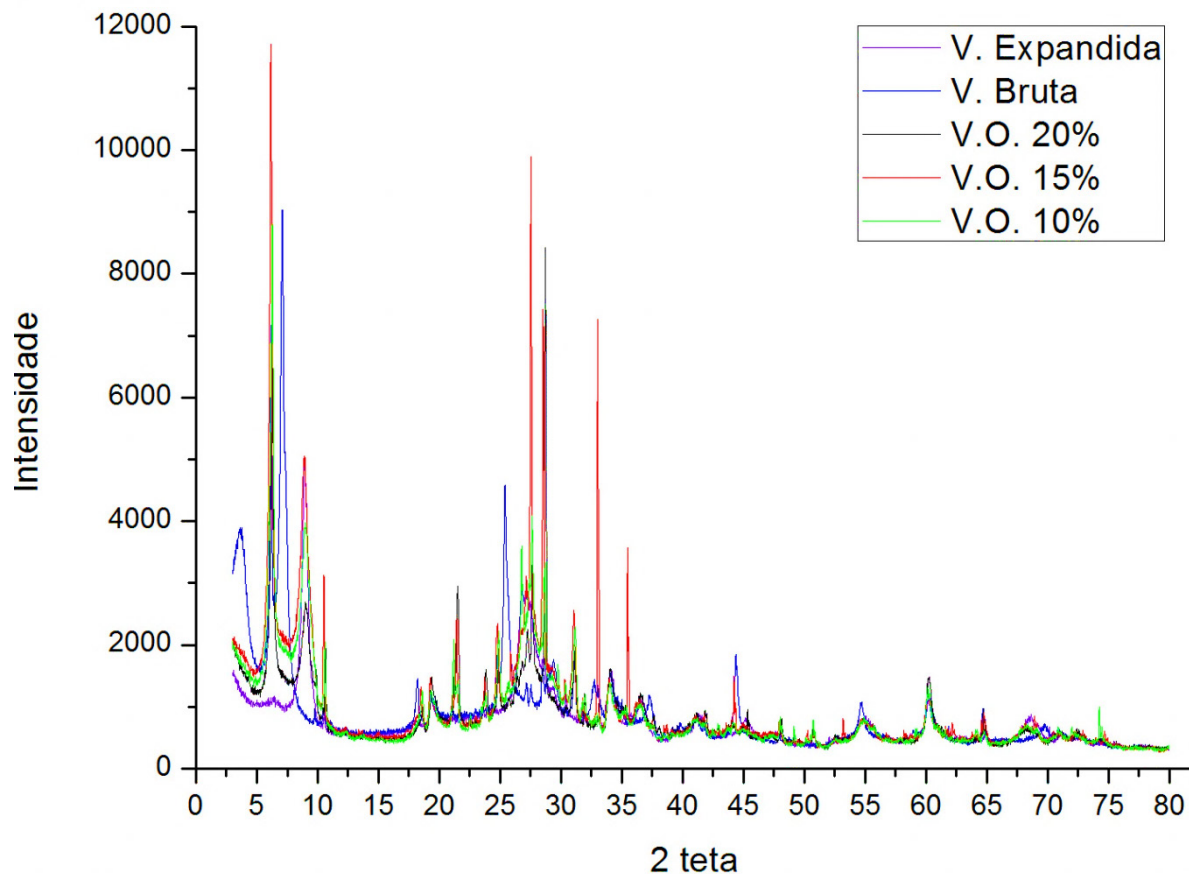


Figura 2 – Difratomogramas de Raios X para as amostras bruta, expandida e organofilizada a 10%, 20% e 15% em massa

A Figura 3 ilustra os resultados de remoção de  $\text{Cr}^{3+}$  pelo argilomineral organofílico obtido nesse estudo. Tais dados revelam ainda que o máximo de potencial adsorptivo do material foi adquirido em um intervalo de tempo relativamente pequeno (15 minutos de contato entre as fases).

Os dados de remoção de íons cromo(III) variando características do adsorvente (organofilizante e granulometria), mostraram os mesmos resultados obtidos nos demais ensaios anteriores: o aumento da quantidade de organofilizante causa um acréscimo no potencial adsorptivo, indicando que a espécie orgânica cria mais sítios de adsorção, bem como o efeito da granulometria na obtenção de um material mais homogêneo potencializa também a eficiência do processo de adsorção, em face a um material de maior área específica, mas heterogêneo. Neste ensaio, o tempo de contato entre as fases foi de 15 minutos.

A Figura 4 mostra os efeito que a modificação de determinadas características promove na capacidade adsorptiva de íons Cromo(III) em solução aquosa do material final.

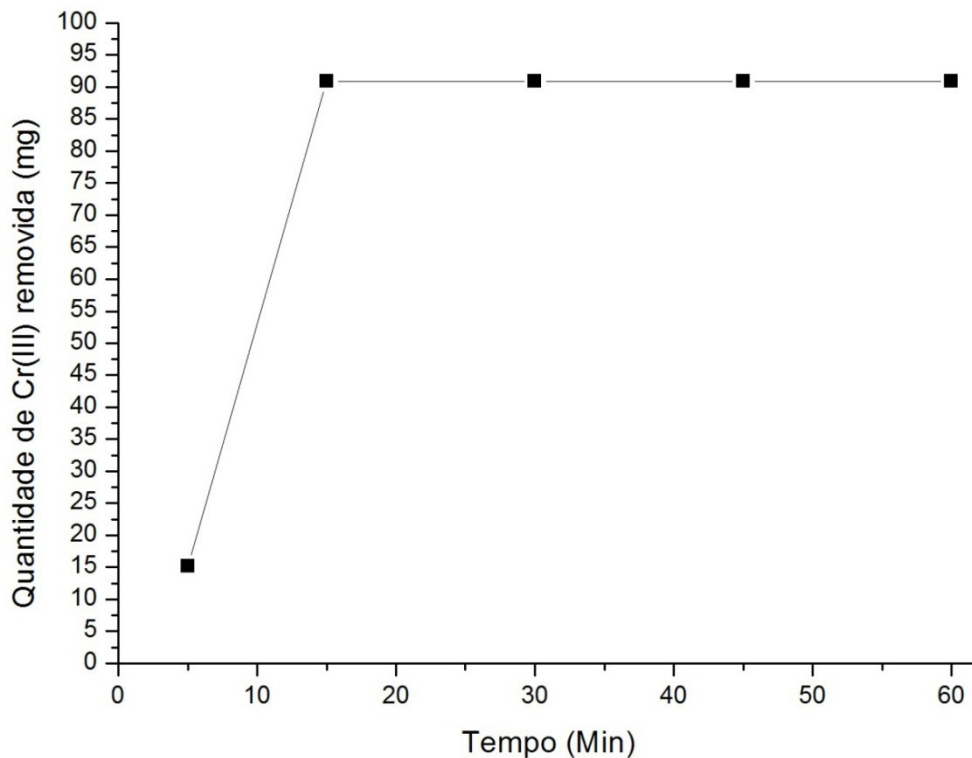


Figura 3 – Quantidade de Cr(III) removida em diferentes intervalos de tempo pelo adsorvente organofílico #150 a 15%

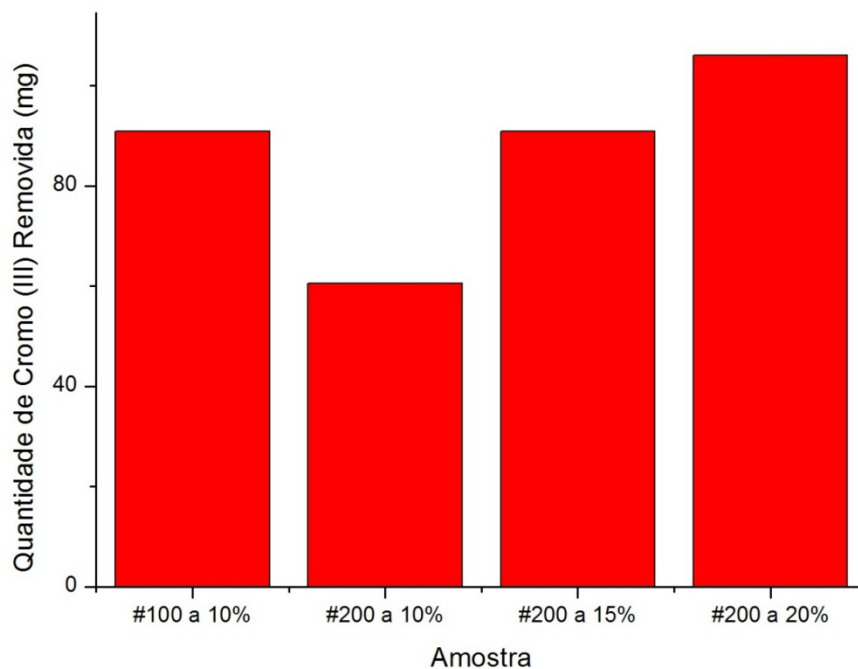


Figura4 – Dados de remoção de Cromo(III) em Virtude de Determinadas Características do Adsorvente (tempo = 15 minutos)

#### 4 | CONCLUSÕES

Os dados de difração de raios-X comprovam o fato de que o organofilizante foi inserido com sucesso entre as lamelas do argilomineral, adquirindo, de acordo

com a literatura especializada, baseado no acréscimo de espaçamento basal, uma organização em monocamada.

Contudo, os dados de FTIR indicam que a interação entre o argilomineral e a espécie orgânica foi de caráter secundário (forças intermoleculares), porém o material não se tornou hidrofóbico.

Os ensaios de adsorção comprovaram que o material obtido apresenta promissora capacidade adsorptiva de íons Cr(III), indicando que o aumento na quantidade de organofilizante atua diretamente na otimização do processo de adsorção, evidenciando que o organofilizante cria sítios de adsorção em regiões da superfície do argilomineral onde não existia essa capacidade.

## REFERÊNCIAS

BARTHELMY, D. Mineralogy data base: vermiculite. Disponível em: <http://www.handbookofmineralogy.com/pdfs/vermiculite.pdf>. Acesso em Setembro de 2017.

CARVALHO, S. S. Síntese, Caracterização e Aplicação de Argilas Aniônicas do Tipo Hidrotalcita. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Pará, Belém-PA, 2009.

COSTA, L. S.; PEREIRA, F. R.S.; FARIAS, R.F. ;PEREIRA,F. C.Eclet. Quím,V..35, n.3, São Paulo Sept. 2010

ORTHMAN, J. H.; ZHU, Y.; LU, G. Q.; Separation and Purification Technology, n.31, pag.53, 2003.

OTERO, R.; FERNÁNDEZ, J.M.; ULIBARRI, M.A.; CELIS, R.; BRUNA, F.; Applied Clay Science, n. 72, pag. 65, 2012.

PAIVA, L. B.; MORALES, A. R.;DÍAZ, F. R. V., Cerâmica, 54, p. 213, 2008

PALOMARES, A. E.; PRATO, J. G. ; REY, F.; CORMA, A.; Jornal of Catalysis, n. 221, pág. 62, 2004.

PAVLOVIC, I.; PÉREZ, M.R.; BARRIGA,C.; ULIBARRI, M.A.; Applied Clay Science, n. 43, pag. 125, 2009.

ROY, A.; FORANO, C.; EL MALKI, K.; BESSE, J.P.. In: OCELLI, M.L.; Robson, H.E, Expanded Clays and Other Microporous Solids. Van Nostrand Reinhold: New York, 1992.

TRONTO, J; Síntese, Caracterização e Estudo das Propriedades de Hidróxidos Duplos Lamelares Intercalados com Polímeros Condutores. Tese de Doutorado, Programa de Pós- Graduação em Química, Universidade de São Paulo, São Paulo –SP, 2006.

VOGEL, A.I. Química Analítica Qualitativa. São Paulo: Mestre Jou, 1981.

YUEYING, W.; YING, Y.; ZHOU, J.Z.; LIU, J.; CHI, Y. Z.; XU, P.; QIAN, G.; Chemical Engineering Journal, n. 72, pág.179, 2012.

ZAKZESKI, J.; BRUIJNINCX, P.C.A.; JONGERIUS, A.L.; WECKHUYSEN, B.; Chemical Reviews, n. 110, pág. 3552, 2010.

ZENG, H.; FENG, Z.; DENG, X.; LI, Y.; Fuel, n. 87, pág.3071, 2008.

## BIOSSORÇÃO DE ÍONS CR(VI) EM SOLUÇÃO AQUOSA EMPREGANDO CASCA DE BANANA NANICA

### Giovani Santana Silva

Departamento de Engenharia Química –  
Universidade de São Paulo  
Lorena – SP

### Ângelo Capri Neto

Departamento de Engenharia Química –  
Universidade de São Paulo  
Lorena – SP

### Maria da Rosa Capri

Departamento de Engenharia Química –  
Universidade de São Paulo  
Lorena – SP

**RESUMO:** Neste trabalho investigamos a capacidade da casca de banana nanica de biossorver íons Cr(VI) de soluções aquosas, sob a influência dos seguintes parâmetros: pH, velocidade de agitação, massa de casca, tempo de contato e concentração de Cr(VI). As cascas foram lavadas com água, secas em estufa, trituradas e peneiradas. A melhor condição para a biossorção foi alcançada em pH 2,5, agitação a 400 rpm e 6 g L<sup>-1</sup> de casca de banana. O tempo de equilíbrio foi de 180 min. A biossorção seguiu uma cinética de pseudo-segunda ordem. Os dados de equilíbrio se ajustaram bem à isoterma de Langmuir. A capacidade máxima de biossorção de Cr pela casca de banana nanica foi estimada pelo modelo de Langmuir igual a 12,02 mg g<sup>-1</sup>. A remoção de Cr(VI) foi calculada

pela determinação do Cr total das soluções antes e depois do contato com a casca de banana por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES).

**PALAVRAS-CHAVE:** biossorção; Cr(VI); casca de banana nanica.

**ABSTRACT:** This work is aimed to investigate the Cr(VI) removal from aqueous solutions using banana nanica peel as biosorbent material. The effect of the physico-chemical parameters like pH, stirring rate, biosorbent mass, contact time and Cr(VI) concentration were studied. The peels were washed with water, dried in the oven, crushed and sifted. The optimum pH for biosorption of Cr (VI) was found to be 2,5 and the agitation speed of 400 rpm gave the best result. Optimum biosorbent dosage was observed as 6 g L<sup>-1</sup>. The equilibrium time was 180 min. The biosorption followed the pseudo-second-order kinetic model. The Langmuir isotherm was found to represent the measured sorption data well. The adsorption maximum capacity estimated from Langmuir model was found to be 12,02 mg g<sup>-1</sup>. The Cr(VI) removal was calculated by the determination of total chromium content in the solutions (before and after the contact with the sorbent) by inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP OES).

**KEYWORDS:** biosorption; Cr(VI); banana nanica peel.

## 1 | INTRODUÇÃO

Os compostos de Cr(VI) são amplamente utilizados na indústria química, principalmente no curtimento do couro, no tingimento têxtil, no acabamento de superfícies metálicas e na preservação da madeira. No entanto, em contraste à sua importância industrial, o Cr(VI) é uma espécie reconhecidamente tóxica, tanto para plantas (SHANKER et al., 2005) como para animais (GAD, 1989).

Em humanos, a inalação de compostos de Cr(VI) pode estar associada ao aparecimento de câncer de pulmão, a exposição cutânea pode levar a reações alérgicas, dermatites, corrosão dérmica, e sua ingestão oral pode causar queimaduras da cavidade bucal e da traqueia, problemas renais, dentre outros (GAD, 1989).

Convencionalmente, a remoção de Cr(VI) de efluentes e de águas residuais compreende as seguintes etapas: redução do Cr(VI) a Cr(III), precipitação do Cr(III) na forma de hidróxido, coagulação de partículas do precipitado e sedimentação ou filtração do precipitado (MCNEILL et al., 2012).

Uma das principais desvantagens do procedimento anterior consiste na geração de um resíduo que exige condições criteriosas de disposição, a fim de que os íons precipitados não sejam lixiviados. Além disso, pode ser difícil alcançar as concentrações requeridas para descarte, cujos valores são de  $1,0 \text{ mg L}^{-1}$  para o Cr(III) e  $0,1 \text{ mg L}^{-1}$  para o Cr(VI) em efluentes (CONAMA, 2011).

As limitações encontradas no uso da precipitação química têm levado à aplicação de outras técnicas no tratamento de efluentes, dentre as quais, a biossorção tem recebido grande atenção.

A biossorção consiste na retenção de poluentes em solução, tanto inorgânicos (os íons de Cr, por exemplo) como orgânicos, por materiais naturais (biomassa vegetal ou animal, microrganismos vivos ou mortos) ou derivados de fontes naturais, através de mecanismos que podem envolver absorção, adsorção, troca iônica, complexação superficial e precipitação (GADD, 2009).

O uso de biossorventes em substituição aos adsorventes tradicionais (o carvão ativado, por exemplo) deve-se principalmente à abundância, ao baixo custo e à capacidade de sorção apresentados por certos tipos de biomassa, por exemplo, as algas (DAVIS et al., 2003).

No caso do Brasil, um tipo de biomassa abundante são os resíduos de fruta, com destaque para as cascas de banana, pois a banana é a segunda fruta mais produzida no país, ficando atrás apenas da laranja (SEAB/DERAL, 2015). Entretanto, apesar da grande quantidade, estas cascas têm poucas aplicações, sendo utilizadas principalmente, como um complemento na alimentação animal, mas este uso ainda é incipiente.

Portanto, levando em consideração a abundância e o baixo custo da banana no Brasil e a elevada toxicidade dos íons Cr(VI), neste trabalho investigamos o uso da casca de banana nanica na biossorção desses íons em solução aquosa.

## 2 | MATERIAIS E MÉTODOS

### 2.1 Tratamento das Cascas de Banana

As cascas de banana nanica foram submetidas ao seguinte tratamento: lavagem com água de torneira e água destilada, secagem em estufa a 60°C durante 10 h, trituração em processador de alimentos, trituração em liquidificador e peneiramento a 35 mesh. Em seguida, as cascas tratadas foram armazenadas em frasco fechado, em local seco, ao abrigo do calor e da luz. Todos os experimentos de bioissorção foram realizados utilizando este material como bioissorvente.

As bananas nanicas utilizadas foram compradas em um supermercado da cidade de Lorena-SP.

### 2.2 Estudo da Bioissorção de Íons Cr(VI)

Os experimentos de bioissorção foram realizados em triplicata, à temperatura ambiente, variando apenas um parâmetro experimental enquanto os demais foram mantidos constantes, conforme o procedimento a seguir:

**2.2.1. Influência do pH:** Soluções de  $K_2Cr_2O_7$  contendo cerca de 50 mg L<sup>-1</sup> de Cr(VI) foram preparadas em pH 1,0; 2,0; 2,5; 3,5 e 5,0 e agitadas a 300 rpm com 0,2 g de casca de banana durante 120 min. Em seguida, as misturas foram filtradas para a quantificação do Cr das soluções.

**2.2.2. Influência da velocidade de agitação:** Soluções de  $K_2Cr_2O_7$  contendo cerca de 50 mg L<sup>-1</sup> de Cr(VI) foram preparadas no pH anteriormente estabelecido e agitadas com 0,2 g de casca de banana durante 120 min a 300, 400, 500, 600 e 1000 rpm. Em seguida, as misturas foram filtradas para a determinação do Cr das soluções.

**2.2.3. Influência da massa de casca de banana:** No pH e na velocidade de agitação estabelecidos anteriormente, soluções de  $K_2Cr_2O_7$  contendo cerca de 50 mg L<sup>-1</sup> de Cr(VI) foram agitadas com 0,2; 0,3; 0,5; 1,0 e 1,5 g de casca de banana durante 120 min. Em seguida, as misturas foram filtradas e o Cr total das soluções foi quantificado.

**2.2.4. Determinação do tempo de equilíbrio:** Soluções de  $K_2Cr_2O_7$  contendo 215 mg L<sup>-1</sup> de Cr(VI) foram agitadas com a casca durante diferentes intervalos de tempo, sob a melhor condição alcançada de pH, velocidade de agitação e massa de bioissorvente. Em seguida, as misturas foram filtradas para a determinação do Cr restante nas soluções.

**2.2.5. Influência da concentração de Cr(VI):** Soluções contendo 18, 27, 70, 94, 146 e 194 mg L<sup>-1</sup> de Cr(VI) foram agitadas com a casca de banana durante o tempo de equilíbrio, sob a melhor condição encontrada. Em seguida, as misturas foram filtradas para a determinação do Cr restante nas soluções.

Todas as soluções de Cr(VI) foram preparadas dissolvendo o sal  $K_2Cr_2O_7$  PA-ACS (Vetec) em solução ácida no pH de interesse ajustado com  $H_2SO_4$  PA-ACS (Synth). O volume das soluções de Cr(VI) agitadas com a casca de banana foi de 50 mL em

todos os ensaios. Os testes estatísticos de Kruskal-Wallis foram realizados utilizando o software BioEstat 5.0.

### 2.3 Determinação do Cr Biossorvido

A remoção de Cr(VI) foi calculada pela determinação do Cr total das soluções antes e depois do contato com a casca de banana por ICP OES (Perkin-Elmer, Optima 8000), de acordo com a equação 01:

$$\% = 100 \frac{C_i - C_f}{C_i} \quad (01)$$

Nesta equação,  $C_i$  e  $C_f$  são as concentrações de Cr ( $\text{mg L}^{-1}$ ) antes e depois do contato entre as soluções e a casca, respectivamente.

## 3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 3.1 Influência do pH

A Figura 1 mostra a porcentagem de biossorção de Cr obtida em função do pH inicial da solução. É possível observar que os íons Cr(VI) são preferencialmente adsorvidos em meio ácido, com biossorção máxima de 60,8% em pH 2,5. Assim como a remoção máxima de Cr, a capacidade máxima de biossorção de  $6,18 \text{ mg g}^{-1}$ , calculada utilizando a equação (02), também foi obtida em pH 2,5.

$$q \text{ (mg Cr/g casca)} = V \frac{C_i - C_f}{m} \quad (02)$$

Nesta equação,  $C_i$  e  $C_f$  são respectivamente, as concentrações de Cr ( $\text{mg L}^{-1}$ ) antes e depois do contato da casca com as soluções,  $m$  é a massa de casca de banana ( $m = 0,2 \text{ g}$ ),  $V$  é o volume da solução ( $V = 0,050 \text{ L}$ ) e  $q$  é a capacidade de biossorção de Cr ( $\text{mg g}^{-1}$ ).

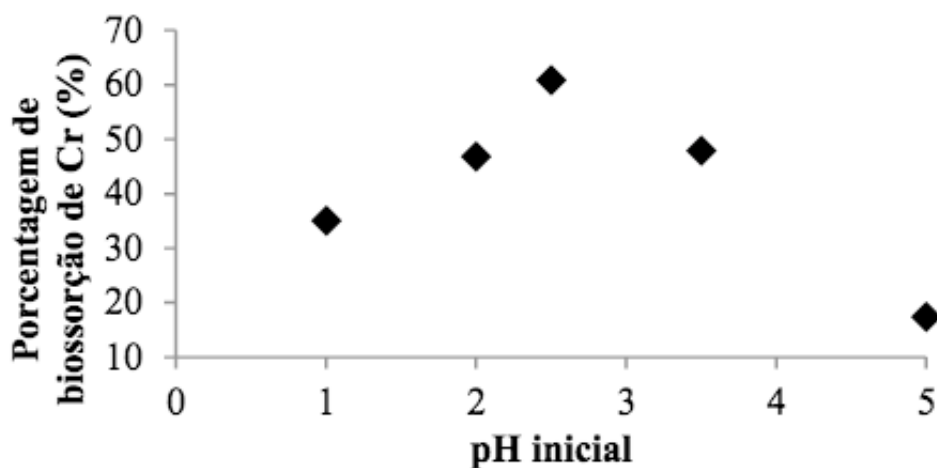


Figura 1. Porcentagem de biossorção de Cr em função do pH inicial da solução. Concentração inicial de Cr(VI) de  $45 \text{ mg L}^{-1}$ , 0,2 g de casca, agitação a 300 rpm durante 120 min.



O pH é um dos parâmetros mais influentes na adsorção de íons metálicos, em virtude do seu efeito sobre a carga superficial do sólido adsorvente. Em meio ácido, a superfície do bioissorvente é protonada, apresentando então, uma tendência de atrair ânions. Logo, os íons Cr(VI) são atraídos pela superfície da casca, e conseqüentemente, são bioissorvidos (PARK et al., 2006; YANG; CHEN, 2008).

As espécies de Cr(VI) bioissorvidas pela casca de banana são principalmente os íons  $\text{HCrO}_4^-$ , uma vez que, em soluções ácidas contendo cerca de  $50 \text{ mg L}^{-1}$  de Cr(VI), como as utilizadas no estudo deste parâmetro, estes íons predominam sobre as demais espécies deste elemento, tais como o  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  e o  $\text{CrO}_4^{2-}$  (KOTAS'; STASICKA, 2000).

É importante destacar que a remoção de íons Cr(VI) de soluções aquosas por materiais naturais pode envolver, além da bioissorção dessas espécies, a biorredução delas a íons Cr(III), que também são captados pela biomassa (PARK et al., 2006; YANG; CHEN, 2008). Inclusive, a biorredução do Cr(VI) também foi verificada na presença da casca de banana nanica (SILVA et al., 2013), mas não foi estudada aqui.

Acima de pH igual a 2,5, a adsorção diminui bruscamente. Uma vez que a adsorção é favorecida em meio ácido, é natural que, aumentando-se o pH, ela seja reduzida. Em meio alcalino, os íons  $\text{OH}^-$  podem inibir a bioissorção dos íons Cr(VI), reduzindo a sua remoção pela casca. No entanto, nas condições de pH estudadas neste trabalho, não é provável que esta inibição tenha ocorrido, pois o maior pH estudado foi igual a 5,0.

Soluções de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  preparadas nos cinco pH estudados foram agitadas com a casca de banana nas mesmas condições que as soluções de Cr(VI). Os filtrados obtidos foram utilizados como soluções branco. A análise de Cr destes filtrados por ICP OES resultou em sinais abaixo do limite de detecção (cerca de  $10 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ ). Isso mostra que não há Cr presente na casca antes da bioissorção que interfira nos resultados apresentados neste trabalho, pois em todas as quantificações, a concentração de Cr foi da ordem de  $\text{mg L}^{-1}$ .

Uma vez que a remoção máxima e a capacidade de bioissorção máxima ocorreram em pH 2,5, os testes subsequentes foram realizados neste valor de pH.

### 3.2 Influência da Velocidade de Agitação

A Figura 2 mostra a capacidade de bioissorção de Cr em função da velocidade de agitação. A aplicação do teste H de Kruskal-Wallis aos dados extraídos da figura mostra que não há diferença significativa entre eles ( $H = 5,2437$ ,  $p\text{-valor} = 0,2632$ ), ou seja, no intervalo estudado, a velocidade de agitação não influencia significativamente na capacidade de bioissorção.

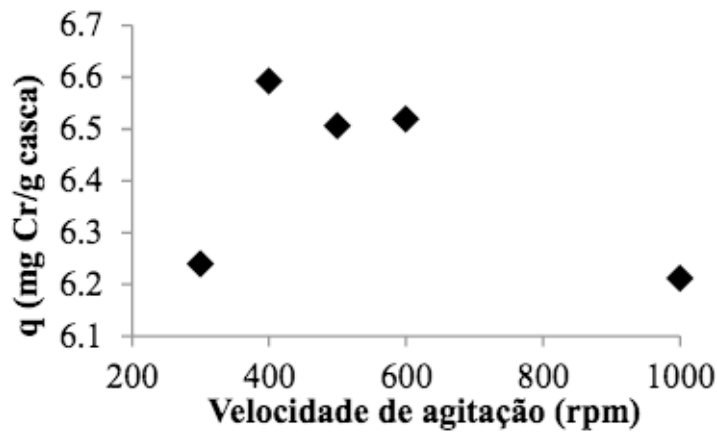


Figura 2. Capacidade de biossorção de Cr em função da velocidade de agitação. Concentração inicial de Cr(VI) de 50 mg L<sup>-1</sup>, pH 2,5, 0,2 g de casca, agitação durante 120 min.

Embora os dados sejam estatisticamente semelhantes, a capacidade máxima ocorreu em 400 rpm. Então, este valor de velocidade foi utilizado para prosseguir o desenvolvimento do trabalho.

### 3.3 Influência da Massa de Casca de Banana

A Figura 3 mostra as porcentagens de biossorção de Cr obtidas ao variar a massa de casca de banana em um volume de solução de 50 mL. A porcentagem de biossorção máxima de 67,5 % ocorreu quando a massa de casca foi de 0,5 g (10 g L<sup>-1</sup> de casca).

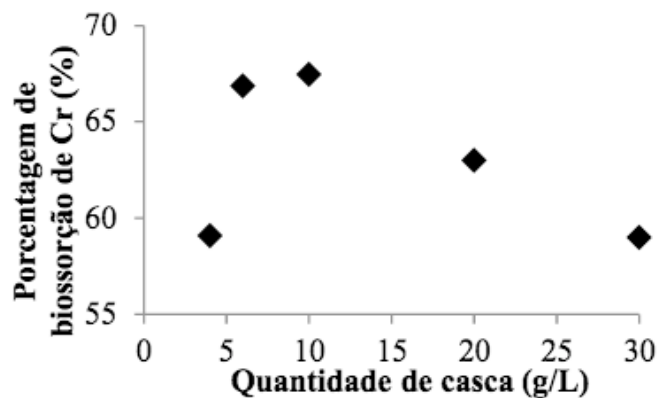


Figura 3. Porcentagem de biossorção de Cr em função da quantidade de casca de banana. Concentração inicial de Cr(VI) de 47 mg L<sup>-1</sup>, pH 2,5, agitação a 400 rpm durante 120 min.

O aumento da remoção de Cr da solução que ocorreu com o aumento da massa de casca de 0,2 g (4 g L<sup>-1</sup>) a 0,5 g (10 g L<sup>-1</sup>) deve-se ao aumento da área superficial disponível para a biossorção. Por outro lado, o oposto ocorreu a partir da massa de 0,5 g. A diminuição da porcentagem de biossorção observada utilizando-se 1,0 g (20 g L<sup>-1</sup>) e 1,5 g (30 g L<sup>-1</sup>) de casca pode ser explicada pela menor disponibilidade dos sítios biossorbentes, em virtude da sua sobreposição ou agregação, levando a uma área superficial efetiva menor (KOSTIĆ et al., 2014; SELATNIA et al., 2004).

Embora a porcentagem de bioadsorção máxima tenha ocorrido para 0,5 g de casca, usando-se 0,3 g de casca obtém-se praticamente o mesmo resultado (0,5 g: 67,5 %; 0,3 g: 66,9 %). Além disso, estes resultados não diferem significativamente ( $H = 0,0476$ ,  $p\text{-valor} = 0,8273$ ).

Em outras palavras, é preferível em vez de usar  $10 \text{ g L}^{-1}$  de casca, usar  $6 \text{ g L}^{-1}$ , e mesmo assim, obter uma remoção de Cr bem próxima da esperada para  $10 \text{ g L}^{-1}$ . Em grande escala, este critério de seleção é muito importante na etapa de filtração, realizada após o contato do adsorvente com a solução contaminada, pois o uso de menos adsorvente implica em um tempo de filtração menor.

Então, os experimentos subsequentes foram realizados utilizando massa de casca igual a 0,3 g.

### 3.4 Determinação do Tempo de Equilíbrio e Avaliação Cinética

A influência do tempo de contato na bioadsorção de Cr está representada nas Figuras 4 e 5. O comportamento assintótico das curvas indica a evolução do sistema para o equilíbrio. Ambos os gráficos mostram que a diferença entre os resultados encontrados nos tempos de 150 e 180 min é muito pequena, indicando que o equilíbrio foi alcançado em 180 min de agitação. A remoção e a capacidade de bioadsorção de Cr no equilíbrio foram de 29,9 % e  $10,51 \text{ mg g}^{-1}$ , respectivamente.

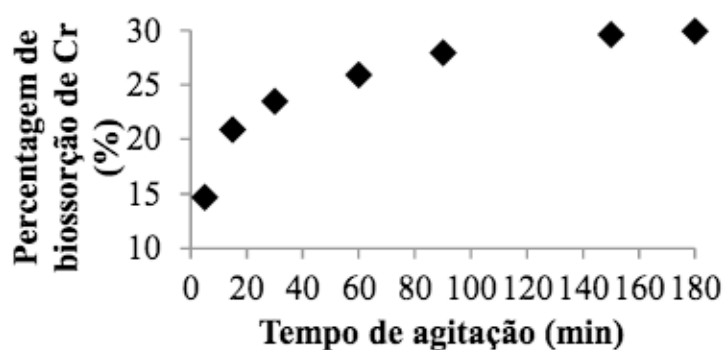


Figura 4. Porcentagem de bioadsorção de Cr em função do tempo de contato. Concentração inicial de Cr(VI) de  $214,8 \text{ mg L}^{-1}$ , pH 2,5, 0,3 g de casca, agitação a 400 rpm.

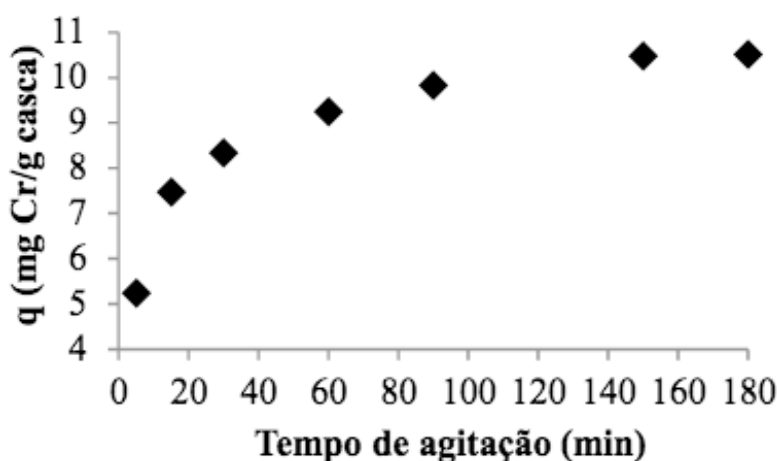


Figura 5. Capacidade de bioadsorção de Cr em função do tempo de agitação. Concentração inicial de Cr(VI) de  $214,8 \text{ mg L}^{-1}$ , pH 2,5, 0,3 g de casca, agitação a 400 rpm.

O perfil apresentado pelas curvas indica que a taxa de biossorção diminui com o tempo. Isto pode ser verificado comparando o aumento acentuado da biossorção de 0 para 25,9 % nos primeiros 60 minutos de contato com o leve incremento de 25,9 para 29,9 % nos 120 min subsequentes.

Os modelos de pseudo-primeira ordem de Lagergren (1898<sup>1</sup> apud MICHALAK et al., 2013, p. 1398) (equação 03) e pseudo-segunda ordem de Ho et al. (1996<sup>2</sup> apud MICHALAK et al., 2013, p. 1398) (equação 04), cujas equações linearizadas são mostradas a seguir, foram utilizados na avaliação cinética do processo biossortivo.

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1 t}{2,303} \quad (03)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (04)$$

Nestas equações,  $k_1$  (min<sup>-1</sup>) e  $k_2$  (g mg<sup>-1</sup>min<sup>-1</sup>) são as constantes de taxa da biossorção e  $q_e$  (mg g<sup>-1</sup>) e  $q_t$  (mg g<sup>-1</sup>) são as capacidades de biossorção de Cr no equilíbrio e em um tempo  $t$  (min) qualquer, respectivamente. Os parâmetros  $q_e$ ,  $k_1$  e  $k_2$  foram obtidos pela regressão linear dos dados experimentais da Figura 5 e estão representados na Tabela 1.

Parâmetros	Pseudo-primeira ordem	Pseudo-segunda ordem
$q_e$ (mg g <sup>-1</sup> )	6,72	10,94
$k_1$ (min <sup>-1</sup> )	0,0329	-
$k_2$ (g mg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	-	0,0112
$R^2$	0,9485	0,9991

Tabela 1. Parâmetros cinéticos obtidos a partir dos modelos de Lagergren e de Ho et al.

A Figura 6 mostra que o ajuste obtido empregando o modelo de pseudo-primeira ordem não foi satisfatório ( $R^2 = 0,9485$ ). No entanto, os dados experimentais se ajustaram bem ao modelo de pseudo-segunda ordem ( $R^2 = 0,9991$ ) (Figura 7). Além disso, a capacidade de biossorção de equilíbrio prevista por este modelo ( $q_e = 10,94$  mg g<sup>-1</sup>) está próxima do resultado estimado experimentalmente ( $q_e = 10,51$  mg g<sup>-1</sup>).

1 LAGERGREN, S. About the theory of so-called adsorption of soluble substances. **Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens. Handlingar**, v. 24, n. 4, p. 1-39, 1898.

2 HO, Y. S.; WASE, D. A. J.; FORSTER, C. F. Kinetic studies of competitive heavy metal adsorption by sphagnum moss peat. **Environmental Technology**, v. 17, p. 71-77, 1996.

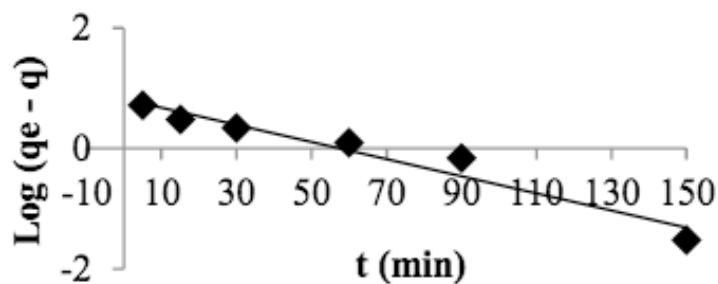


Figura 6. Ajuste dos dados cinéticos ao modelo de pseudo-primeira ordem de Lagergren.

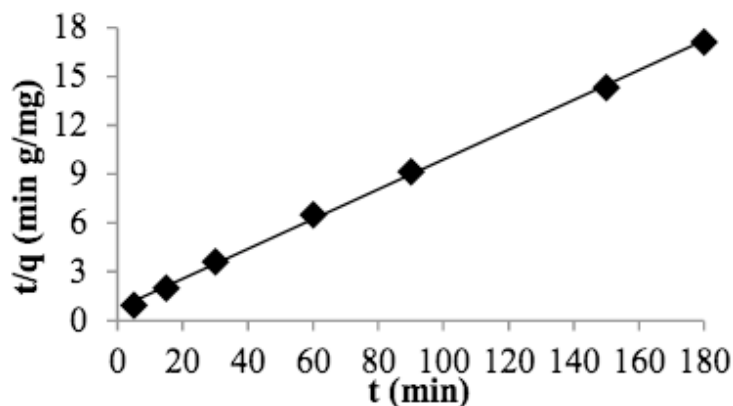


Figura 7. Ajuste dos dados cinéticos ao modelo de pseudo-segunda ordem de Ho et al.

Os modelos de pseudo-ordem supõem que a taxa de adsorção é diretamente proporcional a n-ésima potência do número de sítios ativos livres disponíveis para a ligação (MICHALAK et al., 2013). Os resultados anteriores sugerem, portanto, que nas condições estudadas neste trabalho, a potência pode ser considerada igual a 2. Então, a taxa de bioadsorção de Cr pela casca de banana nanica pode ser escrita como:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (05)$$

### 3.5 Influência da Concentração de Cr(VI)

As capacidades de bioadsorção obtidas agitando-se soluções contendo 17,90 a 194,8 mgL<sup>-1</sup> de Cr(VI) com a casca de banana sob a melhor condição encontrada durante o tempo de equilíbrio de 180 min estão representadas na Figura 8. O perfil da curva e a sua tendência em atingir um patamar para elevadas concentrações de Cr indicam que os sítios ativos da casca caminham para a saturação.

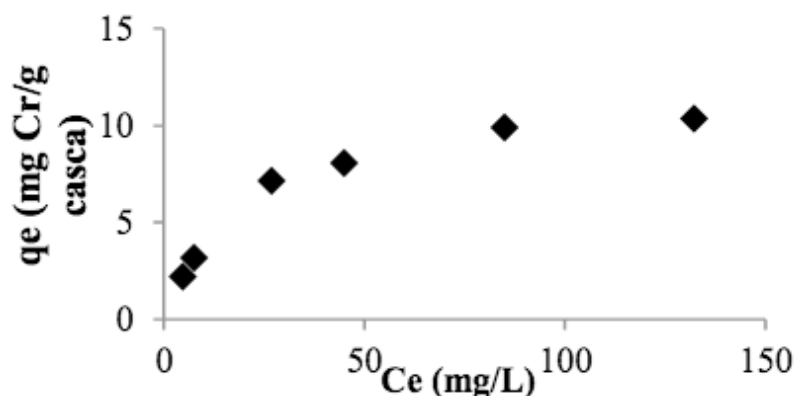


Figura 8. Isoterma de equilíbrio da bioadsorção de Cr pela casca de banana nanica. pH 2,5, 0,3 g de casca, agitação a 400 rpm por 180 min.

Os modelos de Langmuir (1916<sup>3</sup> apud MICHALAK et al., 2013, p. 1399) (equação 06) e Freundlich (1906<sup>4</sup> apud MICHALAK et al., 2013, p. 1399) (equação 07), amplamente usados no estudo do equilíbrio da adsorção de íons metálicos, foram empregados para a avaliação da isoterma obtida, utilizando-se as seguintes equações linearizadas:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{max}b} + \frac{C_e}{q_{max}} \quad (06)$$

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{\ln C_e}{n_F} \quad (07)$$

Nestas equações,  $C_e$  ( $\text{mg L}^{-1}$ ) e  $q_e$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) são a concentração de Cr e a capacidade de bioadsorção de Cr no equilíbrio, respectivamente,  $q_{max}$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) é a capacidade de bioadsorção máxima da casca,  $b$  ( $\text{L mg}^{-1}$ ) é a constante de equilíbrio de Langmuir, e  $K_F$  ( $\text{mg g}^{-1}(\text{L mg}^{-1})^{1/n_F}$ ) e  $n_F$  são a constante e o expoente de Freundlich, respectivamente. Os parâmetros  $q_{max}$ ,  $b$ ,  $K_F$  e  $n_F$  foram obtidos pela regressão linear dos resultados experimentais da Figura 8 e estão representados na Tabela 2.

Parâmetros	Langmuir	Freundlich
$q_{max}$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	12,02	-
$b$ ( $\text{L mg}^{-1}$ )	0,0497	-
$K_F$ ( $\text{mg g}^{-1}(\text{L mg}^{-1})^{1/n_F}$ )	-	1,22
$n_F$	-	2,12
$R^2$	0,999	0,9515

Tabela 2. Parâmetros de equilíbrio obtidos a partir dos modelos de Langmuir e de Freundlich

3 LANGMUIR, I. The Constitution and Fundamental Properties of Solids and Liquids. **Journal of the American Chemical Society**, v. 38, p. 2221-2295, 1916.

4 FREUNDLICH, H. M. F. Über die adsorption in lösungen. **Zeitschrift für Physikalische Chemie**, v. 57, p. 385-470, 1906.

O modelo de Freundlich descreve a adsorção em superfícies heterogêneas, ou seja, superfícies que possuem sítios de adsorção com diferentes afinidades pela espécie adsorvida. Por outro lado, Langmuir considera que os sítios de adsorção têm a mesma afinidade pelo adsorvato (GADD, 2009).

Comparando as Figuras 9 e 10, fica claro que os dados de equilíbrio se ajustaram melhor ao modelo de Langmuir ( $R^2 = 0,999$ ), em comparação ao modelo de Freundlich ( $R^2 = 0,9515$ ).

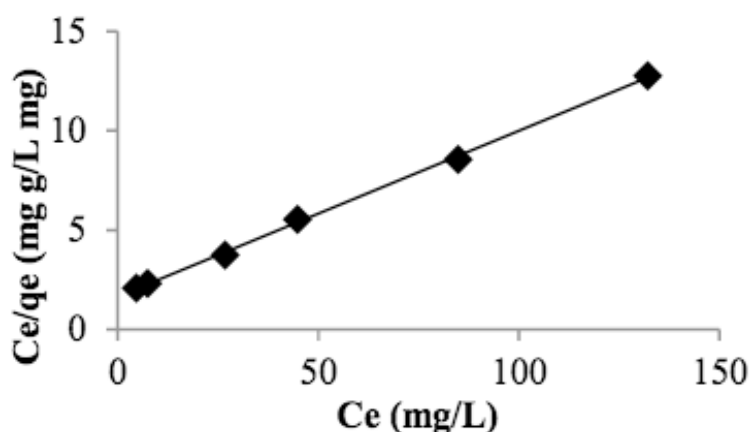


Figura 9. Ajuste dos dados de equilíbrio ao modelo de Langmuir.

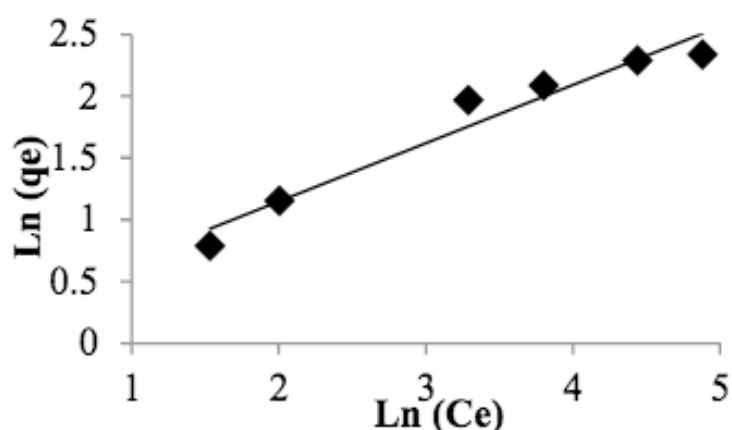


Figura 10. Ajuste dos dados de equilíbrio ao modelo de Freundlich.

É importante lembrar que a isoterma de Langmuir foi desenvolvida originalmente para representar a adsorção de gases sobre superfícies de carvão ativado (GADD, 2009). Logo, na ausência da caracterização do bioissorvente e da proposição de um mecanismo da captação dos íons Cr(VI) pela casca de banana, a aplicação prática deste modelo se restringe à constante  $q_{\max}$ . Este parâmetro pode ser utilizado como uma medida da saturação do bioissorvente, sendo útil na comparação da casca de banana nanica com outros materiais.

Então, a partir do modelo de Langmuir, a capacidade de bioissorção máxima da casca de banana para o Cr foi estimada igual a  $12,02 \text{ mg g}^{-1}$  ( $0,23 \text{ mmol g}^{-1}$ ). Pehlivan e Kahraman (2012) obtiveram um valor não muito superior para a casca

de *M. Pomifera* ( $0,55 \text{ mmol g}^{-1}$ ). Bermúdez et al. (2012) chegaram ao valor de  $196,1 \text{ mg g}^{-1}$  para a alga marrom *Sargassum muticum*. Entretanto, um elevado tempo de equilíbrio foi necessário (30 h).

Em comparação às capacidades de bioadsorção da casca de banana encontradas por Annadurai et al. (2002) para os cátions Pb(II) ( $7,97 \text{ mg g}^{-1} = 0,038 \text{ mmol g}^{-1}$ ), Ni(II) ( $6,88 \text{ mg g}^{-1} = 0,117 \text{ mmol g}^{-1}$ ), Zn(II) ( $5,80 \text{ mg g}^{-1} = 0,089 \text{ mmol g}^{-1}$ ), Cu(II) ( $4,75 \text{ mg g}^{-1} = 0,075 \text{ mmol g}^{-1}$ ) e Co(II) ( $2,55 \text{ mg g}^{-1} = 0,043 \text{ mmol g}^{-1}$ ), a capacidade para o Cr foi superior ( $0,23 \text{ mmol g}^{-1}$ ). Além disso, a casca de banana apresentou capacidade de bioadsorção de Cr superior a de vários outros adsorventes citados por Weng et al. (2008).

#### 4 | CONCLUSÃO

É possível obter remoções significativas de íons Cr(VI) de soluções aquosas empregando pequenas quantidades de casca de banana. Cerca de 70 % do Cr presente em soluções contendo  $45 \text{ mg L}^{-1}$  de Cr(VI) foi bioadsorvido com apenas  $6 \text{ g L}^{-1}$  de casca em pH 2,5 e velocidade de agitação de 400 rpm, a melhor condição encontrada neste trabalho. O equilíbrio de bioadsorção foi alcançado em um tempo relativamente pequeno de 180 min. A cinética da bioadsorção dos íons Cr(VI) pela casca de banana seguiu um modelo de pseudo-segunda ordem ( $R^2 = 0,9991$ ). A partir da isoterma de Langmuir, uma elevada correlação entre os dados de equilíbrio foi obtida ( $R^2 = 0,999$ ), permitindo estimar a capacidade de bioadsorção máxima de Cr pela casca igual a  $12,02 \text{ mg g}^{-1}$  ( $0,23 \text{ mmol g}^{-1}$ ).

#### 5 | AGRADECIMENTOS

Agradecemos à colaboração dos colegas Mateus Silva Ferreira de Oliveira, Otávio Augusto Silva, Odilon Lisboa Júnior e Meriene Gandara e dos Professores Hélcio José Izário Filho, José Joaquim de Melo Órfão, Morun Bernardino Neto, Clodoaldo Saron e Ronei Jesus Poppi.

#### REFERÊNCIAS

ANNADURAI, G.; JUANG, R. S.; LEE, D. J. *Water Science and Technology*, v. 47, p. 185-190, 2002.

BERMÚDEZ, Y. G.; RICO, I. L. R; GUIBAL, E. *Chemical Engineering Journal*, v. 183, p. 68-76, 2012.

CONAMA. Resolução 430/2011.

DAVIS, T. A.; VOLESKY, B.; MUCCI, A. *Water Research*, v. 37, p. 4311-4330, 2003.

GAD, S. C. *Science of the Total Environment*, v. 86, p. 149-157, 1989.



- GADD, G. M. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, v. 84, p. 13-28, 2009.
- KOSTIĆ, M.; RADOVIĆ, M.; MITROVIĆ, J. *Journal of the Iranian Chemical Society*, v.11, p. 565-578, 2014.
- KOTAS, J.; STASICKA, Z. *Environmental Pollution*, v. 107, p. 263-283, 2000.
- MCNEILL, L. S.; MCLEAN, J. E.; PARKS, J. L. *American Water Works Association*, p. E395-E405.
- MICHALAK, I.; CHOJNACKA, K.; WITEK-KROWIAK, A. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, v. 170, p. 1389-1416, 2013.
- PARK, D., PARK, J. M., YUN, Y. S. *Journal of Hazardous Materials*, v. B137, p. 1254-1257, 2006.
- PEHLIVAN, E.; KAHRAMAN, H. T. *Food Chemistry*, v. 133, p. 1478-1484, 2012.
- SEAB/DEARL. Fruticultura, maio de 2015.
- SELATNIA, A.; BAKHTI, M. Z.; MADANI, A. *Hydrometallurgy*, v. 75, p. 11-24, 2004.
- SHANKER, A. K.; CERVANTES, C.; LOZA-TAVERA, H. *Environment International*, v. 31, p. 739-753, 2005.
- SILVA, G. S.; CAPRI, M. R.; CAPRI NETO, A. Uma Experiência prática num curso de engenharia. In: COBENGE, 41, 2013, Gramado. *Sessões Dirigidas*.
- WENG, C. H.; SHARMA, Y. C.; CHU, S. H. *Journal of Hazardous Materials*, v. 155, p. 65-75, 2008.
- YANG, L.; CHEN, J. P. *Bioresource technology*, v. 99, p. 297-307, 2008.

## REMOÇÃO DE CROMO HEXAVALENTE PRESENTE EM SOLUÇÕES SINTÉTICAS DILUÍDAS EMPREGANDO CARVÃO ATIVADO COMERCIAL E CARVÃO VEGETAL PRODUZIDO A PARTIR DA CASCA DE ARROZ

### Lúcia Allebrandt da Silva Ries

Universidade Estadual do Rio Grande do Sul –  
Unidade Novo Hamburgo - Rua Inconfidentes, 395  
- CEP: 93340-140 – Novo Hamburgo - RS – Brasil

### Joyce Helena da Silveira

Universidade Estadual do Rio Grande do Sul –  
Unidade Porto Alegre - Av. Bento Gonçalves, 8855  
- CEP 91540-000 - Porto Alegre – RS – Brasil

**RESUMO:** No presente trabalho carvões ativados comerciais e carvão vegetal de baixo custo, produzido a partir da pirólise rápida (600 °C) da casca de arroz, foram estudados frente à remoção de Cr(VI), empregando soluções sintéticas. Diluídas. Os diferentes materiais foram caracterizados através da área superficial, tamanho de grão, morfologia e ensaios de adsorção. A eficiência foi avaliada em função da concentração de adsorvente, tempo de contato, pH e agitação da solução. Os resultados obtidos revelaram elevada capacidade de adsorção de Cr(VI) por parte dos carvões ativados comerciais estudados, consequência da elevada área superficial apresentada pelos mesmos. Incrementos na dosagem do adsorvente, no tempo de contato e na agitação da solução, assim como, reduções no tamanho de partícula do adsorvente e no pH da solução acentuaram as propriedades de adsorção. Por sua vez, o carvão vegetal

produzido a partir da casca de arroz apresentou resultados promissores, alcançando eficiência similar à apresentada pelos carvões ativados comerciais estudados.

**PALAVRAS-CHAVE:** Cr(VI); cromo hexavalente; carvão ativado; carvão vegetal de baixo custo; casca de arroz.

**ABSTRACT:** In the present work, commercial activated carbons and low cost charcoal, produced from the pyrolysis (600 °C) of the rice husk, were evaluated in relation to removal of Cr(VI) employing synthetic aqueous solutions. The materials were characterized by surface area, particle size measurements, morphology and adsorption tests. The removal efficiency was evaluated as a function of adsorbent dosage, contact time, pH and agitation of the solution. The results showed high Cr(VI) adsorption capacity by commercial activated carbons, as a consequence of the high surface area presented by them. Increases in adsorbent dosage, contact time and solution agitation as well as reductions in particle size of the adsorbent and in the pH of the solution accentuated the adsorption properties. On the other hand, the low cost charcoal studied presented promising results, reaching efficiency similar to that presented by the commercial activated carbons studied.

**KEYWORDS:** Cr(VI); hexavalent chromium; activated carbon; low cost charcoal; rice husk.

## 1 | INTRODUÇÃO

A industrialização e a taxa de consumo crescente em nossa sociedade têm sido responsáveis pelo aumento da poluição ambiental, gerada pelo lançamento de elevadas concentrações de poluentes no meio ambiente. Entre os contaminantes mais prejudiciais estão os metais pesados (Cr, Pb, Cd, Ni, Hg, Zn e Cu), considerados potencialmente tóxicos (Burakov et al., 2018). Tais elementos, ao serem lançados no meio ambiente, sem prévio tratamento, podem contaminar o solo, subsolo e lençóis freáticos, trazendo sérias consequências para a saúde de todos os seres vivos (Liu et al., 2007). O cromo é um dos metais pesados que tem recebido maior atenção devido à sua elevada toxicidade. O elemento pode existir em diferentes estados de oxidação, sendo o Cr(III) e o Cr(VI) os dois estados mais estáveis e predominantes. O Cr(VI) é bioacumulativo e extremamente tóxico, com potencial carcinogênico e mutagênico reconhecido pela Organização Mundial de Saúde (Karthikeyan et al., 2005). Em função de sua elevada solubilidade, pode ser facilmente absorvido pelos organismos vivos, tornando-se um problema de saúde pública, mesmo em baixos níveis de concentração.

As principais fontes de lançamento de cromo no meio ambiente são as indústrias de metalurgia, galvanoplastia, fertilizantes, curtume, têxteis, celulose e tintas (Elabbas et al., 2016). Vários métodos podem ser empregados na remoção das espécies de cromo em efluentes aquosos, como precipitação química, extração, filtração por membrana, troca iônica, remoção eletroquímica, coagulação, etc (Babel e Kurniawan, 2004; Wu et al., 2017). No entanto, tais métodos apresentam algumas desvantagens como remoção incompleta, demanda energética, baixa eficiência, condições de operação sensíveis e custo elevado (Burakov et al., 2018). Para superar estas desvantagens, novas tecnologias, mais eficientes e de menor custo, vêm sendo propostas (Di Natale et al., 2007; Altun e Kar, 2002; Arslan e Pehlivan, 2007).

Devido à sua estrutura porosa, constituída por camadas de carbono hidrofóbico e grupos funcionais superficiais hidrofílicos, o emprego de carvão ativado (CA), como material adsorvente, oferece uma tecnologia eficiente na remoção de metais pesados presentes em concentrações traço. Entretanto, em função dos processos utilizados em sua produção, o CA possui custo relativamente elevado, o que restringe sua aplicação em tratamento de efluentes industriais (Di Natale et al., 2007; Guo et al., 2002). Por essa razão, o conhecimento das características estruturais, bem como, das condições ótimas operacionais para a remoção de Cr(VI), tornam-se fundamentais para maximizar a capacidade de adsorção desses materiais, promovendo, dessa forma, um tratamento mais eficiente e econômico. A preocupação por tratamentos eficientes e econômicos encontrou, nos últimos anos, um largo campo de pesquisa relacionado à produção e aplicação de materiais adsorventes provenientes de resíduos agroindustriais (Arampatzidou e Deliyanni, 2016).

Os significativos avanços no desempenho do agronegócio, observado nas últimas décadas no Brasil, implicaram na geração de elevada quantidade de resíduos

agroindustriais. Esses resíduos constituem, atualmente, um grande desafio a ser superado, pois podem ser responsáveis pelo agravamento de problemas ambientais globais, como o efeito estufa, a destruição da camada de ozônio e o comprometimento da biodiversidade; além de impactos ambientais locais, como a poluição do ar e a contaminação do solo e de águas superficiais e subterrâneas (Rosa et al., 2011) Conceitos relacionados à minimização, recuperação, aproveitamento e bioconversão de resíduos são cada vez mais difundidos e necessários para a otimização da eficiência do agronegócio, redução dos impactos ao meio ambiente e para geração de novos produtos de alto valor agregado (Costa Filho et al., 2017)

Neste contexto, o presente trabalho apresentou dois objetivos: i) determinar as condições ótimas para remoção de Cr(VI) empregando carvões ativados comerciais; ii) avaliar a eficiência na remoção de Cr(VI) empregando carvão vegetal produzido a partir da pirólise da casca de arroz, e traçar um paralelo com a eficiência apresentada pelos carvões ativados comerciais.

## **2 | MATERIAIS E MÉTODOS**

### **2.1 Materiais adsorventes**

Os adsorventes empregados nesse trabalho foram:

i) Carvões ativados comerciais de diferentes granulometrias, identificados por “CAP” (Carvão Ativado em Pó), CAg (Carvão Ativado Granular – grãos menores) e CAG (Carvão Ativado Granular – grãos maiores).

ii) Carvão vegetal de baixo custo produzido a partir da pirólise da casca de arroz a 600 °C (CVA-600). O processo foi realizado em uma planta laboratorial desenvolvida pelo grupo de pesquisa de Intensificação, Modelagem, Simulação, Controle e Otimização de Processos (GIMSCOP) do Departamento de Engenharia Química da UFRGS, conforme metodologia descrita por Raymundo e Trierweiler (2015).

### **2.2 Caracterização estrutural e morfológica dos adsorventes**

A determinação da área superficial dos adsorventes estudados foi realizada empregando o método da adsorção de nitrogênio, desenvolvido por Brunauer-Emmett-Teller (BET), no laboratório de Sólidos e Superfícies do Instituto de Química da UFRGS.

A determinação do tamanho de partícula dos adsorventes foi realizada empregando o analisador granulométrico por difração a laser da marca CILAS, modelo 1180, do Laboratório de Termoanálise do Departamento de Engenharia de Processos da CIENTEC.

A determinação da morfologia dos adsorventes foi realizada empregando a microscopia eletrônica de varredura (MEV) do Centro de Microscopia e Microanálise (CMM) da UFRGS.

## 2.3 Curva analítica para quantificação de Cr(VI)

Para construção da curva analítica foram preparadas soluções de Cr(VI), com concentrações na faixa de 0,2 a 2,0 mg.L<sup>-1</sup>, a partir de uma solução estoque de dicromato de potássio (K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>), preparada por dissolução de 0,7071 g de K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> em 500 mL de água destilada. A quantificação de Cr(VI) foi realizada empregando o método espectrofotométrico da 1,5-difenilcarbazida, em meio ácido (APHA, 1995). Na faixa de concentração estudada, o comportamento foi linear, sendo o coeficiente de correlação igual a 0,998. Todas as soluções foram preparadas com reagentes de grau analítico e água destilada.

A eficiência do adsorvente frente à remoção de Cr(VI) foi estimada empregando a Equação 1, apresentada abaixo:

$$E(\%) = [(C_0 - C_e) / C_0] \times 100 \quad (1)$$

Onde  $C_0$  e  $C_e$  (mg.L<sup>-1</sup>) representam, respectivamente, as concentrações inicial e residual (no equilíbrio) de Cr(VI).

## 2.4 Ensaios de adsorção – Carvões ativados comerciais

### 2.4.1 Efeito da dosagem do adsorvente

A influência da dosagem de adsorvente no processo de adsorção de Cr(VI) foi avaliada na faixa de 0,005 a 0,35 g de carvão, utilizando 50 mL de solução aquosa, com concentração inicial de 2 mg.L<sup>-1</sup> de Cr(VI) e pH 3,0. Os sistemas foram mantidos em shaker sob agitação orbital de 150 rpm, durante 2 h e temperatura de 25 °C. Após, procedeu-se à filtração, e alíquotas foram retiradas do sobrenadante para determinação da concentração residual de Cr(VI), empregando o método espectrofotométrico da 1,5-difenilcarbazida. Os ensaios foram realizados em triplicata.

### 2.4.2 Efeito da agitação da solução

A influência da agitação no processo de adsorção de Cr(VI) foi avaliada na faixa de 0 a 350 rpm, utilizando 50 mL de solução aquosa, com concentração inicial de 2 mg.L<sup>-1</sup> de Cr(VI), pH 3,0 e 0,2 g de carvão ativado. Os sistemas foram mantidos em shaker durante 2 h e temperatura de 25 °C. Após, procedeu-se à filtração, e alíquotas foram retiradas do sobrenadante para determinação da concentração residual de Cr(VI), empregando o método espectrofotométrico da 1,5-difenilcarbazida. Os ensaios foram realizados em triplicata.

### 2.4.3 Efeito do pH da solução

A influência do pH da solução no processo de adsorção de Cr(VI) foi avaliada na faixa de 0 a 10, utilizando 50 mL de solução aquosa, com concentração inicial de 2 mg.L<sup>-1</sup> de Cr(VI) e 0,2 g de carvão ativado. Os sistemas foram mantidos em shaker

sob agitação orbital de 150 rpm, durante 2 h e temperatura de 25°C. Após, procedeu-se à filtração, e alíquotas foram retiradas do sobrenadante para determinação da concentração residual de Cr(VI), empregando o método espectrofotométrico da 1,5-difenilcarbazida. Os ensaios foram realizados em triplicata.

#### 2.4.4 Efeito do tempo de contato

A influência do tempo de contato no processo de adsorção de Cr(VI) foi avaliada, utilizando 50 mL de solução aquosa, com concentração inicial de 2 mg.L<sup>-1</sup> de Cr(VI), pH 3,0 e 0,2 g de carvão ativado. Os sistemas foram mantidos em shaker sob agitação orbital de 150 rpm, por tempos pré-determinados. Após, procedeu-se à filtração, e alíquotas foram retiradas do sobrenadante para determinação da concentração residual de Cr(VI), empregando o método espectrofotométrico da 1,5-difenilcarbazida. Os ensaios foram realizados em triplicata.

### 2.5 Ensaios de adsorção – carvão produzido por pirólise (a 600 °C) da casca de arroz

#### 2.5.1 Efeito da dosagem do adsorvente

Os ensaios foram realizados de forma análoga aos realizados com os carvões ativados comerciais.

#### 2.5.2 Efeito do tempo de contato

Os ensaios foram realizados de forma análoga aos realizados com os carvões ativados comerciais.

## 3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 3.1 Caracterização estrutural e morfológica dos adsorventes

A Tabela 1 resume as características estruturais dos quatro adsorventes estudados.

Adsorvente	Área superficial média (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	Volume do poro médio (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	Tamanho de partícula médio (µm)
CAG	658 ± 7	0,0286 ± 0,0005	3,13 x 10 <sup>3</sup>
CAG	860 ± 7	0,212 ± 0,001	1,11 x 10 <sup>3</sup>
CAP	875 ± 7	0,301 ± 0,001	1,07 x 10
Carvão vegetal produzido	11,56	0,0341 ± 0,0005	4,34 x 10

Tabela 1. Caracterização estrutural dos adsorventes estudados.

Os resultados obtidos pela isoterma de BET evidenciaram uma elevada área superficial para os três carvões ativados comerciais, com o carvão em pó apresentando a maior área superficial. Por outro lado, a área superficial apresentada pelo carvão vegetal produzido foi consideravelmente pequena (cerca de duas ordens de grandeza inferior), o que pode ser atribuído a dois fatores:

- As condições operacionais empregadas no processo de produção do adsorvente. O carvão ativado passa pelo processo denominado de ativação, cujo objetivo é propiciar o aumento da porosidade do material carbonáceo produzido na carbonização da biomassa. Os métodos mais aplicados na preparação de carvão ativado são a ativação física e a ativação química. A ativação física emprega em tratamentos térmicos, com temperaturas relativamente elevadas, fazendo uso de um fluido inerte por períodos prolongados. A ativação química, por outro lado, faz uso de reagentes químicos para aumentar a área superficial dos materiais (Foo e Hameed, 2011).
- A composição química da casca de arroz, material precursor usado na produção do adsorvente estudado. O carvão vegetal produzido a partir da casca de arroz é rico em silício e oxigênio, enquanto que os carvões ativados comerciais são ricos em carbono. Resultados obtidos por espectroscopia de energia dispersiva (EDS), não discutidos neste trabalho, revelaram concentrações médias de aproximadamente 27,89% em Si, 34,66% em C e 37,45% em O para o carvão vegetal e, de aproximadamente, 86,11% em C e 13,89% em O para os carvões ativados comerciais utilizados.

A figura 1 apresenta as microscopias dos adsorventes estudados.

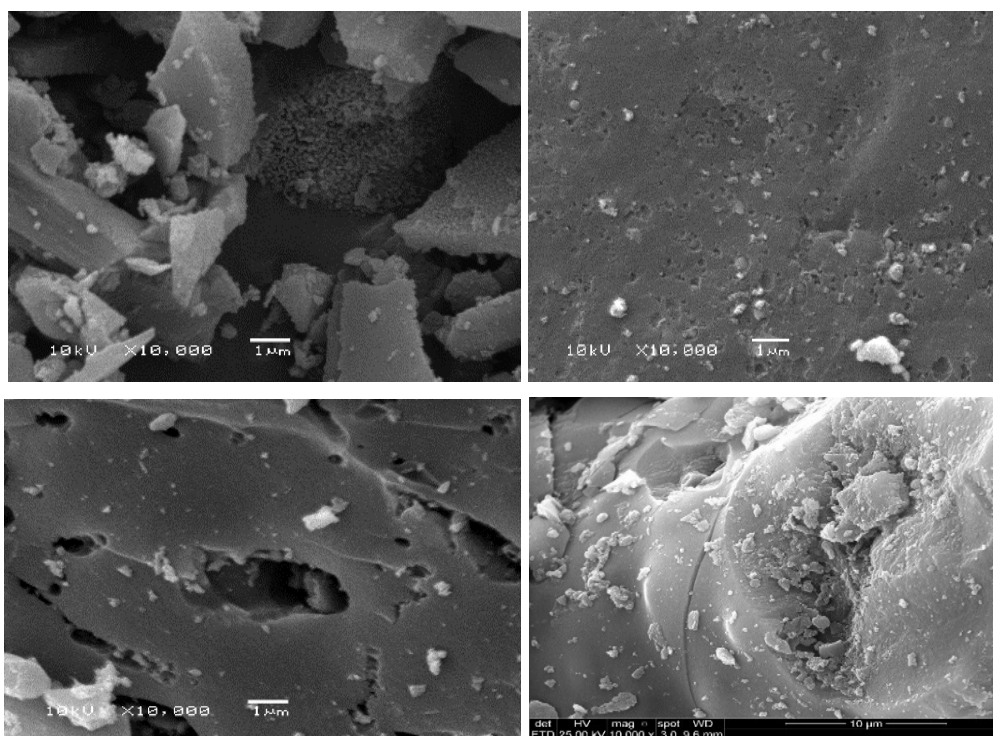


Figura 1. Imagens de microscopia eletrônica de varredura para os adsorventes estudados: a) CAP; b) CAg; c) CAG; d) CVA-600. Aumento de 10.000x.

Ambos os adsorventes estudados, quando observados no microscópio eletrônico de varredura, apresentaram superfícies irregulares. Os carvões ativados apresentaram, também, superfícies porosas, indicando alta área superficial, como demonstrado pela área superficial determinada (Tabela 1). O carvão vegetal produzido, por outro lado, apresentou uma superfície totalmente desprovida de poros, responsável pela baixa área superficial do material.

### 3.2 Ensaios de adsorção – Carvões ativados comerciais

#### 3.2.1 Efeito da dosagem do adsorvente

A dosagem de adsorvente afeta fortemente a eficiência na remoção de cromo. Os resultados experimentais obtidos revelaram que a remoção de cromo aumenta à medida que a quantidade de adsorvente aumenta, atingindo um equilíbrio de ~100% na remoção com 1,5 g.L<sup>-1</sup> de adsorvente para os CAP e CAg, e um equilíbrio de ~81% na remoção com 7,8 g.L<sup>-1</sup> para o CAG, respectivamente. A eficiência de 100% atingida pelos CAP e CAg, com uma dosagem comparativamente baixa, pode ser atribuída à maior área superficial apresentada por estes, responsável pelo aumento no número de sítios ativos disponíveis. Adições crescentes superiores aos valores máximos encontrados não apresentaram efeito significativo no processo de adsorção, devido ao estabelecimento do equilíbrio entre as espécies de Cr(VI) na fase líquida e as na fase sólida.

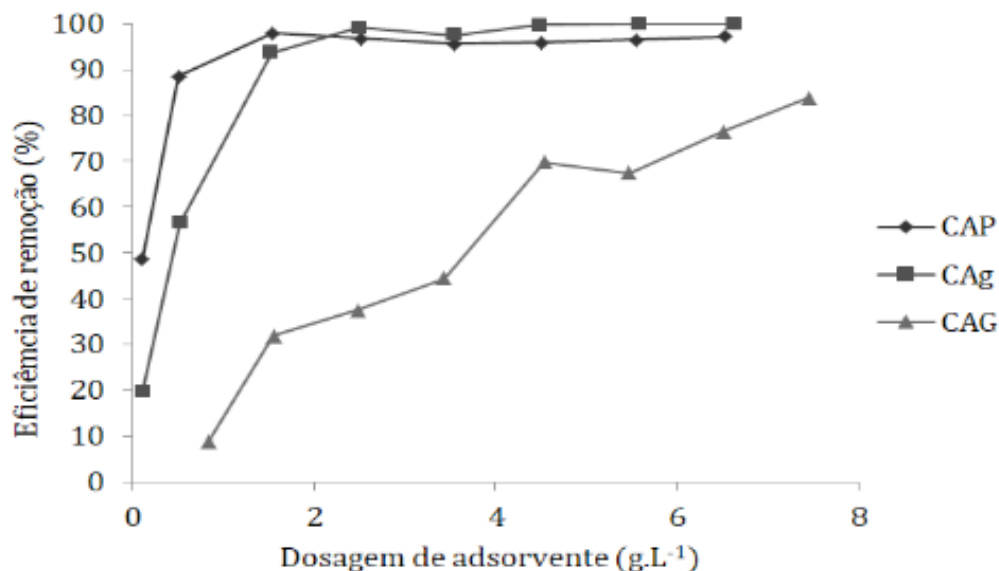


Figura 2. Influência da dosagem do adsorvente na remoção de Cr(VI).

#### 3.2.2 Efeito da agitação da solução

Os resultados obtidos mostraram que a eficiência na remoção de Cr(VI), em geral, aumenta com o aumento da velocidade de agitação da solução. Tal comportamento pode ser atribuído ao aumento no grau de interações entre os íons presentes na



solução e os sítios de adsorção existentes no adsorvente. Constatou-se que os CAg e CAG alcançaram um equilíbrio de 100% na remoção a partir de 150 rpm de agitação, enquanto que para o CAP, a agitação da solução não apresentou influência na remoção de Cr(VI), alcançando 100% mesmo em solução totalmente estagnada. Esse comportamento pode ser atribuído ao reduzido tamanho de partícula apresentado pelo carvão ativado em pó ( $10,7 \mu\text{m}$ ), responsável pela formação de uma suspensão, a qual favorece à maximização nas interações entre a superfície do adsorvente e os íons em solução. Os carvões granulares (tamanhos de partícula entre  $3000$  e  $1000 \mu\text{m}$ ), contudo, não formam suspensões, necessitando que a solução seja agitada constantemente para aumentar o grau de interação entre a superfície dos mesmos e os íons em solução.

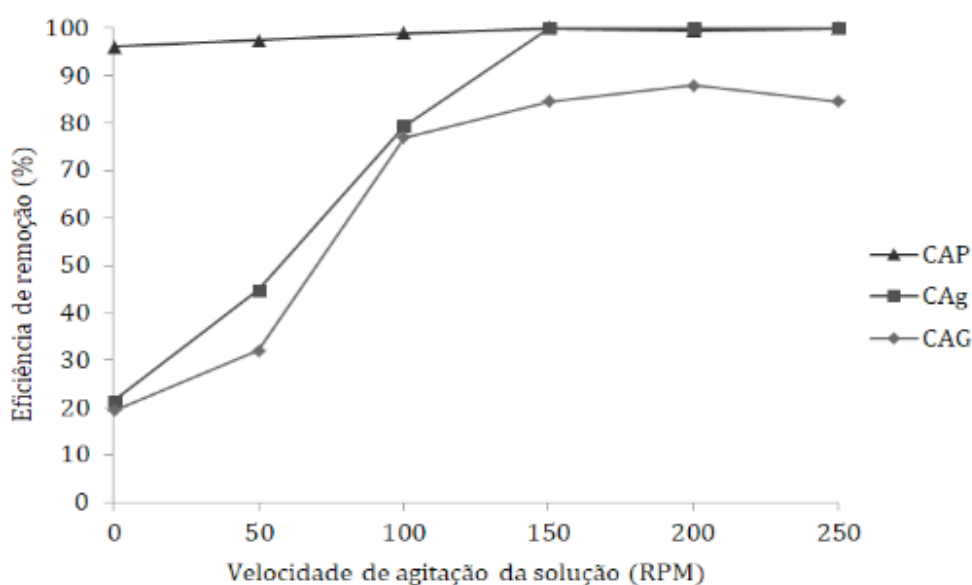


Figura 3. Influência da velocidade de agitação da solução na remoção de Cr(VI).

### 3.2.3 Efeito do pH da solução

O pH da solução apresenta um importante papel no processo de adsorção, pois determina a especiação química do elemento na solução, assim como a carga superficial do adsorvente. Os resultados obtidos demonstraram um comportamento semelhante para os três carvões ativados estudados, com a eficiência na remoção de Cr(VI) aumentando à medida que o pH da solução diminuiu, alcançando 100% de remoção a partir do pH 3,0.

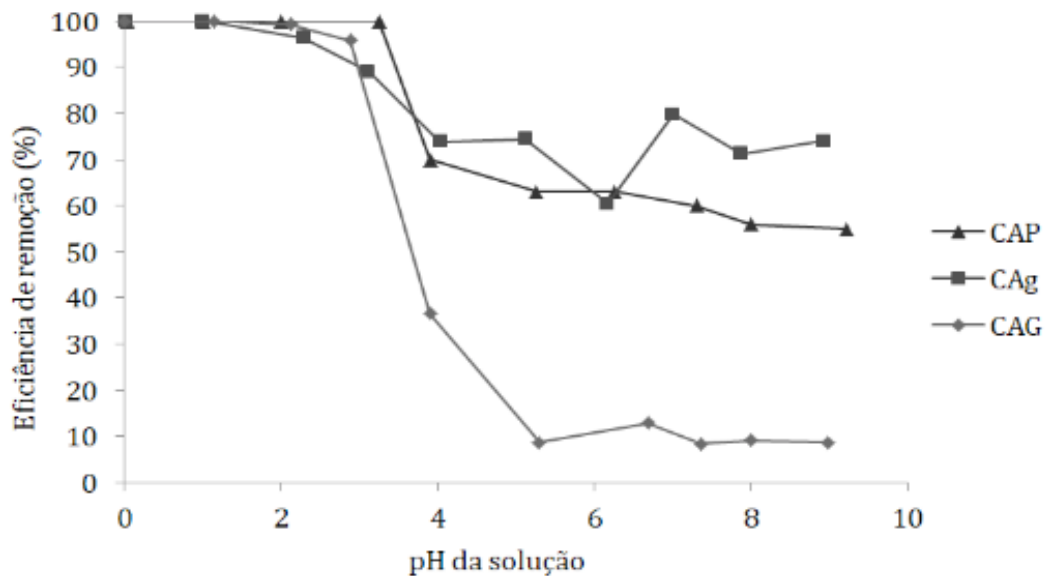


Figura 4. Influência do pH da solução na remoção de Cr(VI).

### 3.2.4 Efeito do tempo de contato

Relevantes informações foram obtidas através da realização deste ensaio. Dos carvões ativados estudados, o carvão que melhor resultado apresentou foi o CAP, atingindo 80% na remoção do cromo em aproximadamente 10 minutos. E com cerca de 100 minutos, CAP e CAg atingiram 100% na remoção. Por outro lado, o CAG (constituído por grãos maiores) necessitou de 180 minutos para alcançar um valor máximo de 80% na remoção: um intervalo de tempo elevado para uma remoção 20% inferior.

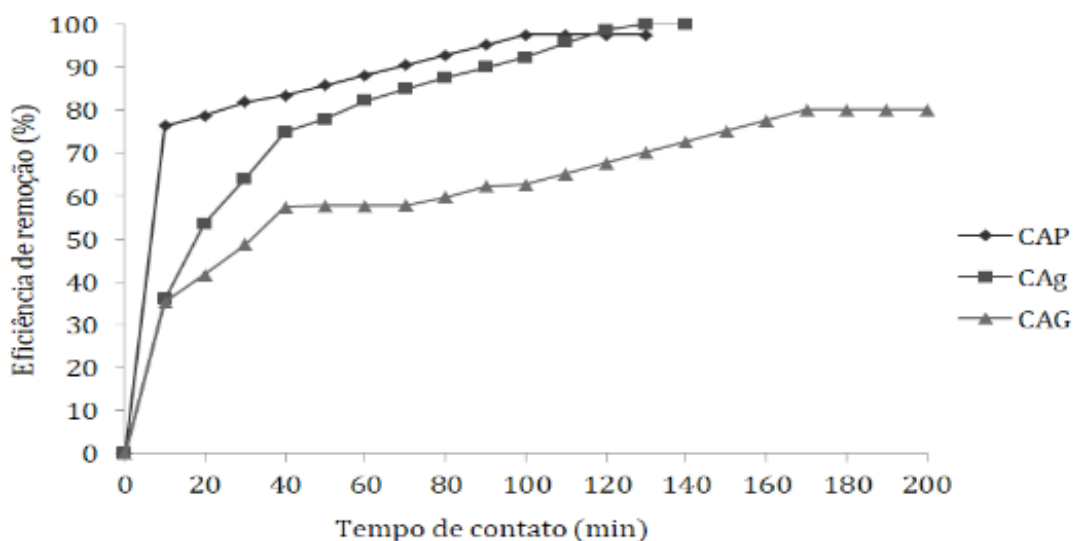


Figura 5. Influência do tempo de contato na remoção de Cr(VI).

## 3.3 Ensaios de adsorção – Carvão produzido por pirólise (a 600°C) da casca de arroz

A tabela 2 apresenta a eficiência de remoção de Cr(VI) apresentada pelos

diferentes materiais adsorventes estudados.

Material adsorvente	Dosagem de adsorvente ( $\text{g L}^{-1}$ )	Tempo de contato (min)	Eficiência de remoção (%)
CAP	4,0	100	100
CAG	4,0	120	100
CAG	4,0	180	78,1
Carvão vegetal produzido	4,0	180	83,8
Carvão vegetal produzido	3,4	180	85,5

Tabela 2. Eficiência de remoção apresentada pelos diferentes materiais adsorventes estudados em termos da dosagem do adsorvente e do tempo de contato da solução com o adsorvente.

### 3.3.1 Influência da dosagem do adsorvente

Os valores experimentais apresentados na tabela 2 demonstram que cerca de  $4,0 \text{ g.L}^{-1}$  dos carvões ativados CAP e CAG removeram 100% de Cr(VI) em 100 e 120 minutos, respectivamente. Por outro lado, o carvão ativado CAG, em 180 minutos, removeu apenas cerca de 78,1%, para a mesma dosagem. O carvão vegetal produzido a partir da pirólise da casca do arroz (a  $600 \text{ }^\circ\text{C}$ ) removeu cerca de 85,5% e 83,8% de Cr(VI), em 180 minutos, com dosagens de 3,4 e  $4,0 \text{ g.L}^{-1}$ , respectivamente. Tais resultados demonstram: i) dosagens superiores a  $3,4 \text{ g.L}^{-1}$  não são significativamente eficientes na remoção de Cr(VI), correspondendo esse valor à concentração crítica de adsorvente a ser empregada para a remoção máxima de Cr(VI) nas melhores condições previamente determinadas para os carvões ativados; ii) o excelente desempenho do carvão vegetal adsorvente produzido, principalmente se comparado à simplicidade do processo de produção empregado em relação ao carvão ativado comercial.

### 3.3.2 Efeito do tempo de contato

Os valores apresentados na tabela 2 revelam que o carvão vegetal aplicado na dosagem de  $4,0 \text{ g.L}^{-1}$  removeu cerca de 83,8% de Cr(VI) em 180 minutos, enquanto que o CAP e o CAG removeram 100% em cerca de 100 e 120 minutos, respectivamente. O CAG, por outro lado, demandou 180 minutos para remover cerca de 78,1%. Comparado com os carvões de maior área superficial estudados (CAP e CAG), o carvão vegetal produzido demandou um tempo de interação maior para uma remoção de Cr(VI) inferior a 100%. Por outro lado, o desempenho superior apresentado em relação ao carvão granular de menor área superficial demonstra a eficiência do material produzido. Menores tempos de interação (cerca de 120 minutos) foram obtidos somente após lavagens ácidas realizadas com o material produzido após a pirólise da casca de arroz.

## 4 | CONCLUSÕES

Com base nos resultados obtidos nesse trabalho, conclui-se que:

- Os carvões ativados comerciais estudados apresentaram elevado desempenho na remoção de cromo hexavalente presente em soluções aquosas sintéticas diluídas;
- Incrementos na dosagem do adsorvente, no tempo de contato e na agitação da solução, assim como, reduções no tamanho de partícula do adsorvente e no pH da solução acentuaram as propriedades de adsorção dos carvões ativados comerciais estudados, contribuindo para um tratamento mais eficiente e de menor custo;
- O carvão vegetal produzido a partir da pirólise (a 600 °C) da casca de arroz apresentou resultados promissores, alcançando eficiência elevada e similar à exibida pelos carvões ativados comerciais estudados, demonstrando a relevância do trabalho no que tange aplicação de um material adsorvente eficiente e de baixo custo para remoção de Cr(VI) em soluções sintéticas diluídas, produzido a partir de um resíduo agroindustrial de elevado impacto ambiental.

## AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Jorge Otávio Trierweiler, líder do Grupo de Pesquisa Intensificação, Modelagem, Simulação, Controle e Otimização de Processos (GIMSCOP) do Departamento de Engenharia Química da UFRGS, pelas amostras de carvão vegetal.

Ao Laboratório de Termoanálise do Departamento de Engenharia de Processos da CIENTEC - Unidade em Cachoeirinha/RS, pela realização das análises granulométricas;

Ao Laboratório de Sólidos e Superfícies do Instituto de Química da UFRGS pela realização das análises de área superficial.

Ao Centro de Microscopia e Microanálise (CMM) da UFRGS pela realização das microscopias eletrônicas de varreduras e microanálises químicas.

## REFERÊNCIAS

ALTUN, A.; KAR, Y. **Removal of Cr(VI) from aqueous solution by pyrolytic charcoals**. New Carbon Mater., v. 31, p501-509, 2016.

American Public Health Association (APHA). **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 19 ed. Washington, EUA, 1995.

ARAMPATZIDOU, A. C., DELIYANNI, E. A. **Comparison of activation media and pyrolysis temperature for activated carbons developed by pyrolysis of potato peels for effective adsorption of endocrine disruptor bisphenol-A**. J. Colloid Interf. Sci., v.466, 101-112, 2016.

ARSLAN, G., PEHLIVAN, E. **Batch removal of chromium(VI) from aqueous solution by Turkish brown coals**. Bioresour. Technol., v. 98, 2836-2845, 2007.

BABEL, S., KURNIAWAN, T. A. **Cr(VI) removal from synthetic wastewater using coconut shell**

**charcoal and commercial activated carbon modified with oxidizing agents and/or chitosan.** Chemosphere, v. 54, 951-967, 2004.

BURAKOV, A. E., EVGENY, V. G., BURAKOVA, I. V., KUCHEROVA, A. E., AGARWAL, S., TKACHEV, A. G., GUPTA, V. K. **Adsorption of heavy metals on conventional and nanostructured materials for wastewater treatment purposes: A review.** Ecotoxicol. and Environ. Safety, v. 148, 702-712, 2018.

COSTA FILHO, D. V.; SILVA, A. J.; SILVA, P. A. P.; SOUSA, F. C.; **Aproveitamento de resíduos agroindustriais na elaboração de subprodutos.** II Congresso Internacional das Ciências Agrárias – COINTER – PDVAgro 2017.

DI NATALE, F., LANCIA, A., MOLINO, A., MUSMARRA, D. **Removal of chromium ions from aqueous solutions by adsorption on activated carbon and char.** J. Hazard. Mater., v. 145, 381-390, 2007.

ELABBAS, S., MANDI, L., BERREKNIS, F., PONS, M. N., LECLERC, J. P. QUAZZANI, N. **Removal of Cr(III) from chrome tanning wastewater by adsorption using two natural carbonaceous materials: eggshell and powdered marble.** J. Environ. Manag., v. 166, 589-595, 2016.

FOO, K. I.; HAMEED, B. H. **Preparation and characterization of activated carbon from sunflower seed oil residue via microwave assisted K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> activation.** Bioresource Technology, v. 102, p. 9794–9799, 2011.

KARTHIKEYAN, T., RAJGOPAL, S., MIRANDA, L. R. **Chromium(VI) adsorption from aqueous solution by Hevea brasiliensis sawdust activated carbon.** J. Hazard. Mater., B 124, 192-199, 2005.

LIU, S. X., CHEN, X., CHEN, X. Y., LIU, Z. F., WANG, H. I. J. **Activated carbon with excelente chromium (VI) adsorption performance prepared by acid-base surface modification.** Hazard. Mater., v. 141, 315-319, 2007.

RAYMUNDO, L. M.; TRIERWEILER, J. O. **Pirólise rápida de casca de arroz.** XIV Oktoberfórum – PPGEQ. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, p. 1-8, 2015.

ROSA, M.F.; SOUZA FILHO, M.S.M.; FIGUEIREDO, M.C.B.; MORAIS, J.P.S.; SANTAELLA, S.T.; LEITÃO, R.C. **Valorização de Resíduos da Agroindústria.** II Simpósio Internacional sobre Gerenciamento de Resíduos Agropecuários e Agroindustriais – II SIGERA. Foz do Iguaçu, PR. v.1 – palestras, p.98-105, 2011.

WU, Y., MING, Z., YANG, S., FAN, Y., FANG, P., SHA, H., CHA, L. **Adsorption of hexavalent chromium onto Bamboo Charcoal grafted by Cu<sup>2+</sup> -N-aminopropylsilane complexes: Optimization, kinetic, and isotherm studies.** Journal of industrial and engineering chemistry. J. Ind. Eng. Chem., v. 46, 222-233, 2017.

## MANAGEMENT AND CLASSIFICATION OF PHYSICOCHEMICAL AND MICROBIOLOGICAL PARAMETERS OF GROUNDWATER

### **Sharise Beatriz Roberto**

Universidade Estadual de Maringá, Maringá –  
Paraná

### **Jomar Berton Junior**

Universidade Tecnológica Federal do Paraná,  
Apucarana – Paraná

### **Rúbia Michele Suzuki**

Universidade Tecnológica Federal do Paraná,  
Apucarana – Paraná

### **Elton Guntendorfer Bonafé**

Universidade Tecnológica Federal do Paraná,  
Apucarana – Paraná

### **Makoto Matsushita**

Universidade Estadual de Maringá, Maringá –  
Paraná

### **Edmilson Antonio Canesin**

Universidade Tecnológica Federal do Paraná,  
Apucarana – Paraná

**ABSTRACT:** This pioneer study aims at management the groundwater quality consumed by a segment of the rural population in the state of Paraná, Brazil, in addition to identify the physicochemical and microbiological parameters. The water quality was monitored from nine months. Three sites distributed throughout the rural environment were sampled. The water quality was evaluated based on the determination of 16 physicochemical and microbiological parameters. According to

these parameters and the Decree N<sup>o</sup>.2.914 of December 12<sup>th</sup>, 2011 of the Ministry of Health (2006), and also the Decree N<sup>o</sup>. 518 of March 25<sup>th</sup>, 2004, it was possible to classify the water quality for use in agriculture and household use. Microbiological analyzes of the presence and absence of microorganisms were carried out, as well as the pH physicochemical analysis (hydrogenation potential), electrical conductivity, turbidity, dissolved oxygen, fluorine, nitrites, nitrates, phosphates, acidity, alkalinity, chloride, hardness, potassium, dissolved and total solids. According to the results, all the parameters were in accordance with the standards established by the Ministry of Health, except for the presence of phosphate and conductivity. The findings showed the importance of monitoring water intended for consumption and use in agriculture, as well as its quality and supply that may affect the health and well-being of the population.

**KEYWORDS:** classification, groundwater, monitoring, water quality.

**RESUMO:** Este estudo pioneiro teve como objetivo avaliar a qualidade da água subterrânea consumida por um segmento da população rural no estado do Paraná, Brasil e identificação dos parâmetros físicos, químicos e microbiológicos. A qualidade da água foi monitorada durante o período de novembro de 2012 a julho de 2013. Três pontos distribuídos por todo o ambiente

rural foram amostrados para um total de 15 amostras. A qualidade da água foi avaliada com base na determinação de 16 parâmetros físico-químicos e microbiológicos. De acordo com esses parâmetros e de acordo com o Decreto 2.914, de 12 de dezembro de 2011 o Ministério da Saúde (2006) e também o Decreto nº 518 de 25 de março de 2004 foi possível classificar a qualidade da água. Foram realizadas análises microbiológicas de presença e ausência de microrganismos e físico-química de pH (potencial hidrogeniônico), condutividade elétrica, turbidez, oxigênio dissolvido, flúor, nitritos, nitratos, fosfatos, acidez, alcalinidade, cloreto, dureza, potássio, sólidos dissolvidos e totais. De acordo com os resultados, todos os parâmetros estavam dentro dos padrões estabelecidos pelo Ministério da Saúde, com exceção da presença de fosfato e condutividade. Os resultados mostraram a importância do monitoramento da água destinada ao consumo bem como a qualidade e fornecimento afetar a saúde e o bem-estar da população.

**PALAVRAS-CHAVE:** classificação, monitoramento, poço artesiano, qualidade da água.

## 1 | INTRODUCTION

Water is the most abundant chemical component of the planet Earth, and it is of fundamental importance for all forms of life, however, only about 2% is in safe condition for consumption, that is, fresh and potable water (JIN et al., 2016).

Managing the diffuse pollution in drainage basins is an important issue to meet water quality standards<sup>1</sup>, since according to the Decree N°. 518 of the Ministry of Health potable water is that intended for human consumption, whose microbiological, physical, chemical and radioactive parameters meet drinking parameters and do not put health at risk (BRASIL, 2004).

With the formation of urban and industrial areas, the water demand for both domestic and industrial consumption has been increasing; however, the anthropogenic emissions of nutrients such as nitrogen and potassium have been quantitatively more than the natural emissions from soil leaching and atmospheric deposition, which changes the composition of water bodies, introducing eutrophication and contamination of the biota (BRICKER et al., 1999).

Groundwater is an essential natural resource for life and the integrity of ecosystems; it has been used to serve a wide range of publics, such as industries, municipalities, domestic water supply and irrigation (PALMIER, 2010; CHANG et al., 2017). The artesian wells represent more than 95% of the exploitable fresh water reserves in the world, and more than half of the world's population depends on groundwater for their survival, especially Brazil, where the groundwater reserve is significant (CHANG et al., 2017).

In the rural environment, water contamination is mainly related to agricultural activities, which have different levels of impacts to the environment according to the

technology adopted (NARVAEZ et al., 2017).

The intensive use of the soil for agricultural purposes has raised concern due to the high degree of pollution caused to the environment, especially with respect to the contamination of water resources through agricultural materials such as pesticides and nutrients (RIBEIRO et al., 2013; XUE et al., 2017). Pollution through pesticides may also be related to the irregularity of rainfall and the low quality of available water resources, whereas in urban areas this problem is mainly associated with the rapid and disorderly growth of the world population (FREITAS and PORTO, 2006).

The lack of water quality has historically been associated with development models based on the irrational use of natural resources in Brazil. Therefore, there was a water crisis in the late twentieth century, which motivated the search for solutions concerning the rational use of natural resources. Under these circumstances, the environmental management of water has shown great importance in the public policies of several countries, including Brazil (XUE et al., 2017; MAGALHAES and NETTO, 2003). In addition, some historical facts have also shown that some of the most widespread epidemics that have already afflicted human populations have their origins in water distribution systems.

## 1.1 Water Treatment Processes

Water resources work as a direct and indirect vehicle for the propagation of diseases. Therefore, their quality deserves attention and constant monitoring. The combination of natural and anthropogenic factors directly interferes with water characteristics, assigning them a specific character in each place. Thus, these interventions change the physicochemical and microbiological properties, compromising the potability when it is related to the water intended for public supply (LUIZ et al., 2012).

According to the Decree N°. 2.914 of December 12<sup>th</sup>, 2011, there are parameters that must be followed to verify the potability of water resources, and these have maximum values allowed according to the type of source. Some considerations on the parameters addressed in this study are shown as it follows. (BRASIL, 2011; BRASIL, 2006).

Initially, considering water turbidity, which is one of the most relevant parameters regarding the quality and visual appearance for commercialization, that is, measuring the difficulty that a light beam crosses the sample, comparing the scattering of light when passing through the sample with another, with the same intensity that it passes through a pattern, is caused by solid materials suspended in water resources, such as clays from soil leaching, colloids resulting from the action of detergents, organic matter in suspension, among others (GREGORY, 1998).

There are several processes for removing the turbidity from water, such as filtration, coagulation/flocculation, decantation and the action of oxidants. The use of coagulants or flocculants for removing the turbidity, color and organic matter, is widely used in Brazil and has great efficiency in the treatment of surface water for producing drinking



water. As an example, the aluminum sulfate is widely used in water treatment because of its low cost, easy handling and optimum efficiency) (HUANG et al., 2000; LOCK et al., 2016). Turbidity sensors can provide constant monitoring for the identification of resurgence groundwater areas and in the treatment of water supply as well (LOCK et al., 2016).

The presence of ions dissolved in an aqueous medium, generates the electrical conductivity of the water, caused by the presence of dissolved substances, mainly salts, coming from the contact of the water medium with soils, sediments and rocks, which dissociate in anions and cations, translate the water capacity to conduct the electric current, characterizing the presence of minerals that, when following the limits established by resolutions, such as CONAMA 357 and updated by CONAMA 430, for example, may guarantee water of excellent quality (CONAMA, 2011; CONAMA, 2005; LIU et al., 2018; MIRLEAN et al., 2002; MIRLEAN et al., 2005).

The pH value, defined as the hydrogen ion activity, expressed as the negative logarithm of its concentration, determines the acidity or the relative basic character of a medium (GREGORY, 1998; MABILDE et al., 2017). This parameter is fundamental so that the water for consumption has an ideal quality, being dependent on the geological and historic factors of the region; as well as the type of soil in which drainage, climate and geomorphology basins occur, in addition to the geochemical condition, and especially the anthropic activities (NUR et al., 2016).

Dissolved oxygen (DO), in turn, is critical for assessing natural conditions and detecting environmental impacts, such as eutrophication and organic pollution. In cases of eutrophication, for example, the action of men generally intensifies the natural phenomena that accelerate the abnormal enrichment process of water in nutrients, mainly phosphorus and nitrogen, increasing the population of species that may consume oxygen (NUR et al., 2016). Another parameter that deserves attention, that is, the dissolved solids, which encompass all the soluble substances in water, may be influenced by climatic changes, common in prolonged droughts, which contribute to the load of solids in the water resources. This fact is more common in surface waters, subject to intense evaporation processes; on the other hand, the eutrophication processes also contribute to the increase of the load of solids (MABILDE et al., 2017).

The total acidity, which represents the free carbon dioxide content, the presence of mineral acids and salts of strong acids, which by dissociation results in hydrogen ions in the water body, (MIRLEAN et al., 2002; MIRLEAN et al., 2005) may generate corrosion caused by both the carbon dioxide (found in natural water) and the mineral acids (found in industrial effluents). The effect of acidity on water bodies is controlled by the pH value.

The water alkalinity, in turn, which is the ability to neutralize an acid, is mainly characterized by the carbonate and bicarbonate ions and it does not necessarily mean that the pH of the medium must exceed 7, even in groundwater. These ions contribute to the alkalinity of water bodies, unlike the chloride, sulphate and nitrate ions. Alkalinity

has no sanitary significance for drinking water, however, at high concentrations may provide the water with a bitter taste (VON SPERLING, 1996; SANTOS et al., 2009).

According to Nur et al. (2016), the phosphate, another parameter seen in this study, in addition to agricultural products, mainly fertilizers and fertilizers, contains a high concentration of phosphorus, which is one of the three main components for the growth of plants, and one of the components used in the composition of household and industrial detergents. In the case of detergents, the inorganic phosphates have the function of neutralizing certain metal ions found in water, such as the calcium and magnesium, reducing the water hardness, and, thus, maintaining the alkaline medium, preventing the dirt from re-fixing in the tissues (SOUZA et al., 2010).

The nitrogen, usually found in wastewater, especially the water of urban origin with considerable levels, influences several forms and states of oxidation. The main forms found in water resources are: organic nitrogen, ammoniacal nitrogen, nitrite and nitrate. According to Hussar et al. (2005), together with phosphorus, they are important nutrients in the photosynthetic processes; the eutrophication is among the main problems caused to the high concentration of these compounds in surface water, but it is essential for the growth of plants in general. Therefore, in order to minimize the impact caused by both, nitrogen and the phosphorus from effluents of compound treatment systems only through anaerobic reactors, such effluents are used to irrigate crops and pasture areas (HUSSAR et al., 2005).

The presence of chloride ion in the water, another parameter, may bring restrictions to the flavor, and, in several cases, the water may be rejected by the consumer, in addition, this ion also has a laxative effect in some cases when it is associated with calcium, magnesium, sodium and potassium. The presence of calcium and magnesium, whose concentrations are normally higher than the ones of other ions found in natural water, may provide the water with hardness (SRINIVASAN and SRINIVAS, 2015).

This is normally expressed as the equivalent number of milligrams per liter of calcium carbonate, and such a characteristic generates difficulty in dissolving soap (foaming) when washing hair, which may be damaged. In industrial activities the problem is more serious when it is associated to thermal processes that generate incrustations in boilers and pipes due to the chemical precipitation of carbonates and hydroxides through the presence of calcium, magnesium and other elements, such as iron, manganese, copper and barium (YOUSEFI et al., 2017).

Alkali metals found in rocks, and in structures of many minerals, such as the potassium, are mainly used in fertilizers, being essential for the growth of plants, which, together with sodium, regulates the water balance in organisms. In urban areas, the sewage has potassium, since most of these elements consumed by the human beings are excreted by urine, which together with nitrogen and phosphorus is a macronutrient found in water resources, favoring the development of the eutrophication process (PROCHNOW and PROCHNOW, 2009). In underground resources the sodium concentration may vary with the depth of the well and reach higher concentrations

than in surface water. The removal of these substances is very expensive and it is not common in conventional water supply treatment processes.

The fluoride analysis also deserves attention in groundwater, since such groundwater generally has fluoride compounds in higher concentrations than the surface water, depending on the nature of the rock formation, the rate at which water passes over these rocks beyond its porosity at the local temperature. Therefore, it is important to point out that the excess of fluoride, above 1.40 ppm according to the current legislation, may cause dental fluorosis (HARRISON, 2005).

Detecting microorganisms in water is another important parameter evaluated in this study. The relation between water quality and waterborne diseases has been observed since antiquity, and was only scientifically verified in 1854 by John Snow, who confirmed that the cholera epidemics in London occurred by this means (ALMEIDA et al., 2006). The microorganisms seen in water medium reflect the terrestrial conditions, revealing the effects of domestic, agricultural and industrial practices that lead to the water quality degradation (PELCZAR Jr et al., 1997).

The microbial population that is found in aquatic medium is determined by the physical and chemical conditions that occur in such medium; these conditions widely vary from one place to another. Some factors, such as temperature, precipitation, luminosity, pH, nutrient and the presence of animals influence this population growth. Some species of microorganisms are native in specific ecological areas, whereas others are transient and emerge from human activities, for example, in water that receives domestic sewage with a large amount of organic nutrients; bacteria of the coliform group may be found, such as *Escherichia coli*, indicating, thus, a serious potential risk to health, since it comes from the large intestine of both, men and warm-blooded animals, characterizing fecal contamination (GREENBERG et al., 1992; MARCUS, 1997). This group is defined as Gram-negative bacilli, in the form of facultative aerobic or anaerobic rods, which are non-spore formers, lactose fermenters that form gas in 24-48 hours after incubation in lactosate broth at 35-37°C (ENGSTRÖM et al., 2015). Fecal or heat tolerant coliforms are able to develop and ferment lactose with acid and gas production at a temperature of 44.5°C in 24 hours (CETESB, 1991).

All these parameters were evaluated in this study in order to classify the groundwater of an artesian well and the residual water in Apucarana city – PR. Such parameters are of extreme importance to determine possible risks to both, the public health and the environment, in addition to show the mutual knowledge by adapting the local technology to the standards established by norms, laws, and resolutions in general.

## 2 | MATERIALS AND METHODS

Fifteen groundwater samples were collected in Apucarana city, southeast region

of the state of Paraná, in a farm where there is no intense agricultural activity, but with a community of approximately 20 people who depend on this source of supply in three sites: at the direct exit of the artesian well (S1) 23°62'55.2"S/51°62'94.0"W and 599m high; from a faucet inside one of the residences that uses the artesian well water (S2) 23°62'54.0"S/51°52'93.9"W and 601m high; and another faucet outside the residence (S3) 23°62'55.1"S/51°52'96.0"W and 601m high.

In order to carry out the physical-chemical parameters, the samples were collected in 500 mL glass vials, after two rinses with the sample itself. They were packed in an ice-containing thermal box and sent to the laboratory of chemistry of UTFPR-campus of Apucarana.

For determining the pH, a properly calibrated Instrutherm pHmetro-2000 was used. For analyzing the Dissolved Oxygen, a selective oxygen electrode was used with a microprocessor system, zero calibration, and fine salinity adjustment (Quimis, Q758P). For conductivity, a benchtop conductivity meter with a standard calibration of 146.6  $\mu\text{S cm}^{-1}$  (MCA-150) was used. The nitrite determination was carried out in accordance with the recommendations of CLESCERI et al. (1989), with spectrophotometer measurements (DR2800 (HACH) at 540 nm) (CLESCERI et al., 1989). These parameters were performed immediately after the collections. For verifying other parameters, such as the fluoride, it was used a benchtop fluorometer (Tecnonon-MS with SPADNS reagent), with a sensitivity of 0.1ppm, microprocessed. For detecting turbidity through diode at specific wavelength, it was used a benchtop turbidimeter (Policontrol- A02000 iR), with certified calibration standards of 0.02, 110 and 1000 NTU. The total alkalinity, acidity and phosphate determination were performed by using the methodology proposed by Silva (1977); and the nitrate determination was carried out according to Horwitz's method (1980) (SILVA and ÁLVARES, 1977; HORWITZ, 1980). These parameters were measured in the maximum time interval of one week after water collection. The chloride analysis<sup>39</sup> and the determination of hardness, total and dissolved solids, (Clesceri, 1989) and potassium were carried out by using a flame photometer (ANALYSER, TKS 910M, microprocessed) with an automatic calibration of zero and automatic selection of the wavelength. These parameters were determined in a maximum of fifteen days after the collection. For the microbiological analyzes, the samples were collected in sterile glass vials of 200 mL, conditioned in an ice-containing thermal box and immediately sent to the laboratory of microbiology of UTFPR – campus of Apucarana.

Before opening the vials, the samples were homogenized and the external area cleaned with 70% alcohol to avoid contamination. The culture medium used was prepared by using the method according to Cetesb, (1991); Brasil, (2005), which is based on the inoculation of volumes of 100mL of the sample into suitable vials containing 50mL of the presumptive medium (sodium lauryl sulfate broth) in triple concentration. The inoculation was performed at 35°C for 24/48 hours and after the time of 24 hours. It was observed if the acidification of the medium occurred through the change in coloration,

from purple to yellow, either with or without gas production, which is considered a positive result for coliforms. Otherwise, the vial was incubated for more than 24 hours. This result was confirmed by transferring an inoculum of the positive presumptive cultures to a bright green lactosate broth and bile at 2%. The production of gas in this medium after 24/48 hours of incubation at 35°C was the confirmatory result for the total coliforms (multiple tube technique). For determining the thermotolerant coliforms (*Escherichia coli*), a positive presumptive culture inoculum was transferred to the EC medium (HIMEDIA), which was incubated at 44.5°C for 24 hours. The gas production at this temperature was considered to be positive for this subgroup of bacteria.

The rainfall data (figure 1) were obtained with SIMEPAR (Meteorological System of Paraná), for the seasonal verification in the periods in which the samples were collected.

### 3 | RESULTS AND DISCUSSION

The results obtained for total and thermotolerant coliforms were compared with the parameters determined by the Decree 2.914 of December 12<sup>th</sup>, 2011 of the Ministry of Health. Table 1 indicates the results of a microbiological analysis (with a series of five test tubes), which was performed at the three sites of collection, but without any type of asepsis when collecting the samples, as a comparison with the samples collected according to the resolution Alpha, (2012), Brasil, (2011) the importance of asepsis in the collection was also seen, and the result of the presumptive test was positive for all the samples.

Sites of collection	Bright green lactosate broth			NMP100mL <sup>-1</sup>	Reliability Limit of 95% higher/lower
	10mL	1mL	0,1mL		
S1	5	0	0	23	9 – 80
S2	5	5	5	>140	>60 - >360
S3	5	2	2	90	40 – 250

Table 1. Series of the most prospective number (NMP), without any asepsis of the samples collected

S1: direct exit of the artesian well; S2: faucet inside the residence; S3: faucet outside the residence.  
NMP100mL<sup>-1</sup>: the most prospective number in 100mL of the sample.

Table 1 shows three groups of tubes, each group containing five tubes. Each tube from the first group of five tubes received 10 mL of the sample with a positive result in the presumptive test. Each tube of the second group of five tubes received 1mL of the sample, and the third group received 0.1mL of the sample. This procedure was carried out for each sample collected from the three sites, where it was possible to observe that all the five tubes of the first group at all the collection sites showed bacterial growth,

that is, a positive result, demonstrating the existence of microorganisms.

In the second group, which received only one tenth of the inoculum (1mL), all the five tubes of S2 and only two tubes of S3 showed positive results. In the third group, which received one-hundredth of the inoculum (0.1 mL), the result was the same as the previous one. Regarding the thermotolerant coliforms, the tubes of the three groups did not show a positive result.

For the samples performed with the recommended asepsis in all months and at all sites of collection, the result of the presumptive test (lactose broth) was negative.

Drinking water must comply not only with microbiological analyzes, but also with the standard of chemical substances according to the Decree N°. 2.914 of December 12<sup>th</sup>, 2011, which means a risk to health. (Brasil, 2011; Brasil, 2006).

Table 2 shows the results obtained compared to the standards established by the Decree N°. 2914 of 2011, resolution 357 of 2005, whose parameters evaluated for fluorides, chlorides, nitrates and nitrites comply with the standard that is allowed; however this does not occur for the phosphate levels, which may be associated with the use of fertilizers in the region, since the biodegradation process of this nutrient is slow, allowing its permeation to the well (MIRLEAN et al., 2005; DE ASSIS et al., 2017; MARQUES et al., 2017). In relation to human consumption, only an excessively high amount of phosphate may cause some public health problems (SANTOS et al., 2009; NUR et al., 2016). The chloride concentration levels are also low, so the addition of active chlorine in the form of hypochlorite, for example, would be interesting to guarantee the long-term decontamination, as well as the hardness, which is also within the standards stipulated by the same Decree, dispensing attention and not impeding the consumption in relation to this factor.

However, the conductivity, a parameter not mentioned in the Decrees regarding minimum or maximum limits, encompassing all the ionic species of the sample, does not show any variation at the sites sampled, considering the respective deviations, as well as potassium (Table 2).

Parameters Evaluated	Sample sites			Limits
	S1	S2	S3	
Fluoride (mg L <sup>-1</sup> )	0,31±0,24	0,29±0,35	0,26±0,31	<sup>(1)</sup> 1,5 mg L <sup>-1</sup>
Nitrate (mg L <sup>-1</sup> )	5,16±4,2	4,96±2,7	4,90±4,2	<sup>(1)</sup> 10,0 mg L <sup>-1</sup>
Nitrite (mg L <sup>-1</sup> )	0,010±0,003	0,014±0,01	0,014±0,01	<sup>(1)</sup> 1,0 mg L <sup>-1</sup>
Phosphate (mg L <sup>-1</sup> )	0,054±0,03	0,058±0,02	0,058±0,02	<sup>(2)</sup> 0,020mg L <sup>-1</sup>

Chloride (mg L <sup>-1</sup> )	5,07±0,68	4,52±0,96	3,41±0,64	( <sup>2</sup> )250 mg L <sup>-1</sup>
Hardness (mg CaCO <sub>3</sub> L <sup>-1</sup> )	177,4±24,5	185,7±37,7	193,9±49,7	( <sup>2</sup> )500 mg L <sup>-1</sup>
Conductivity (μS cm <sup>-1</sup> )	256,6±27,31	259,4±21,85	260,7±20,64	( <sup>3</sup> ) *
Potassium (mg 200mL <sup>-1</sup> )	0,80±0,55	0,67±0,35	0,70±0,45	( <sup>2</sup> ) 175

Table 2. Results of the physicochemical analyses carried out in the three sample sites during the period evaluated

(<sup>1</sup>) Standard established by the Decree 2.914 of December 12<sup>th</sup>, 2011. (<sup>2</sup>) Standard established by the Resolution 357 of 2005. (<sup>3</sup>) There is no specific reference. The results are expressed as mean ± standard deviation.

Table 3 shows the results obtained of the other parameters evaluated, with less impact on water quality, but not less important. In relation to the total dissolved solids, it is observed that in all the sites analyzed the values are within the established standards; and, considering the deviation, there is no significant difference among the sites, observing that the presence of these solids may cause stains in objects, incrustations in plumbing and taps, in addition to make the use detergents and soaps difficult. This may be extended to the pH values, which within the established limits, offers a pleasant taste and a better protection to the metallic systems in contact with water, minimizing corrosion problems.

Parameters Evaluated	Sample sites			Limits
	S1	S2	S3	
pH	7,28±0,28	7,29±0,27	7,47±0,36	( <sup>1</sup> ) 6,0 a 9,0
Total dissolved solids (mg L <sup>-1</sup> )	391,2±37,2	296±76,9	312,6±97,0	( <sup>2</sup> )1000 mg L <sup>-1</sup>
Turbidity (NTU)	0,02±0,00	0,02±0,00	0,02±0,00	( <sup>3</sup> ) 5,0 NTU
Alkalinity (mg L <sup>-1</sup> )	146,7±3,36	145,7±1,92	144,9±1,71	( <sup>4</sup> )*
Acidity (mg L <sup>-1</sup> )	26,2±5,14	22,2±5,18	21,3±7,21	( <sup>2</sup> )250 mg L <sup>-1</sup>
Dissolved oxygen (mg CaCO <sub>3</sub> L <sup>-1</sup> )	8,3±0,6	8,3±0,8	8,7±0,8	( <sup>2</sup> ) 5,0 mg L <sup>-1</sup> (min)

Table 3. Results of the physicochemical analyses carried out in the three sample sites during the period evaluated

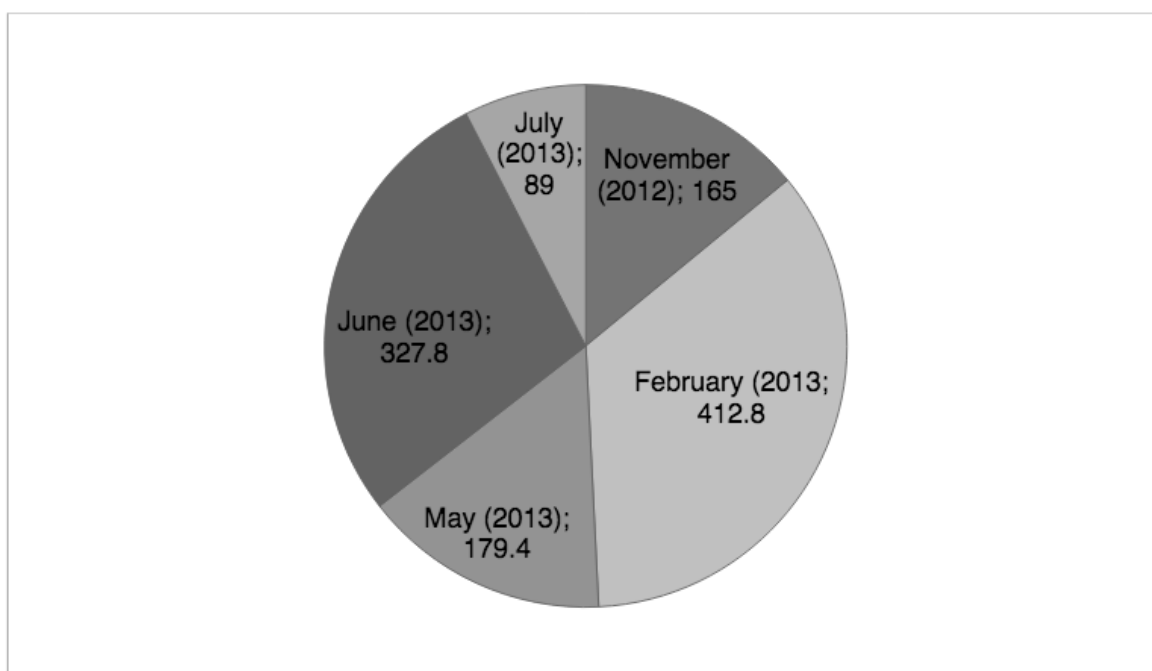
<sup>(1)</sup> Standard established by the Decree 2.914 of December 12<sup>th</sup>, 2011. <sup>(2)</sup> Standard established by Resolution 357 of 2005. <sup>(3)</sup> NTU: Nephelometric Turbidity Unit. <sup>(4)</sup> There is no specific reference. The results are expressed as mean  $\pm$  standard deviation. The means are of five replicates.

For turbidity (Table 3), the results indicate that the samples were extremely clear and free of suspended material. It is important to see that the water in the well does not receive any preliminary treatment. This fact may be related to the depth of the well (60m) where a higher percolation is possible and, consequently, a higher natural filtration, but with a higher amount of dissolved ions as confirmed by the conductivity (Table 2).

In Table 3 it is also possible to observe that the alkalinity is in agreement with de Angelis et al., (1998), because there is no norm that determines the maximum amount allowed, where, according to the author, most natural water shows alkalinity values from 30 to 500 mg L<sup>-1</sup> of CaCO<sub>3</sub>. A good average concentration of dissolved oxygen is also seen, and although the level of potassium is very low, considering the current legislation, there is water of good acceptance for human health (DE ANGELIS et al., 1998; NUR et al., 2016).

### 3.2 Rainfall Data

During the period studying the samples (from November, 2012 to July, 2013), according to SIMEPAR (Meteorological System of Paraná), 2012/2013, there was a huge seasonal variation when collecting (figure 1); in July (2013) the climate was very dry, with a below-average precipitation index; in February and June (2013), on the other hand, it was extremely rainy, and in May (2013) and November (2012) the precipitation index was within the average. This is the reason why the standard deviation of most analyzes was not considered satisfactory (MAGALHAES JR and NETTO, 2003; MARQUES et al., 2017).





## 4 | CONCLUSIONS

In general, the groundwater quality of the artesian well under study is considered adequate for human consumption. The concern and need to determine both physicochemical and microbiological parameters are important, since due to the industrial growth and the proliferation of new sources of groundwater pollution, currently monitoring the quality of these water resources is becoming increasingly necessary.

During the period studied, the microbiological characteristics of the groundwater showed to be potable when compared to the Decree N<sup>o</sup>. 275 of September 2005 (BRASIL, 2005). Through the analysis in the presence and absence of microorganisms, it was possible to see that both the artesian well and other collecting sites did not show any microbiological contaminant.

On the other hand, the monitoring of physicochemical parameters shows that the artesian well water complies with the Decree N<sup>o</sup>. 2.914 of December 12<sup>th</sup>, 2011, in addition to other resolutions and authors, except for the phosphate, which is an inorganic contaminant that was out of the pre-established limits, probably due to the local soil composition.

The high deviations may be explained by the seasonal variations in the study period due to the wide rainfall amplitude, according to SIMEPAR data (2012/2013). On the other hand, considering all the results obtained in this study, it is possible to state that the water in the well in question is in excellent condition for human consumption, without previous treatment.

## REFERENCES

ALMEIDA, V. F. DA. S.; DE OLIVEIRA, S. R.; JÁCOME, P. R. L. DE. A.; JÁCOME-JÚNIOR, A. T. Avaliação de indicadores higiênico-sanitários das características físico-químicas em águas utilizadas em escolas públicas de nível fundamental. **Revista Instituto Adolfo Lutz**, v. 68, n. 3, 2009.

APHA, AWWA, WEF. **Standard Methods for examination of water and waste water**, 22a. ed, Washington: American Public Health Association, 2012.

BRASIL. Ministério da Saúde. Secretaria de Vigilância em Saúde. Departamento de Análise de Situação em Saúde. **Saúde Brasil 2006 : uma análise da situação de saúde no Brasil** / Ministério da Saúde, Secretaria de Vigilância em Saúde, Departamento de Análise de Situação em Saúde. – Brasília : Ministério da Saúde, 2006.

BRASIL. **Portaria n<sup>o</sup> 2.914, de 12 de dezembro de 2011**. Diário Oficial da União.

BRASIL. **Portaria n<sup>o</sup> 518, de 25 de março de 2004**. Diário Oficial da União.

BRASIL. **Resolução n<sup>o</sup> 275, de 22 de setembro de 2005**. Diário Oficial da União.

BRICKER, S. B.; CLEMENT, C. G.; PIRHALLA, D. E.; ORLANDO, S. P.; FARROW, D. R. G. **National Estuarine Eutrophication Assessment: effects of Nutrient Enrichment in the Nation's Estuaries**. NOAA: Silver Spring, 1999.

CETESB/L5.240, Norma Técnica, de Abril de 1991. **Coliformes totais e fecais: detecção em amostras de água através do teste de presença-ausência: método de ensaio**, 1991.

CHANG, F. J.; HUANG, C. W.; CHENG, S. T.; CHANG, L. C. Conservation of groundwater from over-exploitation – Scientific analyses for groundwater resources management. **Science of The Total Environment**, v. 598, n. 15, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.04.142>

CLESCERI, L. S.; GREENBERG A. E.; TRUSSEL, R. R. **Standard Methods, For the Examination of Water and Wastewater**, 17a. ed., Boston – USA: American Public Health Association (APHA-AWWA), 1989.

CONAMA – **Conselho Nacional do Meio Ambiente**. Resolução 430 de 13 de maio de 2011.

CONAMA– **Conselho Nacional do Meio Ambiente**. Resolução 357 de 17 de março de 2005.

DE ANGELIS, D. F.; CORSO, C. R.; BIDOIA, E.; PETERSON, B. M.; DOMINGOS, R. N.; ROCHA-FILHO R. C. Eletrólise de resíduos poluidores. I – Efluente de uma indústria liofilizadora de condimentos. **Química Nova**, v. 21, n. 1, 1998. <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40421998000100004>

DE ASSIS, D. M. S.; DE LIMA, A. B.; DA SILVA, E. R. M.; SILVA, A. S.; BARBOSA, I. C. C. Avaliação dos parâmetros físico-químicos da água de abastecimento em diferentes bairros do município de Salvaterra (Arquipélago do Marajó, PA). **Revista Virtual de Química**, v. 9, n. 4, 2017.

ENGSTRÖM, E.; BALFORS, B.; MÖRTBERG, U.; THUNVIK, R.; GAILY, T.; MANGOLD, M. Prevalence of microbiological contaminants in groundwater sources and risk factor assessment in Juba, South Sudan. **Science of The Total Environment**, v. 515-516, n. 15, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.02.023>

FREITAS, C. M.; PORTO, M. F. **Saúde, ambiente e sustentabilidade**. Rio de Janeiro (RJ): Fiocruz, 2006.

GREENBERG, A. E.; CLESCERI, L. S.; EATON, A. D. **American Public Health Standard Methods for the examination of water and wastewater**. 18a. ed., Victor graphics Inc: Baltimore, 1992.

GREGORY, J. Turbidity and beyond. **Filtration & Separation**, v. 35, n. 1, 1998. [https://doi.org/10.1016/S0015-1882\(97\)83117-5](https://doi.org/10.1016/S0015-1882(97)83117-5)

HARRISON, P. T. C. Fluoride in water: A UK perspective. **Journal of Fluorine Chemistry**, v. 126, n. 11-12, 2005. <https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2005.09.009>

HORWITZ, W. **Official Methods of Analysis of the Association of Official Analytical Chemists (AOAC)**, 13a. ed, 1980.

HUANG, C.; CHEN, S.; PAN, J. R. Optimal condition for modification of chitosan: a biopolymer for coagulation of colloidal particles. **Water Research**, v. 34, n. 3, 2000. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(99\)00211-0](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(99)00211-0)

HUSSAR, GILBERTO J.; PARADELA, A. L.; BASTOS, M. C.; REIS, T. K. B.; JONAS, T. C.; SERRA, W.; GOMES, J. P. Efeito do uso de efluente de reator anaeróbio compartimentado na fertirrigação da beterraba. **Engenharia Ambiental: Pesquisa e Tecnologia**, v. 1, n. 1, 2005.

JIN, L. et al. Modelling flow and inorganic nitrogen dynamics on the Hampshire Avon: Linking upstream

processes to downstream water quality. **Science of The Total Environment**, v. 572, n. 4, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.02.156>

LIU, B.; WANG, D.; GUO, Y. Influence of water conductivity on shock waves generated by underwater electrical wire explosion. **Physics Letters A**, v. 20, n. 1, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.physleta.2017.10.039>.

LOCK, A.; SPIERS, G.; HOSTETLER, B.; RAY, J.; WALLSHLÄGER, D. Multi-dimensional water quality assessment of an urban drinking water source elucidated by high resolution underwater towed vehicle mapping. **Water Research**, v. 13, n. 1, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.01.059>.

LUIZ, A. M. E.; PINTO, M. L. C.; SCHEFFER, E. W. O. Parâmetros de cor e turbidez como indicadores de impactos resultantes do uso do solo, na bacia hidrográfica do rio Taquaral, São Mateus do Sul-PR. **RA'EGA – O Espaço Geográfico em Análise**, v. 24, n. 1, 2012. <http://dx.doi.org/10.5380/raega.v24i0.26264>.

MABILDE, L.; DE NEVE, S.; SLEUTEL. Regional analysis of groundwater phosphate concentrations under acidic sandy soils: Edaphic factors and water table strongly mediate the soil P-groundwater P relation. **Journal of Environmental Management**, v. 203, n. 1, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.07.058>.

MAGALHAES JR, A. P.; NETTO, O. DE M. C. Ciência, cognição e informação na operacionalização da gestão participativa da água no Brasil. **Sociedade e Estado**, v. 18, n. 1-2, 2003. <http://dx.doi.org/10.1590/S0102-69922003000100012>.

MARCUS, J. J. **Effects of Mining on the Environment and American Environmental Controls on Mining**. Imperial College Press: USA, 1997.

MARQUES, E. D.; SILVA-FILHO, E. V.; SOUZA, G. V. C.; GOMES, O. V. O. Controle hidrogeoquímico e origem da carga dissolvida das águas da Bacia do Rio São João: Abordagem sobre as variações sazonais. **Revista Virtual de Química**, v. 9, n. 5, 2017.

MIRLEAN, N.; CASARTELLI, M. R.; GARCIA, M. R. D. Propagação da poluição atmosférica por flúor nas águas subterrâneas e solos de regiões próximas às indústrias de fertilizantes (Rio Grande, RS). **Química Nova**, v. 25, n. 2, 2002. <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422002000200004>.

MIRLEAN, N.; MACHADO, M. I.; OSINALDI, M.; DEMOLINER, A.; BAISH, P. O impacto industrial na composição química das águas subterrâneas com enfoque de consumo humano (Rio Grande, RS). **Química Nova**, v. 28, n. 5, 2005. <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422005000500010>.

NARVAEZ, O. M. R.; HERNANDEZ, J. M. P.; GOONETILLEKE, A.; BANDALA, E. Treatment technologies for emerging contaminants in water: A review. **Chemical Engineering Journal**, v. 323, n. 1, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.04.106>.

NUR, T.; LOGANATHAN, P.; KANDASAMY, J.; VIGNESWARAN, S. Phosphate Adsorption from Membrana Bioreactor Effluent Using Dowex 21K XLT and Recovery as Struvite and Hydroxyapatite. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, v. 13, n. 3, 2016. <http://dx.doi.org/10.3390/ijerph13030277>.

PALMIER, L. R. **Abastecimento de água para consumo humano**. Organizadores: Léo Heller e Valter Lúcio de Pádua. 2a. ed., Belo Horizonte: UFMG, 2010.

PELCZAR JR, M. J.; CHAN, E C. S.; KRIEG, N. R. **Microbiologia: conceitos e aplicações**. 2a. ed., Pearson: São Paulo, 1997.

PROCHNOW, T. R.; PROCHNOW, E. A. Efeitos antrópicos sobre concentrações de metais alcalinos na região da microbacia do Arroio Araçá, Canoas – Rio Grande do Sul. **Química Nova**, v. 32, n. 7, 2009.

<http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422009000700019>.

RIBEIRO, A. C. A., DORES, E. F. G. DE C., AMORIM, R. S. S.; LOURENCETTI, C. Resíduos de pesticidas em águas superficiais de área de nascente do rio São Lourenço-MT: Validação de método por extração em fase sólida e cromatografia líquida. **Química Nova**, v. 36, n. 2, 2013. <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422013000200015>.

SANTOS, J. S.DOS.; DOS SANTOS, M. J. S.; DOS SANTOS, M. L. P. Parâmetros indicativos do processo de salinização em rios urbanos do semi árido brasileiro. **Química Nova**, v. 32, n. 6, 2009. <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422009000600033>.

SILVA, M.; ÁLVARES, O. S. **Análises físico-químicas para controle de estações de tratamento de esgotos**, 18a. ed, São Paulo: Companhia de Tecnologia e Saneamento Ambiental, 1977.

SOUZA, A. C. DA S.; CARDOSO, C. E.; NETO FRAGUAS, M. R. Determinação da concentração de fosfato em amostras de detergentes em pó utilizando detecção titulométrica. **Revista Eletrônica TECCEN**, v. 3, n. 4, 2010.

SRINIVASAN, G.; SRINIVAS, C. R. Scanning electron microscopy of hair treated hard water. **International Journal of Dermatology**, 2015. <https://doi.org/10.1111/ijd.13141>.

VON SPERLING, M. **Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos**, 2a. ed., Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, Universidade Federal de Minas Gerais, 1996.

XUE, J.; GUAN, H.; HUO, Z.; WANG, F.; HUANG, G.; BOLL. Water saving practices enhance regional efficiency of water consumption and water productivity in na arid agricultural area with shallow groundwater. **Agricultura Water Management**, v. 194, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.agwat.2017.09.003>.

YOUSEFI, M.; SALEH, H. N.; MOHAMMADI, A. A.; MAHVI, A. H.; GHADRPOORI, M.; SULEIMANI. Data on water quality index for the groundwater in rural area Neyshabur Count, Razavi province, Iran. **Data in Brief**, v. 15, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.dib.2017.10.052>.

## HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMINARES PARA REMOÇÃO DE POLUENTES AQUOSOS

### María Magdalena Costanzo

Instituto de Investigaciones en Tecnología Química (CONICET-UNSL). Campus Universitario. Ruta Prov. N° 55 (Ex 148) Extremo Norte - CP: 5730 - Villa Mercedes - San Luis - Argentina.

### Rocio Belén Garate

Facultad de Ingeniería y Ciencias Agropecuarias (FICA-UNSL). Campus Universitario. Ruta Prov. N° 55 (Ex 148) Extremo Norte - CP: 5730 - Villa Mercedes - San Luis - Argentina.

### Nora Alejandra Comelli

Instituto de Investigaciones en Tecnología Química (CONICET-UNSL). Campus Universitario. Ruta Prov. N° 55 (Ex 148) Extremo Norte - CP: 5730 - Villa Mercedes - San Luis - Argentina.

### Nora Andrea Merino

Instituto de Investigaciones en Tecnología Química (CONICET-UNSL). Campus Universitario. Ruta Prov. N° 55 (Ex 148) Extremo Norte - CP: 5730 - Villa Mercedes - San Luis - Argentina.

**RESUMO:** As hidrotalcitas são argilas aniônicas, que possuem grandes superfícies específicas, caráter básico, alta dispersão de metais e alta estabilidade térmica. Se elas tivessem um elemento de transição em sua estrutura, poderão ter propriedades redox. Hidrotalcitas bimetálicas foram sintetizados nas seguintes combinações: MgAl e MgFe, para determinar o efeito da natureza catiônica na estrutura e funcionalidade da argila como

adsorvente de poluentes de efluentes aquosos. As propriedades texturais foram determinadas por isotermas de adsorção de nitrogênio. A estrutura cristalina foi estudada por DRX e a presença de ânions no espaço interlaminar foi determinada por IRFT. Nos resultados obtidos, pode-se observar que a natureza dos cátions constituintes determina a pureza da fase obtida e a estabilidade da estrutura laminar. Além disso, foi observado que o cátion trivalente tem forte impacto na remoção de íons dicromato, sendo o Fe o mais efetivo.

**PALAVRAS-CHAVE:** óxidos derivados de hidrotalcitas; espécies de cromo; remoção em meio aquoso.

**ABSTRACT:** Hydrotalcites are anionic clays, which present large specific surfaces, basic character, high metallic dispersion and high thermal stability. If they have a transitional element in their structure they may have redox properties. Bimetallic HTs were synthesized in the following combinations: MgAl and MgFe, to determine the effect of cationic nature on the structure and functionality of the clay as adsorbent of contaminated aqueous effluents. The textural properties were determined by isotherms of nitrogen adsorption. The crystal structure was studied by XRD and the presence of anions in the interlayer space was determined by IRFT. From the obtained results it can be

observed that the nature of the constituent cations determines the purity of the obtained phase and the stability of the laminar structure. In addition, it was observed that the trivalent cation has a strong impact on the dichromate ions removal, with Fe being the most effective.

**KEYWORDS:** instructions; chromium species; removal in aqueous medium.

## 1 | INTRODUCTION

Currently, one of the biggest problems affecting water quality is the presence of heavy metals, such as hexavalent chromium, which represents a threat to human life and the environment due to its high toxicity (VILLANUEVA ET AL., 2017).

Chromium in aquatic environments is mainly generated from various industrial processes such as electroplating, metal finishing, leather tanning, wood preservation and dye and paint manufacturing (JIN ET AL., 2017). In these media, chromium exists mainly in its trivalent form, Cr (III), and hexavalent form, Cr (VI), the latter being 500 times more toxic than its trivalent counterpart (KAN ET AL., 2017). Exposure to Cr (VI) causes several health problems that include skin irritation, dermatitis, epigastric pain, nausea, vomiting, severe diarrhea and hemorrhage (KAN ET AL., 2017). The hexavalent chromium can take the form of chromate ( $\text{CrO}_4^{2-}$ ), dichromate ( $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ) and hydrogen chromate ( $\text{HCrO}_4^-$ ) depending on the pH of the solution and the total concentration of Cr (VI), being the predominant species in solutions to  $\text{pH} > 5$  that of  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  (KAN ET AL., 2017).

The Argentinean National Law of Hazardous Waste No. 24051 establishes limit levels for total Chromium in water of  $2 \mu\text{g L}^{-1}$  for the protection of aquatic life and  $50 \mu\text{g L}^{-1}$  for human consumption (KOROL ET AL., 2018).

The conventional treatment to remove the chromate from aqueous media consists of reducing the Cr (VI) to Cr (III), which is then precipitated as chromium hydroxide or iron and chromium hydroxide at high pH, followed by the removal of the dehydrated sludge (JIN ET AL., 2017). Other treatments, including phytoextraction, reverse osmosis, electrodialysis, ion exchange, membrane filtration and adsorption have also been developed to remove metals such as chromium (JIN ET AL., 2017). Most of these methods have some disadvantages due to the complicated processes involved: high cost and high energy consumption. However, adsorption is a simple and effective method for the removal of chromium and there are several materials that can be used as an adsorbent, such as modified zeolites, clays, activated carbon, biomaterials, among others (JIN ET AL., 2017).

Within the family of clays, hydrotalcites (HTs) are anionic clays that have been widely used as adsorbents for the removal of inorganic materials from aqueous media (SÁNCHEZ-CANTÚ ET AL., 2016; TRIANTAFYLIDIS ET AL., 2010; JABŁONSKA ET AL., 2013). The HTs are laminar solids with a structure similar to the one of the

brucite,  $M(OH)_6$ , where M is a bivalent cation, octahedrally coordinated with six oxydyl groups. When  $M^{2+}$  ions are replaced by  $M^{3+}$  cations, a positive charge arises that is neutralized by intercalated anions in the interlamellar regions. It is possible to produce materials of the hydrotalcite type with different divalent cations ( $Mg^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ) and trivalent ( $Al^{3+}$ ,  $Ni^{3+}$ ,  $Co^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ ), as well as different anions ( $CO_3^{2-}$ ,  $NO_3^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $WO_4^{2-}$ ,  $CrO_4^{2-}$ ) (JABLONSKA ET AL., 2013). The calcination of the HTs results in different phases of simple, bimetallic or trimetallic oxides, depending on the calcination temperature and the metals of the structure (CAVANI ET AL., 1991). The most interesting properties of these oxides are: high surface area, synergic effects between the elements and memory effect (VACCARI, 1998). These properties, added to their low cost and versatility, allow the use of oxides derived from hydrotalcites in multiple applications (JABLONSKA ET AL., 2013).

The objective of this work is to evaluate the absorption capacity of chromium (VI) species, in aqueous medium, of oxides derived from two types of hydrotalcites that differ in trivalent precursor metal, MgAl and MgFe. In addition, the influence of the "memory effect" on the removal of contaminate is studied.

## 2 | MATERIALS AND METHODS

### 2.1 Adsorbents synthesis

The Mg, Fe and Al hydrotalcites, with a molar ratio of  $Me^{2+}/Me^{3+} = 3/1$ , were synthesized by the coprecipitation method, adding a mixed salt solution and mixing dropwise an alkaline mixture of KOH and  $K_2CO_3$  in water distilled, simultaneously with a vigorous mechanical stirring. The pH was maintained at 9.5-10, and the temperature at 70 °C. The metal precursors were:  $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  (Mallinckrodt),  $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  (Merck) and  $Fe(NO_3)_2 \cdot 9H_2O$  (Anedra). The suspension was aged at room temperature during 24 hours. The precipitate was washed to a pH of 7 and dried at 110 °C for 24 hours. An aliquot of the dried solid was calcined at 500 °C, maintained at this temperature for 1 hour. From now on the solids obtained will be called MgAl110 and MgFe110 (dried) and MgAl500 and MgFe500 (calcined).

### 2.2 Characterization of the solids

The textural properties were determined by nitrogen adsorption isotherms measured at -196 °C in a Gemini V2.00 equipment (Micromeritics Instrument Corp). The crystal structure was studied by X-ray diffraction (XRD) with Cu K $\alpha$  lamp, with nickel filter ( $\lambda = 1.5378 \text{ \AA}$ , 40 kV, 30 mA) in a Rigaku equipment, model D-Max III. The presence of the anions was studied by infrared spectroscopy with Fourier transform (FTIR) using a Perkin-Elmer Spectrum RX1 equipment. The solids were diluted with KBr. The metal support interaction of the synthesized solids was analyzed by means of the programmed temperature reduction technique (TPR) with a mixture of 10%  $H_2/N_2$ ,

from room temperature to 600 °C, keeping at this temperature for 1 hour, with a heating rate of 10 °/min. The samples were pretreated at 200 °C, under a nitrogen flow.

### 2.3 Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup> adsorption

The capacity for removal of Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup> ions was evaluated by preparing suspensions with 70 mg of each oxide sample (MgAl500 and MgFe500), in 20 mL of a potassium dichromate solution (Mallinckrodt) with a concentration of 800 ppm. The suspensions were maintained at different contact times, 24, 48 and 72 hours, under magnetic stirring, at room temperature. Once the adsorption time was reached, the adsorbent was separated by centrifugation, for 20 min at 3000 rpm. The supernatant was diluted 1/100 with tridestilated water and the dichromate ion concentration was obtained using a UV-visible spectrophotometer (Shimadzu) at 257.5 nm.

## 3 | RESULTS Y DISCUSSION

The hydrotalcites were synthesized by the coprecipitation method, using an acid solution of the precursors, the nitrates of the constituent metals of their structure, and a solution with KOH and K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, used as a precipitating agent. The dry and calcined solids were physicochemically characterized to study the influence of the cations to obtain the laminar structure of the clays and the oxides coming from them after the calcination stage.

Table 1 shows the specific surface areas and pore sizes of the synthesized solids, both dried and calcined, obtained from physisorption tests with nitrogen. It is possible to observe a different behaviour of the solids according to the trivalent cations present in the structure. It is observed that for solids with aluminum the surface area increases with calcination, whereas if the trivalent cation is iron, the temperature appreciably decreases this property. The behaviour with aluminium has been reported in the literature (COCHECI ET AL., 2010), attributing it to the fact that the calcination leads to a destruction of the laminar structure, which originates the formation of phases of low crystallinity (oxides of the constituent metals). All solids synthesized, dried and calcined, have a pore size distribution in the mesoporous region (pore size between 20 and 500 Å), according to the IUPAC classification (HUI ET AL., 2005).

Solids	Specific surface area, S <sub>BET</sub>	Pore volume, V <sub>p</sub>	Pore diameter, d <sub>p</sub>
	(m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	(cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	(Å)
MgAl110	103	0.632	176.2
MgAl500	128	0.796	192.3
MgFe110	63	0.376	181.9
MgFe500	39	0.262	173.1

Table1. Textural properties of the dried and calcined solids.



After calcinations, in the hydrotalcites with aluminum the pore volume increases, while with iron it decreases. The pore diameter presents the same tendency as the volume, being higher for solids with magnesium, except for MgFe calcined at 500 °C. The hydrotalcite has a mesoporous structure due to the size and shape of the particles and their interconnection pattern. It can be inferred from the results obtained that the morphology of these solids is modified by the nature of the trivalent cation, since under the same conditions of synthesis the chemical behaviour of the metals is remarkably different.

The diffraction lines of all the solids studied are presented in Figure 1. The diffractograms of the solids dried at 110 °C and containing Al have the laminar structure of the corresponding hydrotalcite, although they present impurities of simple and mixed spinel-type oxides. The calcination stage leads to the formation of the simple oxides of the metals present or the mixed phases, depending on the nature of the metals. In addition, the elimination of the hydroxyl groups and intercalated anions occurs. (HUI ET AL., 2005).

The diffraction lines of MgAl110 show a shift towards lower diffraction angles when compared to those that would correspond to a hydrotalcite structure at  $2\theta = 11.66^\circ$ ;  $23.44^\circ$ ;  $34.91^\circ$  (PDF 01-089-0460). Also, it is possible to observe peaks attributable to spinel phases,  $2\theta = 38.82^\circ$ ;  $65.76^\circ$  (PDF 00-002-1086) and  $2\theta = 54.31^\circ$  (PDF 01-087-0343). This calcined solid only has the MgO phase (PDF 01-089-7746). The alumina phase ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), which may be present, cannot be identified because it is amorphous. The  $\text{Al}^{3+}$  cations could be forming this phase or crystalline phases of low concentration, highly dispersed.

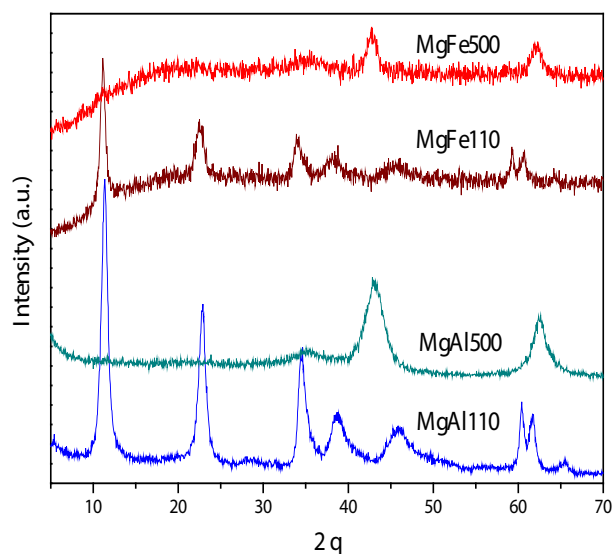


Figure 1. Diffractograms of the dried and calcined solids.

The diffraction lines of MgFe110 correspond to the hydrotalcite phase (PDF 01-070-2150), although the presence of an hydrated iron carbonate (PDF 00-046-0098) could not be ruled out, since both crystalline phases present lines of similar diffraction

to  $2\theta$ , so it is not possible to differentiate which is the contribution of each phase to the intensity of the peak in the diffractograms obtained. The diffractogram of MgFe500 shows the MgO phase (PDF 01-089-7746) and the  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  phase (PDF 01-089-0951) at  $2\theta = 36.90^\circ$ ;  $42.86^\circ$ ;  $62.23^\circ$  and  $2\theta = 29.76^\circ$ ;  $35.05^\circ$ , respectively. The FeO phase (PDF 01-077-2355) could be present since it presents signals similar to the reduced spinel.

The phases with aluminium present a higher crystalline order, in comparison with those with Fe. This is due to a modification of the parameters of the crystalline cell and in the electrostatic interaction between the components of the sheets and the anions in the interlaminar space, since the difference of the ionic radii of the cations involved and their electronic natures (COCHECI ET AL., 2010). As a consequence, the cations could be outside the structure, forming other phases, and thus it is possible to obtain impure hydrotalcites. With Mg at the position of the divalent cation it is possible to obtain hydrotalcites with a difference in the crystallinity due to an increase in the interplanar distance when having Fe and instead of Al (ion radii:  $\text{Fe}^{3+}$ :  $0.67 \text{ \AA}$ ;  $\text{Al}^{3+}$ :  $0.57 \text{ \AA}$ ) (GRZONA ET AL., 2011). The result obtained is in agreement with the observed in the reduction profiles, where it is observed that for the solid calcined at  $500^\circ\text{C}$ , the iron would be reduced to  $\text{Fe}^{2+}$  (ionic radius  $\text{Fe}^{2+} = 0.82 \text{ \AA}$ ) (CHANG, 2007).

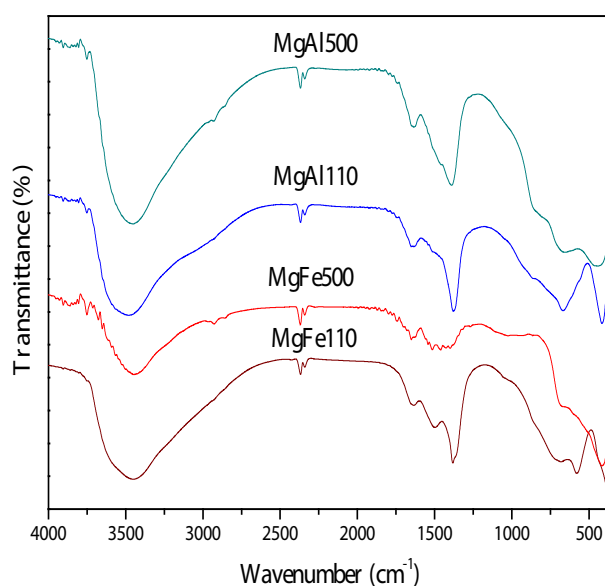


Figure 2. FTIR spectra.

The infrared spectra are shown in Figure 2. The IRFT analyses were carried out in order to obtain information of the anions present in the interlaminar space. All the spectra have similar bands, with differences in the intensity and width of the same. It can be observed in the spectra the stretching bands that are attributed to the bonds of the metal oxides, between  $400$  and  $700 \text{ cm}^{-1}$ , as well as broad bands at approximately  $3400 \text{ cm}^{-1}$ , which correspond to the vibrations of stretching of the hydroxyl groups,

and another band at approximately 1630-1650  $\text{cm}^{-1}$ , which is assigned to the bending vibrations,  $\text{d}_{\text{OH}}$ , of the same anions. These vibrations correspond to the vibrations of the water molecules interspersed in the structure (COCHECI ET AL., 2010).

The spectra of all solids show the band corresponding to the presence of free nitrate ions (1370-1384  $\text{cm}^{-1}$ ), which shows a slight shift towards higher wavenumbers with the presence of Fe. The presence of this signal is more notorious for dried solids. The  $\text{n}_3$  mode of the antisymmetric stretch of the  $\text{CO}_3^{2-}$  presents a band at similar wavenumbers. The spectra of the solids with Fe present the bands corresponding to the carbonate ions and the coordinated mono and bidentate nitrates (1545  $\text{cm}^{-1}$ ) (HUI ET AL., 2005). The difference between the spectra when modifying the trivalent cation could be assigned to a different interaction of the interlaminar anions, because the lamellas have different electrostatic forces.

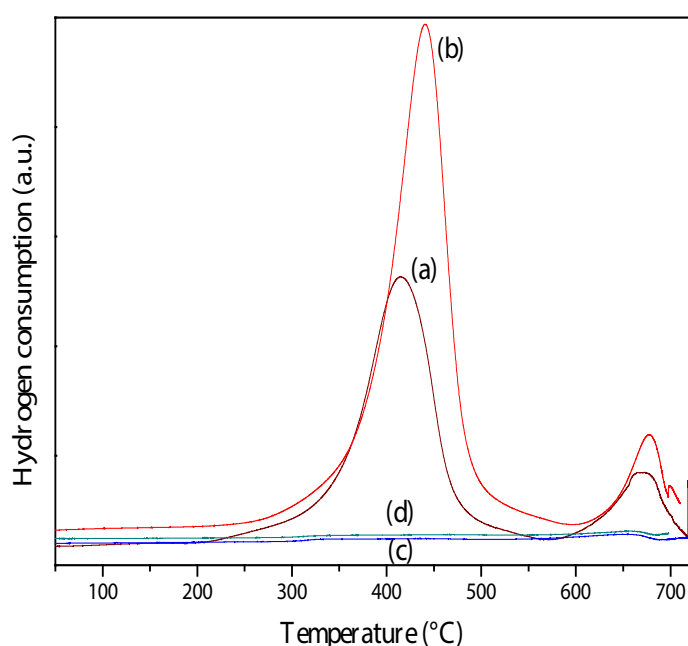


Figure 3. Hydrogen reduction curves: (a) MgFe1100; (b) MgFe500; (c) MgAl110; (d) MgAl500.

The reduction profiles (Figure 3) present differences in all the divalent combinations synthesized. The solids present a reduction signal at temperatures higher than 600°C. According to what is reported in the literature (LIANG ET AL., 2009), the difference in the hydrogen consumption of all solids, at this temperature range, is due to the reduction of nitrates of the metals precursor, which they can be observed in the FTIR spectra. In the solids with Fe, in the range of 450-480 °C and 540-620 °C, the reduction of the iron phases is observed (JABŁONSKA ET AL., 2013). According to the literature, the nitrate ion is reduced to  $\text{NO}_2^-$ , NO and  $\text{NH}_3$  (MERINO ET AL., 2016; GRZONA ET AL., 2011), while the phases with iron are reduced in the following order:  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ®  $\text{FeO}$  ® Fe (JABŁONSKA ET AL., 2013; LIANG ET AL., 2009).

Solid	Dichromate initial concentration (mg L <sup>-1</sup> )	Contact time (h)	Retention percentage
MgFe	743.50	0	0
		24	12.39
		48	42.99
		72	5.18
MgAl	782.40	0	0
		24	1.93
		48	3.90
		72	0.08

Table 2. Quantifications of the chromium species before and after the addition of the HDL.

In order to determine the amount of dichromate ions removed from the aqueous solutions, the actual initial concentration of the starting solutions and the concentrations of ions remaining in the solutions after the adsorption tests were determined by means of UV-Vis spectroscopy at 257 nm.

The removal tests were carried out from solutions of approximately 800 ppm of potassium dichromate. Figure 4 shows the behaviour of the solids used, MgAl500 and MgFe500. It is clearly observed that when the Fe is a metal precursor it is possible to retain a higher concentration of the aqueous contaminant, reaching the maximum saturation at 48 hours, with a maximum retention of the chromium species of 43%. Moreover, it is observed a longer contact time does not cause an increase in contaminant retention, as it has already been reported in the literature (DAS ET AL., 2007).

Figure 5 shows that the oxides derived from the hydrotalcites, after the removal tests, present the laminar structure, due to the property of “memory effect” of these clays. From the observed results it can be inferred that the removal of the dichromate ions from the aqueous medium would allow the reconstruction of the structure and the ions would be interspersed in the laminar space. Figure 6 compares the diffractograms of the hydrotalcites synthesized with carbonate ions in the interlaminar space and the hydrotalcites obtained when the oxides obtained after the calcination were in contact in solution with the dichromate ions, for 24 hours. The solid MgAl-24 h, which presents the crystalline structure, exhibits a slight shift at lower diffraction angles ( $2\theta = 11.24^\circ$ ,  $22.86^\circ$ ,  $34.85^\circ$ ), which would indicate the presence of the species of chromium in the interlaminar space, which would have a greater interplanar distance than when the carbonate ions are presented.

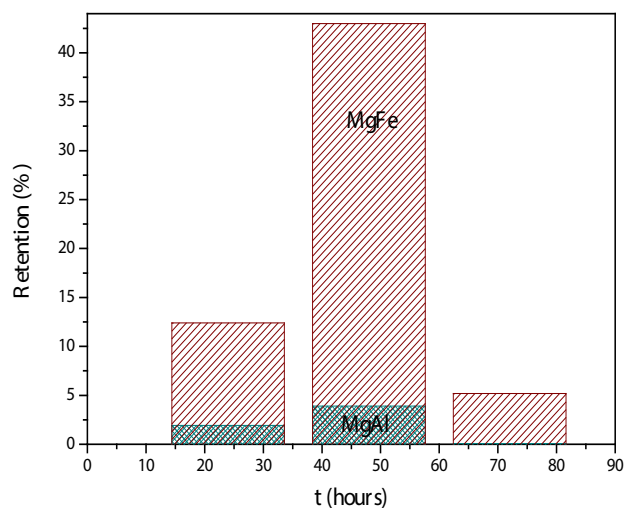


Figure 4. Percentage of the  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  removed.

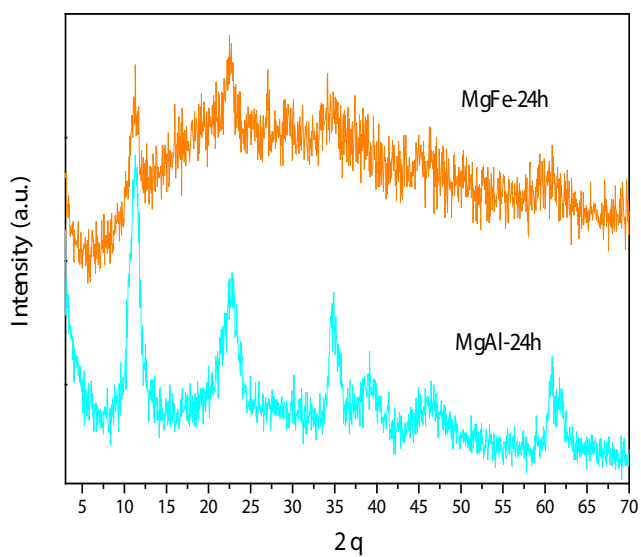


Figure 5. Diffractograms of the solids after the removal tests.

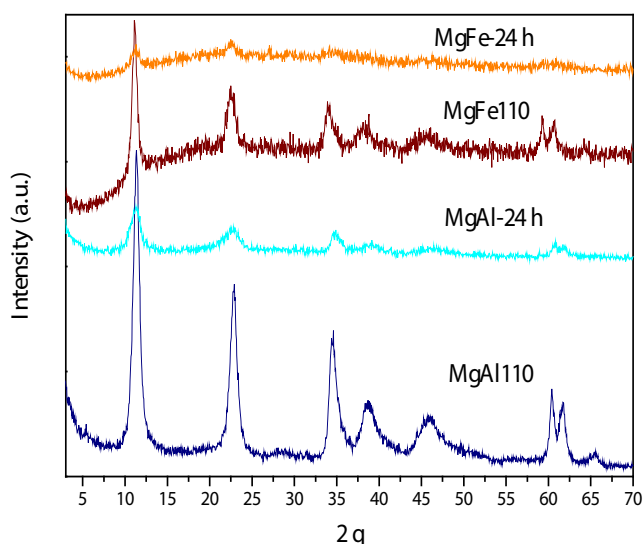


Figure 6. Diffractograms of the HTs prepared with  $\text{CO}_3^{2-}$  and the HTs with  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  after 24 h of contact.

#### 4 | CONCLUSIONS

In this work, the synthesis of hydrotalcite-type solids is presented by the coprecipitation method. The laminar structure was obtained, with segregation of impurities, evidenced by both XRD and TPR. This can be explained considering that both cations have different electronic configurations and sizes of the ion radii, so their electrostatic interactions differ. The calcination of these solids leads to the collapse of the laminar structure, with the obtaining of simple and mixed oxides, according to the constituent cations of the structure. These oxides showed a different behaviour in the reduction tests, attributable to the different synergy of the metals with the oxydryl groups, the interlamellar anions present in the structure and to the fact that the metals are forming different phases according to the bimetallic precursor combinations.

The results of the dichromate removal tests in aqueous solution showed that the oxides derived from laminar hydroxides have a removal capacity of up to 43% in 48 hours. This capacity can be explained due to the structural, textural and thermal properties of the oxides, which could be used as potential adsorbents of chromium species in aqueous effluents

#### 5 | ACKNOWLEDGMENTS

The authors are grateful for the contribution of CONICET, UNSL and ANPCYT. We would like to thank Dr. Sandra Mosconi for the analysis of FTIR, Lic. Esther Fixman for the analysis of fisisorción and TPR and Dr. Jorge González for the analysis of XRD.

## REFERENCES

- CAVANI, F.; TRIFIRÒ, F.; VACCARI, A. *Catal. Today*, v. 11, p.173-301, 1991.
- CHANG, R. *Química*. 9ª Edición. México: Editorial McGraw-Hill Interamericana, 2007.
- COCHECI, L.; BARVINSCHI, P.; PODE, R.; POPOVICI, E.; SEFTEL, E. M. *Chem. Bull.*, v. 55, p. 40-45, 2010.
- DAS, A; DAS, D.; DASH, G. P.; DAS, D. P.; PARIDA, K. *Inter. J. Env. Stud.*, v.61,5, p. 605-616, 2007.
- GRZONA, C. B.; LICK, I. D.; RODRIGUEZ CASTELLÓN, E.; PONZI, M. I.; PONZI, E. N. *Mater. Chem. Phys.*, v. 123, p. 557–562, 2011.
- HUI, L.; JIA, H.; WEI, L.; PING, W. *J. Mater. Sci.*, v. 40, p. 3259-3261, 2005.
- JABŁONSKA, M.; CHMIELARZ, L.; WEGRZYN, A.; GUZIK, K.; PIWOWARSKA, Z.; WITKOWSKI, S.; WALTON, R.; DUNNE, P.; KOVANDA, F. *J. Therm. Anal. Calorim.*, v. 114-2, p. 731-747, 2013.
- JIN, X.; JIANG, M.; DU, J.; CHEN, Z. *J. Ind. Eng. Chem.*, v. 20, p. 3025-3032, 2014.
- KAN, C.; IBE, A.; RIVERA, K.; DE LUNA, R. *Sustainable Env. Res.*, v. 27, p. 163-171, 2017.
- KOROL, S.E.; GALLEGO, A.; MARQUINA, L.; MUJICA, C.; GÓMEZ, C.; RADICE, M.; FORTUNATO, M.S.; GORINO, N.; CAIMÁN, C.; GONZÁLES, A.J. *Env. Techn.*, DOI: 10.1080/09593330.2017.1367844, p. 3-4, 2017.
- LIANG, M.; KANG, W.; XIE, K. *J. Natural Gas Chem.*, v. 18, p. 110-113, 2009.
- MERINO, N. A.; PONCE, M.; GARCÍA, V.; PONZI, M.; COMELLI, N. A. *Anales de las XII Jornadas Argentinas de Tratamiento de Minerales*, Mendoza, p. 367-372, 2016.
- SÁNCHEZ-CANTÚ, M.; GALICIA-AGUILAR, J.; SANTAMARÍA-JUÁREZ, D.; HERNÁNDEZ-MORENO, L. *Appl. Clay Sci.*, v. 121-122, p. 146-153, 2016.
- TRIANAFYLLIDIS, K; PELEKA, E; KOMVOKIS, V.; MAVROS, P. *J. Colloid Interface. Sci.*, v. 342, p. 427-436, 2010.
- VACCARI, A. *Catal. Today*, v. 41, p. 53-71, 1998.
- VILLANUEVA C., A.; CAMPOS M., E.; BALDERAS H., P. *Estudio de la remoción de cromo hexavalente presente en solución acuosa, empleando la biomasa de la Musa Paradisiaca como biosorbente*, p. 7-8, 2017.

## EFEITO DO MÉTODO DE SÍNTESE NAS PROPRIEDADES DO ÓXIDO DE CÉRIO, DESTINADO A FOTOCATÁLISE

### **Kimberly Paim Abeta**

Universidade Salvador - UNIFACS, Escola de Arquitetura, Engenharia e TI  
Salvador - Bahia

### **Marie Lídio dos Santos Galvão Ribeiro**

Universidade Salvador - UNIFACS, Escola de Arquitetura, Engenharia e TI  
Salvador – Bahia

### **Larissa Soares Lima**

Universidade Federal da Bahia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química  
Salvador – Bahia

### **Leila Maria Aguilera Campos**

Universidade Salvador - UNIFACS, Escola de Arquitetura, Engenharia e TI  
Salvador - Bahia

### **Sirlene Barbosa Lima**

Universidade Federal da Bahia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química  
Salvador - Bahia

### **Maria Luiza Andrade da Silva**

Universidade Salvador - UNIFACS, Escola de Arquitetura, Engenharia e TI  
Salvador - Bahia

**RESUMO:** A fotocatalise é um dos processos oxidativos avançados mais eficientes e tem sido amplamente utilizado na degradação de compostos orgânicos em efluentes industriais. Há uma grande variedade de semicondutores

utilizados nesse processo e estudos apontam o óxido de cério como uma alternativa por possuir características semelhantes à de materiais já conceituados como o ferro e o cobre. Assim, foram preparados catalisadores de óxido de cério através dos métodos da precipitação e da combustão. Os sólidos foram caracterizados por espectroscopia do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), difração de raios X (DRX), Redução à Temperatura Programada (TPR) e medida de área superficial específica pelo método BET. O óxido obtido apresenta a fase cúbica em ambos os métodos. O sólido obtido por pelo método da combustão apresentou maior facilidade de redução, enquanto que o obtido pelo método da precipitação apresentou maior cristalinidade. Os materiais sintetizados por combustão e precipitação apresentaram área superficial de 77 m<sup>2</sup>/g e 83 m<sup>2</sup>/g, respectivamente, valores mais elevados do que os encontrados na literatura. Os resultados sugerem que os métodos empregados são eficientes na obtenção de óxido de cério com elevada área superficial específica.

**PALAVRAS-CHAVE:** fotocatalise, óxido de cério, método de combustão, método de precipitação

**ABSTRACT:** Photocatalysis is one of the most efficient advanced oxidation processes and it



has been widely used in the degradation of organic compounds in industrial effluents. There is a great variety of semiconductors used in this process and studies point out the cerium oxide as an alternative because it has similar characteristics to materials already known as iron and copper. Thus, cerium oxide catalysts were prepared by precipitation and combustion methods. The solids were characterized by Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR), X-ray diffraction (XRD), Programmed-Temperature Reduction (TPR) and specific surface area measurement by the BET method. The oxide obtained shows the cubic phase in both methods. The combustion method presented greater ease of reduction of the solid, while the coprecipitation method led to greater crystallinity. The materials synthesized by combustion and coprecipitation had a surface area of 77 m<sup>2</sup>/g and 83 m<sup>2</sup>/g, respectively. These values are higher than those found in the literature. The results suggest that the methods employed are efficient in obtaining cerium oxide with high specific surface area.

**KEYWORDS:** photocatalysis, cerium, synthesis

## 1 | INTRODUÇÃO

As águas industriais e residenciais têm em sua composição uma enorme quantidade de compostos orgânicos tóxicos e em grande maioria de difícil degradação. Como consequência, os processos de descontaminação ambiental tem sido alvo de inúmeras pesquisas, uma vez que existe a necessidade de controlar os efeitos prejudiciais que tais contaminantes oferecem ao meio ambiente e para o ser humano. O efluente líquido gerado por refinarias de petróleo, cervejarias e coquearias possui uma alta concentração de compostos fenólicos, que são tóxicos ao meio ambiente e podem causar mortandade de peixes. Atualmente, o tratamento com lodo ativado é bastante utilizado em efluentes industriais, no entanto, devido a toxicidade dos compostos fenólicos, os microrganismos presentes lodo não resistem ao processo com altas concentrações do poluente (SILVA, 2015; BRITTO, 2008).

Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) integram uma classe de compostos orgânicos formados por substâncias cuja característica principal é a presença de dois ou mais anéis aromáticos conjugados (DIAS, 2015). Os HPAs são considerados poluentes orgânicos que recebem destaque em estudos ambientais, devido a sua mutagenicidade, persistência e toxicidade. São, portanto, compostos que oferecem risco significativo para a saúde humana (ZHANG, 2008). Tais poluentes podem ser produzidos naturalmente, através da queima de matéria orgânica, por processos de diagênese (causados pelas modificações físicas, biológicas e químicas dos sedimentos após a sua sedimentação) e biossíntese (realizada por micro-organismos ou plantas). Também podem ser produzidos por processos industriais ligados a exploração e refino de petróleo, a indústria de produção de aço e alumínio, além da combustão incompleta de matéria orgânica como incineração de lixo, combustão veicular e queimadas de florestas (MEIRE, AZEREDO, TORRES, 2007).

Os HPAs produzidos pelo homem podem alcançar os ecossistemas marítimos através dos rejeitos industriais, esgotos domésticos, além de desastres ambientais relacionados a vazamentos de petróleo e derivados. Devido a sua persistência no meio ambiente, estas substâncias podem ser integradas à cadeia alimentar e assim são transferidas por diversos níveis tróficos, o que aumenta a sua periculosidade. (DIAS, 2015; MEIRE, 2007; PERIN, 2010; FURLAN, 2011). Dessa forma, é importante o desenvolvimento de pesquisas que visem a detecção destes compostos, o entendimento de suas estruturas e reatividade e sua eliminação do meio ambiente (DIAS, 2015; FURLAN, 2011).

Diante da problemática envolvendo os HPAs, a fotocatalise heterogênea tem apresentado um ótimo desempenho na degradação destes compostos em diversos sistemas de remediação de poluentes, uma vez que é um processo oxidativo avançado que envolve ativação de um semicondutor, através da emissão de luz. O mecanismo funciona devido à existência da banda de valência (BV), a banda de condução (BC) e o espaço entre elas, que é denominado de band-gap, no qual os elétrons transitam. Para superar essa distância, os elétrons do semicondutor absorvem energia, igual ou superior ao band-gap, emitida pela fonte (artificial ou natural), em forma de fótons para saltar da banda de valência para a banda mais externa. Esse movimento gera lacunas na BV que são capazes de oxidar as moléculas de água ou decompor peróxido de hidrogênio em contato com o semicondutor, gerando radicais que serão responsáveis pela degradação do poluente (OLIVEIRA, 2013; POURAN, 2013). O mecanismo citado está evidenciado na Figura 1.

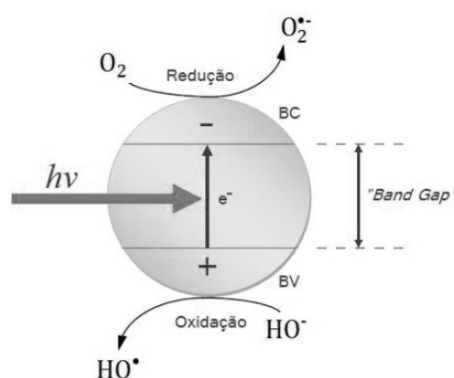


Figura 1 – Esquema representativo da partícula de um semicondutor (ABREU, 2008).

Os catalisadores de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) já estão bastante consolidados na área da fotocatalise, mas recentemente o cério se mostrou um material promissor (ZHANG, 2008; ABREU, 2008). A depender da fase cristalina, o semicondutor  $\text{TiO}_2$  possui uma energia de band-gap relativamente alta, de aproximadamente 3,2 eV. O  $\text{CeO}_2$  possui energia de band-gap de 2,94 eV, a qual possibilita a sua ativação catalítica em comprimentos de onda menos energéticos do que o titânio (CORONADO, 2002). O dióxido de cério apresenta diversas aplicações em processos catalíticos, inclusive na degradação dos HPAs. Wang e Lin (2004), por exemplo, testaram a eficácia de

7 óxidos metálicos –  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{TiO}_2$  – na incineração catalítica de hidrocarbonetos aromáticos e o dióxido de cério se mostrou o mais ativo entre eles. Da mesma forma, Aranda et al (2009) sintetizaram vários catalisadores de óxido de cério nanocristalinos para a degradação do naftaleno e eles apresentaram elevada atividade na oxidação total do mesmo.

O método utilizado na síntese de catalisadores é um dos fatores que mais influenciam na sua eficiência. Isto por que as etapas e condições de cada método interferem nas propriedades finais do material, tais como o tamanho relativo dos cristais, o volume de poros, a área superficial específica, entre outras. A atividade catalítica é bastante sensível às propriedades do composto sintetizado, o que justifica a importância de se observar qual melhor método de síntese se adequa ao catalisador e a sua aplicação (RODRIGUES; SOUZA; SILVA, 2016). Na literatura é possível encontrar diversos trabalhos que utilizam diferentes métodos para sintetizar o óxido de cério, tais como Babitha *et al* (2015), que utilizou o método da coprecipitação, Avgouropoulos e Ioannides (2005) e Aranda et al (2009), que utilizaram os métodos da combustão e impregnação.

Segundo Ferreira e Varela (2009), o método da coprecipitação consiste em produzir um hidróxido ou carbonato oriundo da adição simultânea das soluções dos sais precursores e de agentes precipitantes. Após o tempo de maturação, o precipitado formado passará por lavagem, secagem e, por fim, calcinação. Rodrigues et al (2016), por sua vez, afirmam que os agentes precipitantes são, na maioria das vezes, bases e os sais precursores, nitratos. A síntese por este método demanda maior tempo, quando comparada com a combustão, mas apresenta alto rendimento. De acordo com Avgouropoulos e Ioannides (2005), este método é fortemente sensível a variações no pH, de modo que em muitas situações se faz necessário o uso de solução-tampão para garantir que a síntese atinja o objetivo desejado.

O método da combustão consiste no aquecimento de uma solução aquosa contendo os sais precursores, juntamente com um combustível orgânico – em muitas situações é utilizada a ureia (RAO; 2003). O aquecimento provocará a combustão do material, geralmente não-explosiva, de modo que o produto final é um pó fino, composto de óxidos provenientes dos sais precursores. É uma técnica bastante atrativa devido ao seu baixo custo e simplicidade. Além disso, com este método não são necessárias as etapas de lavagem, secagem e calcinação, visto que o método já produz o(s) óxido(s). Os compostos produzidos por este método possuem homogeneidade, além de alta área específica (AVGOUROPOULOS; 2005).

Diante do exposto, este trabalho teve como objetivo avaliar a influência do método de síntese (coprecipitação e combustão) nas propriedades de catalisadores de óxido de cério para o processo de degradação dos HPA's.

## 2 | METODOLOGIA

### 2.1 Síntese dos materiais

O óxido de cério foi preparado pelos métodos de combustão em solução e coprecipitação, gerando duas amostras, as quais estão nomeadas como CeO-C e CeO, respectivamente. No método da combustão, o combustível orgânico – a ureia – foi colocada para fundir em um cadinho de porcelana. Na sequência, a solução do sal precursor do óxido de cério (nitrato de cério) foi adicionada ao cadinho e a solução final foi homogeneizada. A solução foi aquecida em uma manta até a formação de uma chama, cujo resultado final foi um sólido na forma de pó, que posteriormente foi macerado. Como já fora exposto, neste método não há necessidade de calcinar a amostra, pois já ocorre a formação do óxido de cério. O procedimento experimental resumido da combustão se encontra na Figura 2 e as reações envolvidas neste método estão expressas nas equações 1 e 2.

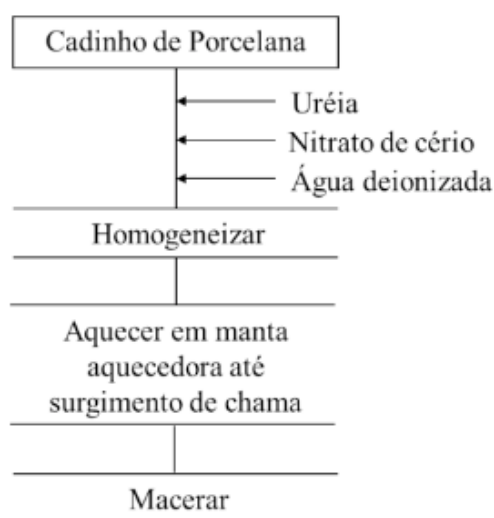


Figura 2 – Procedimento experimental do método de combustão, utilizado na síntese de uma das amostras.



No método de coprecipitação, o sal precursor do óxido de cério (nitrato de cério) e o agente precipitante (hidróxido de sódio) foram adicionados simultaneamente em um béquer através de uma bomba peristáltica. O béquer foi aquecido a uma temperatura de 60 °C e a mistura foi agitada durante 4 horas, que é o tempo de maturação da amostra. O pH fosse mantido em torno de 11, visto que este método é sensível a variações de pH. A reação que ocorre nesta etapa é expressa na equação 3.



Após o tempo de maturação, o precipitado foi lavado 5 vezes com água e etanol, com o intuito de retirar o máximo de íons nitrato (proveniente do sal precursor) e

traços do agente precipitante, presente na amostra. A amostra lavada foi posta em uma estufa por um período de 12h, a 120°C. Por fim, o sólido foi calcinado a 500°C, com fluxo de ar sintético de 100 mL/min, por 4h. A Figura 3 descreve, na forma de fluxograma, o procedimento realizado.

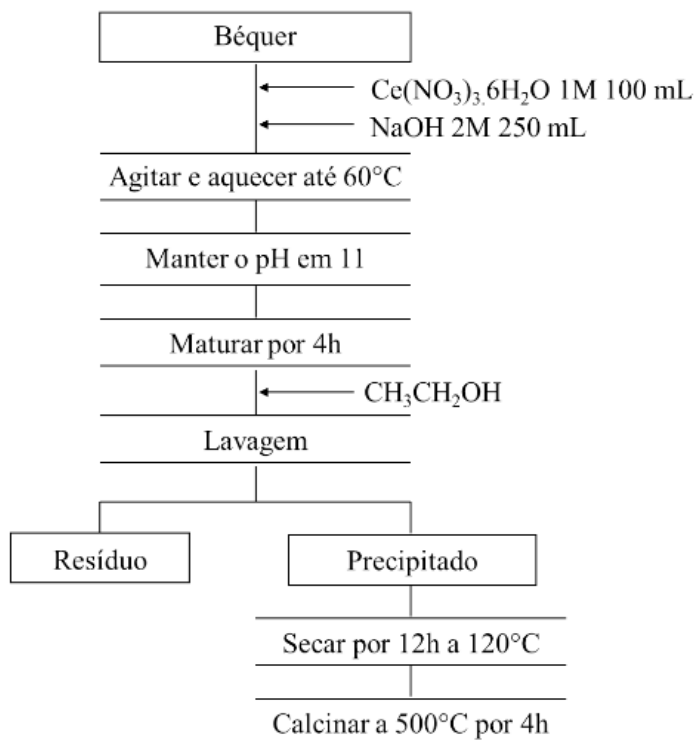


Figura 3 – Procedimento experimental do método de precipitação.

## 2.2 Caracterização das amostras

As amostras obtidas foram caracterizadas através das técnicas de difração de raios-X (DRX), espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), medida da área superficial específica (método BET) e redução a temperatura programada (TPR).

A técnica de difração de raios-X (DRX) é uma técnica de caracterização de estruturas cristalinas altamente utilizada no meio científico. Com o seu auxílio, é possível detectar a estrutura cristalina da amostra analisada e, no caso dela ser desconhecida, é possível identificá-la através desta técnica. Além disso, é possível calcular o tamanho médio das partículas. Dentre as vantagens desta técnica estão a rapidez, a simplicidade, a confiabilidade dos resultados obtidos e a possibilidade de ser realizada em materiais mistos (DA FONSECA FILHO; DE CARVALHO LOPES; 2014). Os difratogramas de raios-X foram obtidos através da exposição das amostras à uma fonte de radiação de cobre (Cu), através de uma corrente de 30 mA e voltagem de 40kV. O intervalo da varredura foi de  $20^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$ , a uma velocidade de varredura de  $2^\circ/\text{min}$ .

Na técnica da espectroscopia do infravermelho (FTIR), investiga-se quais átomos e/ou grupos funcionais estão presentes na amostra. Esta investigação é feita

através da frequência relacionada às vibrações dos átomos e moléculas presentes na amostra, quando expostas a radiação na região do infravermelho (GOMES, 2015). A técnica foi realizada em um espectrômetro da marca Shimadzu, na Pós-graduação de Engenharia Química da Universidade Federal da Bahia. Os espectros foram obtidos através da diluição de uma pequena parte da amostra em brometo de potássio (KBr), que foi transformada em uma pastilha. Esta pastilha foi colocada no aparelho para a realização da análise.

A medida da área superficial das amostras fora feita através do método BET (Brunauer, Emmett e Teller), que é um dos modelos matemáticos utilizado para descrever a adsorção física de moléculas (REIS, 2013). No equipamento utilizado para esta análise, avaliou-se a adsorção do gás nitrogênio na superfície das amostras sintetizadas. A área superficial é dada em metro quadrado por massa de catalisador ( $\text{m}^2/\text{g}$ ) (RODRIGUES; SOUZA; SILVA, 2016).

A redução a temperatura programada (TPR) consiste em avaliar a redução de uma amostra quando exposta ao fluxo de um gás redutor (no caso deste artigo, o  $\text{H}_2$ ), enquanto a temperatura aumenta linearmente com o tempo (NELE, 2006). Esta técnica é extremamente sensível ao método e as condições de síntese. A análise foi realizada na Universidade Federal da Bahia.

### 3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.3 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier – FTIR

Os espectros de infravermelho da amostra proveniente do método da coprecipitação, calcinada e não calcinada, estão apresentados na Figura 4. Ambos os espectros mostraram absorção na faixa de 400 a  $4000\text{ cm}^{-1}$  e a presença de bandas em diferentes números de onda indicam a presença de diferentes grupos na estrutura das amostras avaliadas. No espectro correspondente a amostra não calcinada, pode-se observar uma banda expressiva no número de onda  $1382,02\text{ cm}^{-1}$ , característica do estiramento da ligação N-O, devido a presença de nitratos. Como pode-se perceber, no espectro correspondente a amostra calcinada, esta banda não é tão expressiva, confirmando que a calcinação foi bem-sucedida na remoção dos íons nitratos. (CELLIAH, 2012; FARAHMANDJOU, 2016; BABITHA, 2015). A banda em  $3410\text{ cm}^{-1}$  corresponde ao estiramento da ligação O-H, que pode ser característico da molécula da água ou do grupo hidroxila. O primeiro pode estar associado a água utilizada na dissolução dos reagentes e o segundo pode estar relacionado ao hidróxido de sódio que foi utilizado como agente precipitante. Da mesma forma, a banda em  $1630,97\text{ cm}^{-1}$  indica a presença de água no sólido. Por outro lado, após a calcinação, observa-se uma diminuição dessas bandas, indicando a saída de parte dessas espécies após o tratamento térmico. Em números de onda menores foi averiguada a presença da ligação Ce-O, o que confirma a natureza desta amostra (CELLIAH et al, 2012;

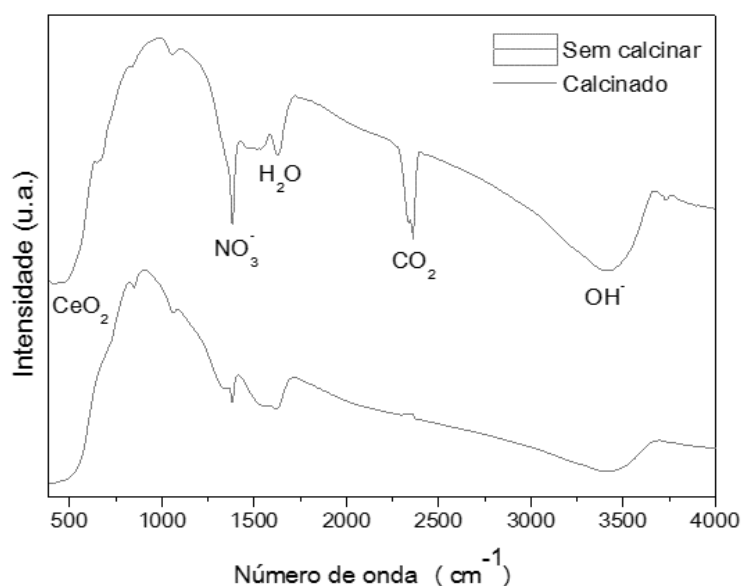


Figura 4 – Espectros no infravermelho do óxido de cério proveniente do método da coprecipitação calcinado e não calcinado.

### 3.2 Difração de raios X

A partir dos difratogramas de raios X das amostras de óxido de cério sintetizadas por combustão e coprecipitação, apresentados na Figura 5, constata-se que a fase cúbica tipo fluorita do óxido de cério IV ( $\text{CeO}_2$ ) foi observada em ambos os casos, de acordo com a ficha JCPDS 81-0792, apresentando picos em  $28^\circ$ ,  $32^\circ$ ,  $47^\circ$ ,  $56^\circ$ ,  $59^\circ$ ,  $69^\circ$ ,  $76^\circ$  e  $79^\circ$ . Pode-se aferir também que não houve formação de outra(s) fase(s) – como a formação de  $\text{Ce}_2\text{O}_3$ , por exemplo – que pudessem alterar a estrutura do  $\text{CeO}_2$ , pois os picos representados abaixo estão muito próximos em magnitude e formato aos presentes na literatura. Isto leva a conclusão de que, embora as amostras tenham sido sintetizadas por métodos diferentes, a fase cúbica do óxido de cério foi mantida. Além disso, percebe-se que o difratograma da Amostra CeO-C apresenta picos de baixa intensidade, indicando que o material obtido por combustão apresentou uma estrutura menos cristalina do que aquele sintetizado por coprecipitação. Isto se deve ao rápido aquecimento durante a formação do sólido, produzindo aglomerados na superfície do catalisador e conseqüentemente uma estrutura menos organizada (MUCCHILLO, 2005; DE OLIVEIRA, 2001). Os picos referentes ao óxido de cério estão em concordância com os resultados encontrados na literatura. Liu *et al* (2014), por exemplo, sintetizaram óxido de cério a partir do método de coprecipitação e encontrou picos localizados a  $2\theta = 29,2^\circ$ ,  $33,1^\circ$ ,  $47,5^\circ$ ,  $57,6^\circ$ ,  $59,0^\circ$ ,  $64,5^\circ$ ,  $76,7^\circ$ ,  $79,2^\circ$  e  $88,4^\circ$ . Da mesma forma, Kang *et al* (2018) sintetizaram óxidos de cério através do método de combustão e obteve picos semelhantes, localizados a  $2\theta = 29,2^\circ$ ,  $33,1^\circ$ ,  $47,5^\circ$ ,  $57,6^\circ$ ,  $59,0^\circ$ , corroborando com os resultados obtidos.

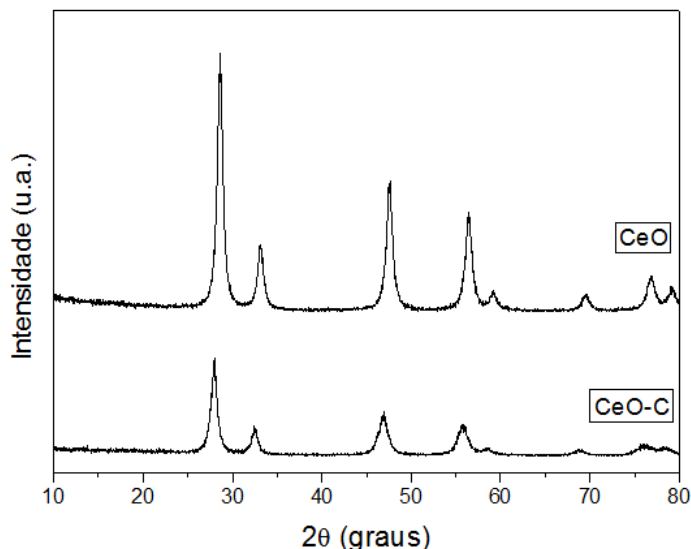


Figura 5 – Difratogramas das amostras de óxido de cério produzidas pelos métodos de co-precipitação (CeO) e combustão (CeO-C).

### 3.3 Redução a temperatura programada

O óxido de cério forma vários óxidos não-estequiométricos, de composição geral  $\text{CeO}_{2-x}$  ( $0 < x < 0,5$ ), quando exposto a uma atmosfera redutora. A redução do óxido de cério ocorre principalmente em duas faixas de temperatura: entre 573 e 873 K (300 °C e 600 °C) e entre 973 e 1273 K (700°C a 1000 °C) (RAO, 2003). A primeira faixa está associada a redução de átomos de oxigênio que estão situados na superfície e, portanto, de mais fácil remoção. A segunda região, por sua vez, está associada com a remoção de oxigênio que afeta o volume da célula unitária (“bulk”). Esta está presente em uma faixa de temperatura maior, pois o oxigênio a ser removido da célula unitária deve primeiro ir para a superfície para depois ser reduzido, o que requer maior energia e, portanto, maior temperatura. Conforme a literatura, ambas as regiões correspondem a redução de  $\text{Ce}^{+4}$  para  $\text{Ce}^{+3}$  representada na equação 4 (FERREIRA, 2013).



Nas Figuras 6 e 7 encontram-se os perfis de redução a temperatura programada das Amostras CeO e CeO-C, respectivamente. Na Amostra CeO, é possível perceber dois picos de redução nas temperaturas de 512°C e 840°C. O pico localizado em 512°C refere-se a redução superficial do óxido de cério, enquanto que o pico localizado em 840°C refere-se a redução “bulk” do óxido de cério. Da mesma forma, o perfil de TPR da Amostra CeO-C também apresenta dois picos de redução; um na temperatura de 385°C e outro na temperatura de 779°C, referentes a redução superficial do cério e a redução “bulk”, respectivamente. No processo de redução “bulk” do óxido de cério, os ânions  $\text{O}^{2-}$  são eliminados do retículo, com a formação do  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  (HOLMGREN; ANDERSSON, 1998). A Amostra CeO apresentou temperaturas de redução mais elevadas que a amostra CeO-C, indicando que o uso do método da combustão leva a



uma maior redutibilidade do sólido. Os resultados obtidos estão consistentes com os dados presentes em outros trabalhos. Por exemplo, Konsolakis *et al* (2017) identificaram dois picos principais de redução do óxido de cério, localizados em 550 °C e 775 °C, referentes à redução do óxido de cério na superfície e no “bulk”, respectivamente. Kovacevic *et al* (2016) identificou que os picos acima de 800°C indicam a redução em massa de  $\text{CeO}_2$  para  $\text{Ce}_2\text{O}_3$ , enquanto os picos abaixo de 600°C são atribuídos ao consumo de oxigênio na superfície. Davó-quiñonero *et al* (2016) conferiu os picos identificados em torno de 800°C à redução do volume das partículas, de  $\text{CeO}_2$  para  $\text{Ce}_2\text{O}_3$ . Rached *et al.* (2018) sugeriu que a redução do  $\text{CeO}_2$  na superfície ocorre em picos localizados entre 400 °C e 600 °C.

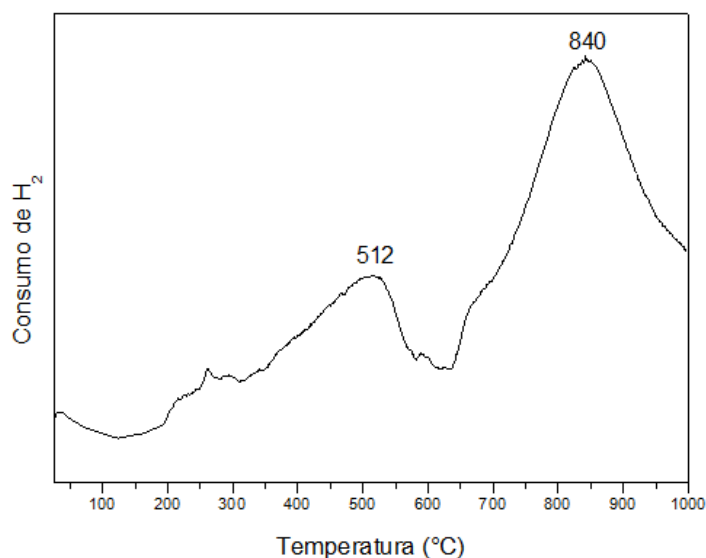


Figura 6 – Perfil de redução termoprogramada da amostra CeO.

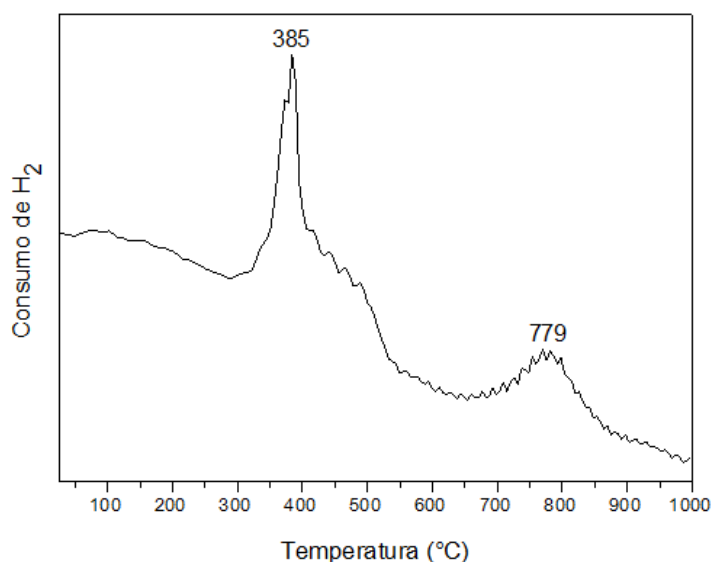


Figura 7 – Perfil de redução termoprogramada da amostra CeO-C.

### 3.4 Medida de área superficial específica

A área superficial específica encontrada na Amostra CeO foi 83,0  $\text{m}^2/\text{g}$ , enquanto que a área da Amostra CeO-C foi 77,0  $\text{m}^2/\text{g}$ . Tal redução já era esperada e deve-se ao

rápido aquecimento do material durante a combustão, de modo que há formação de aglomerados em sua superfície (VARMA et al., 2016). No entanto, comparando os dados experimentais com os dados obtidos na literatura, pode-se concluir que as amostras sintetizadas apresentaram valores de área mais elevada. Por exemplo, Guillén-Hurtado *et al* (2012) e Florea *et al* (2016) sintetizaram o óxido de cério pelo método de coprecipitação e encontraram área de 57,0 m<sup>2</sup>/g e 36,7 m<sup>2</sup>/g, respectivamente. Enquanto que Umale *et al* (2017) utilizou o método da combustão e encontrou um valor de 31,2 m<sup>2</sup>/g.

## 4 | CONCLUSÕES

O uso de diferentes métodos de síntese não alterou a fase cristalina do óxido de cério, conforme foi evidenciado nos difratogramas de raios X. No entanto, os difratogramas mostraram que o método da combustão produziu um sólido menos cristalino, quando comparado com o sólido formado pelo método da coprecipitação. A partir da análise dos espectros no infravermelho da amostra proveniente do método da coprecipitação, percebeu-se que a calcinação foi bem sucedida na remoção dos íons nitratos, além de confirmar a natureza da amostra.

Nos perfis de redução termoprogramada, foi possível encontrar os dois picos de redução característicos do óxido de cério – a redução superficial e a redução “bulk”, provenientes da redução de Ce<sup>+4</sup> para Ce<sup>+3</sup> – em ambas as amostras, nas faixas de temperatura encontradas na literatura. Contudo, a amostra CeO apresentou temperaturas de redução mais elevadas que a amostra CeO-C, indicando que o uso do método da combustão leva a uma maior redutibilidade do sólido.

O uso do método de combustão levou à formação de um sólido com área superficial específica mais baixa, em relação ao sólido sintetizado pelo método de coprecipitação. No entanto, esses valores foram mais altos que aqueles encontrados na literatura, indicando que ambos os métodos são eficientes na obtenção de óxido de cério com elevada área superficial específica e volume de poros.

## 5 | AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Universidade Salvador pela oportunidade de desenvolver este projeto e à FAPESB pela bolsa concedida. À Universidade Federal da Bahia e ao grupo CATAM pelas caracterizações das amostras.

## REFERÊNCIAS

ABREU, C. R. F. **Estudo das possibilidades da aplicação de fotocatalise em processos de produção têxtil:** aplicação de TiO<sub>2</sub> nanoestruturado dopado com metais de transição. 2008. 68p. Dissertação (Mestrado) – Universidade da Beira do Interior, 2008.

- ARANDA, A. et al. Total oxidation of naphthalene with high selectivity using a ceria catalyst prepared by a combustion method employing ethylene glycol. **Journal of hazardous materials**, v. 171, n. 1-3, p. 393-399, 2009.
- AVGOUROPOULOS, G.; IOANNIDES, T. Selective CO oxidation over CuO-CeO<sub>2</sub> catalysts prepared via the urea-nitrate combustion method. **Applied Catalysis A: General**, v. 244, n. 1, p. 155-167, 2005.
- BABITHA, K. K. et al. Structural characterization and optical studies of CeO<sub>2</sub> nanoparticles synthesized by chemical precipitation. **Indian Journal of Pure & Applied Physics (IJPAP)**, v. 53, n. 9, p. 596-603, 2015.
- BRITTO, J. M.; RANGEL, M. C.; Processos avançados de oxidação de compostos fenólicos em efluentes industriais. *Quim. Nova*, Vol. 31, No. 1, 114-122, 2008.
- CHELLIAH, M.; RAYAPPAN, J. B. B.; KRISHNAN, U. M.. Synthesis and characterization of cerium oxide nanoparticles by hydroxide mediated approach. **Journal of Applied Sciences**, v. 12, n. 16, p. 1734-1737, 2012.
- CORONADO, J. M.; MARÍA, A. J.; MARTÍNEZ-ARIAS, A.; CONESA, J. C.; SORIA, J.; J.; EPR study of the radicals formed upon UV irradiation of ceria-based photocatalyst. **Photochem. Photobiol.** 2002.
- DA FONSECA FILHO, H. D.; DE CARVALHO LOPES, G. A. Avanços em caracterização de amostras sólidas cristalinas através de Difractometria de Raios-X. **Estação Científica (UNIFAP)**, v. 3, n. 1, p. 31-45, 2014.
- DAVÓ-QUIÑONERO, Arantxa et al. Role of Hydroxyl Groups in the Preferential Oxidation of CO over Copper Oxide-Cerium Oxide Catalysts. **Acs Catalysis**, [s.l.], v. 6, n. 3, p.1723-1731, 10 fev. 2016. American Chemical Society (ACS).
- DE OLIVEIRA, M. J. C. et al. Síntese de óxido de cério (CeO<sub>2</sub>) com alta área superficial por meio do método Hidrotérmico assistido por microondas. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 6, n. 3, 2011.
- DIAS, I. do N. **Degradação de fluoreno, sulfametoxazol e trimetoprima por fotocatalise, foto-fenton e foto-fenton mediado por complexos de ferrioxalato utilizando radiação solar natural e artificial**. 2015. 156 f. Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro – Rio de Janeiro, 2015.
- FARAHMANDJOU, M.; ZARINKAMAR, M.; FIROOZABADI, T. P. Synthesis of cerium oxide (CeO<sub>2</sub>) nanoparticles using simple CO-precipitation method. **Revista Mexicana de Física**, v. 62, n. 5, p. 496-499, 2016.
- FERREIRA, D. C.; KRAMBROCK, K.. Síntese e Caracterização de Nanopartículas de CeO<sub>2-x</sub> e Avaliação de sua Atividade Catalítica. **Doutorado, Departamento de Física UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS, Programa de Pós-graduação em Física**, 2013.
- FERREIRA, H. S.; VARELA, M. do C. R. S. Nanotecnologia: aspectos gerais e potencial de aplicação em catálise. 2009.
- FLOREA, M.; MATEI-RUTKOVSKA, F. POSTOLE, G.; URDA, A.; NEATU, F.; PÂRVULESCU, V.I.; GELIN, P. Doped ceria prepared by precipitation route for steam reforming of methane. **Catalysis Today**. 2016.
- FURLAN, B. Biodegradação de naftaleno, fenantreno e diesel por isolados do gênero Burkholderia da Amazônia. 2011.
- GOMES, P. B. Caracterização de materiais: uma abordagem das possibilidades de algumas técnicas

instrumentais. **Monografia. Curso de Química. Universidade Federal de São João del-Rei**, 2015.

GUILLÉN-HURTADO, N.; BUENO-LÓPEZ, A.; GARCÍA-GARCÍA, A.; Catalytic performances of ceria and ceria-zirconia materials for the combustion of diesel soot under  $\text{NO}_x/\text{O}_2$  and  $\text{O}_2$ . Importance of the cerium precursor salt. **Applied Catalysis A: General**. 2012.

HOLMGREN, Anna; ANDERSSON, Bengt. Oxygen Storage Dynamics in Pt/CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>Catalysts. **Journal Of Catalysis**, [s.l.], v. 178, n. 1, p.14-25, ago. 1998. Elsevier BV.

KANG, W.; OZGUR, D. O.; VARMA, A.. Solution Combustion Synthesis of High Surface Area CeO<sub>2</sub> Nanopowders for Catalytic Applications: Reaction Mechanism and Properties. **ACS Applied Nano Materials**, v. 1, n. 2, p. 675-685, 2018.

KONSOLAKIS, M. et al. Effect of cobalt loading on the solid state properties and ethyl acetate oxidation performance of cobalt-cerium mixed oxides. **Journal Of Colloid And Interface Science**, [s.l.], v. 496, p.141-149, jun. 2017. Elsevier BV.

KOVACEVIC, Marijana et al. Effects of Morphology of Cerium Oxide Catalysts for Reverse Water Gas Shift Reaction. **Catalysis Letters**, [s.l.], v. 146, n. 4, p.770-777, 20 fev. 2016. Springer Nature.

LIU, Y. H. et al. Synthesis and character of cerium oxide (CeO<sub>2</sub>) nanoparticles by the precipitation method. **Metalurgija**, v. 53, n. 4, p. 463-465, 2014.

MARTINS, T. S.; HEWER, T. L. R.; FREIRE, R. S. Cério: propriedades catalíticas, aplicações tecnológicas e ambientais. **Química nova**, v. 30, n. 8, p. 2001, 2007.

MEIRE, R. O.; AZEREDO, Antonio; TORRES, João Paulo Machado. Aspectos ecotoxicológicos de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos. **Oecologia brasiliensis**, v. 11, n. 2, p. 188-201, 2007.

MIRANDA, V. J. M. **Degradação de naftaleno, fenantreno, e benzo [a] pireno em solos e sedimentos de ambientes costeiros, oceânicos e antárticos**. 2008. Tese de Doutorado. Master's thesis, Federal University of Viçosa, Minas Gerais, Brazil.

MUCCILLO, E. N. S. et al. Propriedades físicas do óxido de cério preparado por técnica de solução e a condutividade elétrica em função da pressão parcial de oxigênio em cerâmicas sinterizadas. **Cerâmica**, v. 51, n. 318, p. 157-162, 2005.

NELE, M.; MORENO, E. L.; ANDRADE, Heloysa Martins Carvalho. Análise estatística e otimização de perfis de redução termoprogramada (TPR). 2006.

OLIVEIRA, L. C. A.; FABRIS, J. D.; PEREIRA, M. C.; Óxidos de ferro e suas aplicações em processos catalíticos: uma revisão. **Quim. Nova**, Vol. 36, No. 1, 123-130, 2013.

POURAN, S. R.; RAMAN, A. A. A.; DAUD, W. M. A. W.; Review on the application of modified iron oxides as heterogeneous catalysts in Fenton reactions. **Journal of Cleaner Production**, 2013.

RACHED, Jihane Abou et al. Effects of cerium and lanthanum on Ni-based catalysts for CO<sub>2</sub> reforming of toluene. **Journal Of Environmental Chemical Engineering**, [s.l.], v. 6, n. 4, p.4743-4754, ago. 2018. Elsevier BV.

RAO, G. R.; MISHRA, B. G.. Structural, redox and catalytic chemistry of ceria based materials. **Bulletin of the catalysis society of India**, v. 2, p. 122-134, 2003.

RAO, G. R.; SAHU, H. R.; MISHRA, B.G. Surface and catalytic properties of Cu–Ce–O composite oxides prepared by combustion method. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 220, n. 1-3, p. 261-269, 2003.

REIS, D. C. N. S. P. Importância do estudo da área superficial específica e porosidade do estearato de magnésio para o setor farmacêutico. **Monografia. Curso de Tecnologias Industriais Farmacêuticas. Fundação Oswaldo Cruz**, 2013.

RODRIGUES, M. S.; SOUZA, R. R.; ANDRADE, M. L. Síntese e caracterização de catalisadores de óxido de ferro dopado com manganês pelos métodos de combustão e coprecipitação. **Seminário Estudantil de Produção Acadêmica**, v. 15, 2016.

SILVA, M. F.; PINEDA, E. A. G.; BERGAMASCO, R.; Aplicação de óxidos de ferro nanoestruturados como adsorventes e fotocatalisadores na remoção de poluentes de águas residuais. *Quim. Nova*, Vol. 38, No. 3, 393-398, 2015.

UMALE, S. V.; TAMBAT, S. N.; SONTAKKE, S. M.; Combustion synthesized CeO<sub>2</sub> as an anodic material in dye sensitized solar cells. **Materials Research Bulletin**. 2017

VARMA, A. et al. Solution combustion synthesis of nanoscale materials. **Chemical reviews**, v. 116, n. 23, p. 14493-14586, 2016.

WANG, C.; LIN, S.. Preparing an active cerium oxide catalyst for the catalytic incineration of aromatic hydrocarbons. **Applied Catalysis A: General**, v. 268, n. 1-2, p. 227-233, 2004.

ZHANG, L. et al. Photocatalytic degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons on soil surfaces using TiO<sub>2</sub> under UV light. **Journal of Hazardous Materials**, v. 158, n. 2-3, p. 478-484, 2008.

## PRINCÍPIOS BÁSICOS DA ESTIMATIVA DE INCERTEZA APLICADOS À MEDIÇÃO DE GRANDEZAS QUÍMICAS

**Cassiano Lino dos Santos Costa**

Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear

Belo Horizonte – Minas Gerais

**RESUMO:** A incerteza de medição é um parâmetro não negativo que caracteriza a dispersão dos valores atribuídos a um mensurando. Na ABNT NBR ISO/IEC 17025:2017, a avaliação desse parâmetro é uma exigência. Portanto, práticas metrológicas correlatas ao seu cálculo e à sua avaliação devem ser consideradas por laboratórios que procuram atender aos requisitos gerais à certificação ou ao reconhecimento de competência para realizar ensaios. A estimativa de incerteza de uma medição geralmente engloba muitas componentes que, de forma geral, devem ser combinadas utilizando a lei de propagação de incerteza, que é uma aproximação de primeira ordem da expansão da série de Taylor. O presente capítulo apresenta um estudo de caso simples sobre a estimativa da incerteza de medição aplicada à medição de grandezas químicas, porém sem se aprofundar nos conceitos matemáticos e estatísticos. Utilizou-se como exemplo o ensaio de determinação de cloreto em água e efluentes líquidos. Dessa forma, demonstrou-se os princípios básicos do cálculo, bem como sua aplicação na área de

química analítica.

**PALAVRAS-CHAVE:** Metrologia química. Incerteza de medição. Cloreto. ABNT 17025. Titulação argentométrica.

**ABSTRACT:** The measurement uncertainty is a non-negative parameter that characterizes the dispersion of values assigned to a measurand. In ABNT NBR ISO/IEC 17025:2017, the evaluation of this parameter is a requirement. Therefore, metrological practices related to their calculation and evaluation should be considered by laboratories that seek to meet the general requirements for certification or recognition of competence to perform tests. The uncertainty estimation of a measurement usually encompasses many components which, in general, must be combined using the uncertainty propagation law, which is a first-order approximation of the Taylor series expansion. This chapter presents a simple case study on the estimation of the uncertainty of measurement applied to the measurement of chemical quantities, but without delving into mathematical and statistical concepts. The test for the determination of chloride in water and liquid effluents was used as an example. In this way, the basic principles of the calculation were demonstrated as well as its application in the area of analytical chemistry.

**KEYWORDS:** Chemical metrology.

## 1 | INTRODUÇÃO

Incerteza de medição é um parâmetro, associado ao resultado de uma medição, que caracteriza a dispersão dos valores que podem ser razoavelmente atribuídos à grandeza que se pretende medir, ou seja, ao mensurando. No contexto da metrologia química, uma grandeza química pode ser definida como a propriedade de uma substância, que pode ser expressa quantitativamente sob a forma de um número e de uma unidade de medida (INMETRO, 2012a; JCGM, 2008). Em muitos casos, na análise química, o mensurando (ou grandeza) será a concentração de um analito em uma amostra (EURACHEM; COOPERATION ON INTERNATIONAL TRACEABILITY IN ANALYTICAL CHEMISTRY, 2012).

Na NBR ISO/IEC 17025:2017 da Associação Brasileira de Normas Técnicas (2017), que especifica os requisitos gerais para a competência, a imparcialidade e a operação consistente de laboratórios, a avaliação da incerteza de medição é uma exigência. Para cumprir esse requisito da norma, o laboratório deve identificar e considerar todas as contribuições que sejam significativas, utilizando métodos de análise apropriados.

Assim, órgãos internacionalmente reconhecidos como Bureau International des Poids et Mesures (BIPM), International Electrotechnical Commission (IEC), International Federation of Clinical Chemistry (IFCC), International Laboratory Accreditation Cooperation (ILAC), International Organization for Standardization (ISO), International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), International Union of Pure and Applied Physics (IUPAP) e International Organization of Legal Metrology (OIML) (JCGM, 2008), além de EURACHEM e Cooperation on International Traceability in Analytical Chemistry (2012), National Institute of Standards and Technology (1994) e European Food Safety Authority (EFSA) Scientific Committee et al. (2018) têm publicado guias a respeito da estimativa de incerteza de medição. No Brasil, o Instituto Nacional de Metrologia, Normalização, Qualidade e Tecnologia publicou um documento orientativo com exemplos de estimativa de incerteza de medição em ensaios químicos (INMETRO, 2019) e uma versão em português do documento do JOINT COMMITTEE FOR GUIDES IN METROLOGY (INMETRO, 2012b). Já o Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (BRASIL, 2011) aborda a incerteza de medição em seu manual de garantia da qualidade analítica.

A incerteza de uma medição geralmente engloba muitas componentes ou fontes. Algumas delas podem ser estimadas a partir da distribuição estatística dos valores provenientes de uma série de medições (avaliação do Tipo A). Outras componentes, estimadas por uma avaliação do Tipo B, são estabelecidas a partir de funções de densidade de probabilidade baseadas na experiência ou em outras informações (INMETRO, 2012a).

Ao se estimar a incerteza, faz-se necessário tomar cada componente e tratá-la separadamente para obter a contribuição dessa fonte. Quando expressa como um desvio-padrão, uma componente de incerteza é conhecida como incerteza-padrão. Para um resultado de medição  $y$ , em que o modelo de medição é  $y = f(x_1, x_2, \dots, x_n)$ , a incerteza total, denominada incerteza-padrão combinada e denotada por  $u_c(y)$ , é um desvio-padrão obtido pela combinação das incertezas de todas as componentes  $(x_1, x_2, \dots, x_n)$ , avaliadas usando a lei de propagação de incerteza, que é uma aproximação de primeira ordem da expansão da série de Taylor. Antes da combinação, todas as contribuições de incerteza devem ser expressas como incertezas-padrão, ou seja, como desvios-padrão (EURACHEM; CITAC, 2012). Para isso, quando se trata de uma estimativa do Tipo B, deve-se considerar a distribuição de probabilidade mais adequada aos dados. Os tipos de distribuição de probabilidade geralmente utilizados são: normal, retangular e triangular. Adota-se a distribuição normal para dados obtidos em certificados de calibração, em manuais de equipamentos, em especificações de fabricantes e outros em que o valor médio e seu intervalo são declarados juntamente com o fator de abrangência e o nível de confiança adotado. A distribuição retangular pode ser considerada nos casos em que as medições são feitas em instrumentos de visualização digital, quando há variações de volume devido à diferença de temperatura, ou em medições realizadas com vidrarias que não apresentam certificado de calibração. Já a distribuição triangular em geral é aplicada em medições realizadas em instrumentos de indicação analógica. Quando houver dúvida sobre qual tipo de distribuição adotar, recomenda-se o uso da distribuição retangular (OLIVEIRA *et al.*, 2015).

A relação geral entre a incerteza-padrão combinada  $u_c(y)$  de um valor  $y$  e a incerteza dos parâmetros independentes  $x_1, x_2, \dots, x_n$ , da qual  $y$  depende, é

$$u_c(y) = \sqrt{\sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial y}{\partial x_i}\right)^2 (u_{x_i})^2} \quad \text{Eq. 1}$$

Em que  $y$  é uma função de vários parâmetros  $x_1, x_2, \dots, x_n$ ;  $u_c(y)$  denota a incerteza em  $y$  que surge da incerteza  $(u_{x_i})$  em  $x_1, x_2, \dots, x_n$  e  $\frac{\partial y}{\partial x_i}$  é o coeficiente de sensibilidade, a derivada parcial de  $y$  em relação a  $x_i$ . As derivadas parciais descrevem como o valor de  $y$  varia com as mudanças nos parâmetros  $x_1, x_2, \dots, x_n$  (EURACHEM; CITAC, 2012; JCGM, 2008).

Em muitos casos, em ensaios químicos, a expressão para combinar incertezas (Eq. 1) é reduzida a duas formas muito mais simples:

1) para modelos de medição envolvendo apenas soma ou subtração, por exemplo em  $y = x_1 + x_2 - x_3$ , a incerteza-padrão combinada  $u_c(y)$  é dada pela Eq. 2, uma vez que todas as derivadas parciais  $(\frac{\partial y}{\partial x_1}, \frac{\partial y}{\partial x_2}$  e  $\frac{\partial y}{\partial x_3})$  são iguais a +1 ou -1.

$$u_c(y) = \sqrt{u_{x_1}^2 + u_{x_2}^2 + u_{x_3}^2} \quad \text{Eq. 2}$$



2) para modelos de medição envolvendo apenas multiplicação ou divisão, por exemplo em  $y = \frac{x_1 x_2}{x_3}$ , a incerteza-padrão combinada  $u_c(y)$  é dada por:

$$u_c(y) = \sqrt{\left(\frac{\partial y}{\partial x_1}\right)^2 (u_{x_1})^2 + \left(\frac{\partial y}{\partial x_2}\right)^2 (u_{x_2})^2 + \left(\frac{\partial y}{\partial x_3}\right)^2 (u_{x_3})^2} \quad \text{Eq. 3}$$

Que pode ser simplificada a partir das seguintes derivadas parciais:

$$\frac{g x^J}{g \lambda} = \frac{x^3}{x^5} = \frac{x^J}{\lambda}$$

$$\frac{\partial y}{\partial x_2} = \frac{x_1}{x_3} = \frac{y}{x_2}$$

$$\frac{\partial y}{\partial x_3} = -\frac{x_1 x_2}{x_3^2} = -\frac{y}{x_3}$$

Assim, substituindo-as na Eq. 3, temos que:

$$u_c(y) = \sqrt{\left(\frac{y}{x_1}\right)^2 (u_{x_1})^2 + \left(\frac{y}{x_2}\right)^2 (u_{x_2})^2 + \left(\frac{y}{x_3}\right)^2 (u_{x_3})^2} \quad \text{Eq. 4}$$

Por fim, a incerteza-padrão combinada  $u_c(y)$ , para modelos de medição envolvendo apenas multiplicação ou divisão, é simplesmente dada por:

$$u_c(y) = y \sqrt{\left(\frac{u_{x_1}}{x_1}\right)^2 + \left(\frac{u_{x_2}}{x_2}\right)^2 + \left(\frac{u_{x_3}}{x_3}\right)^2} \quad \text{Eq. 5}$$

O estágio final resume-se em multiplicar a incerteza-padrão combinada, calculada pela Eq. 2 e/ou 5, pelo fator de abrangência ( $k$ ), escolhido para obter uma incerteza expandida ( $U = k \cdot u_c$ ). A escolha de  $k$  depende do número de graus de liberdade efetivo ( $v_{eff}$ ), sendo recomendado que  $k$  seja igual ao valor bicaudal de  $t$  de Student ao nível de confiança exigido (normalmente 95%). O  $v_{eff}$  pode ser avaliado usando-se a fórmula Welch-Satterthwaite, como ilustrado na Eq. 6 (EURACHEM; CITAC, 2012).

$$v_{eff} = \frac{u_c^4(y)}{\sum_{i=1}^n \frac{u_i^4(y)}{v_i}} \quad \text{Eq. 6}$$

Em que  $n$  é o número de fontes de entrada,  $v_i$  o grau de liberdade referente a cada fonte de entrada, e  $u_i$  corresponde à incerteza-padrão da fonte de entrada na unidade do mensurando. A incerteza expandida é necessária para fornecer um

intervalo para abranger uma grande fração da distribuição de valores que poderiam ser razoavelmente atribuídos ao mensurando

Um resultado de medição é então expresso por um único valor medido e sua incerteza de medição correspondente, juntamente com o valor de  $k$  usado e o nível da confiança associado. Sendo assim, esse parâmetro não implica dúvida sobre a validade de uma medição; pelo contrário, o conhecimento da incerteza implica maior confiança na validade de um resultado de medição (EURACHEM; CITAC, 2012; INMETRO, 2012b).

O presente capítulo tem como objetivo apresentar um estudo de caso simples sobre a estimativa da incerteza de medição aplicada à medição de grandezas químicas, sem a pretensão de aprofundar nos conceitos matemáticos e estatísticos. Para isso, será utilizado o ensaio de determinação de cloreto em água e efluentes líquidos. Dessa forma, serão demonstrados os princípios básicos do cálculo, bem como sua aplicação. Assim sendo, este capítulo torna-se um breve guia para essa estimativa.

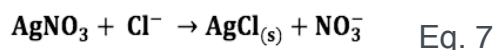
### 1.1 Medição da concentração do íon cloreto ( $\text{Cl}^-$ ) em água e efluentes

O cloreto ( $\text{Cl}^-$ ) é um dos principais ânions inorgânicos presentes na água e em efluentes líquidos. Sua distribuição na natureza geralmente está na forma de sais de sódio ( $\text{NaCl}$ ), potássio ( $\text{KCl}$ ) e cálcio ( $\text{CaCl}_2$ ). Os métodos convencionais de tratamento de água não removem esse ânion. Concentrações altas de  $\text{Cl}^-$  podem restringir o uso da água em razão do sabor que conferem e pelo efeito laxativo que podem provocar. O paladar salgado produzido pelas concentrações de  $\text{Cl}^-$  é variável e dependente da composição química da água. Algumas águas podem ter um sabor salgado detectável se o cátion for sódio. Por outro lado, o gosto salgado típico pode estar ausente em águas em que os cátions predominantes são cálcio e magnésio. A concentração de  $\text{Cl}^-$  é maior em águas residuais do que em água bruta, porque o cloreto de sódio ( $\text{NaCl}$ ), é um artigo comum da dieta e passa inalterado através do sistema digestivo. Ao longo da costa marítima, o  $\text{Cl}^-$  pode estar presente em altas concentrações devido ao vazamento de água salgada no sistema de esgotos. Também pode ser aumentado por processos industriais. Um alto teor de  $\text{Cl}^-$  pode prejudicar tubulações e estruturas metálicas, bem como plantas em crescimento (AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION; AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION; WATER ENVIRONMENT FEDERATION, 2012; BRASIL, 2013).

O  $\text{Cl}^-$  pode ser determinado pelo método titulométrico. Essa medição consiste na prática de titulações que são amplamente utilizadas em química analítica para determinar ácidos, bases, oxidantes, redutores, íons metálicos, proteínas e muitas outras espécies. O princípio de medição de  $\text{Cl}^-$  em água e efluente pelo método titulométrico (titulometria de precipitação), neste caso, é baseado nas reações que produzem os compostos iônicos de solubilidade limitada. Sem dúvida, o reagente precipitante (titulante) mais importante e o mais amplamente utilizado é o nitrato de

prata ( $AgNO_3$ ). Os métodos titulométricos com base no  $AgNO_3$  são às vezes chamados métodos argentométricos (SKOOG *et al.*, 2006).

Na argentometria, os  $Cl^-$  são precipitados sob a forma de cloreto de prata ( $AgCl$ ), de acordo com a Eq. 7. Em uma solução neutra ou ligeiramente alcalina, o cromato de potássio ( $K_2CrO_4$ ) pode indicar o ponto final da titulação. O sal  $AgCl$  é precipitado quantitativamente antes da formação do  $K_2CrO_4$  vermelho (Eq. 8) (APHA; AWWA; WEF, 2012).



Caso o pH seja alto, os íons  $Ag^+$  precipitam como  $AgOH$  e não como  $Ag_2CrO_4$ . Caso o pH seja baixo, os íons  $CrO_4^{2-}$  são convertidos a  $Cr_2O_7$ , impossibilitando o ponto de viragem (BRASIL, 2014).

## 2 | PARTE EXPERIMENTAL

### 2.1 Equipamentos e instrumentos

- becker de 250 mL;
- pipeta volumétrica de 100 mL;
- frasco Erlenmeyer de 250 mL;
- bureta de 50 mL.

### 2.2 Reagentes e soluções

- hidróxido de sódio ( $NaOH$ ) 1 mol L<sup>-1</sup>;
- ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) 1 mol L<sup>-1</sup>;
- solução-padrão de cloreto de sódio ( $NaCl$ ) 0,0141 mol L<sup>-1</sup>;
- solução indicadora de cromato de potássio ( $K_2CrO_4$ ) a 5% (m/v);
- solução-padrão de nitrato de prata ( $AgNO_3$ ) 0,0141 mol L<sup>-1</sup>.

### 2.3 Preparo de soluções

a) Solução-padrão de nitrato de prata 0,0141 mol L<sup>-1</sup>: pesar 2,3950 g de  $AgNO_3$  e dissolver em um pouco de água destilada. Transferir e completar para balão volumétrico de 1 L. Padronizar contra uma solução de cloreto de sódio 0,0141 mol L<sup>-1</sup> e manter a solução em frasco âmbar protegido da luz.

b) Solução-padrão de cloreto de sódio 0,0141 mol L<sup>-1</sup> (solução padrão primário): dissolver 824,1 mg de  $NaCl$  (seco a 140°C) em água livre de cloretos e diluir para 1 L.

## 2.4 Padronização do titulante

- usar 100 mL de NaCl 0,0141 mol L<sup>-1</sup> ou uma porção diluída a 100 mL;
- ajustar o pH entre 7 e 10 com NaOH ou H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1 mol L<sup>-1</sup>;
- adicionar 1 mL da solução de K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>;
- titular com a solução de nitrato de prata 0,0141 mol L<sup>-1</sup> até o aparecimento da cor amarelo avermelhado;
- anotar o volume de nitrato de prata gasto na titulação;
- calcular a concentração real do AgNO<sub>3</sub> 0,0141 mol L<sup>-1</sup> usando a seguinte equação:

$$[\text{AgNO}_3] = \frac{[\text{NaCl}] \cdot V_{\text{NaCl}}}{V_{\text{AgNO}_3}} \quad \text{Eq. 9}$$

Em que:

[AgNO<sub>3</sub>] = Concentração real da solução de AgNO<sub>3</sub> em mol L<sup>-1</sup>;

V<sub>AgNO<sub>3</sub></sub> = Volume em mL da solução de AgNO<sub>3</sub> gasto na padronização;

[NaCl] = Concentração da solução de NaCl em mol L<sup>-1</sup>;

V<sub>NaCl</sub> = Volume em mL da solução de NaCl utilizado na padronização;

## 2.5 Amostragem

Amostras representativas devem ser recolhidas em frascos de vidro ou plástico limpos e quimicamente resistentes. A porção mínima da amostra necessária é de 100 mL. Nenhum conservante especial é necessário se a amostra for armazenada. A análise deve ser realizada dentro de 28 dias (APHA; AWWA; WEF, 2012).

## 2.6 Titulação da amostra

- colocar 100 mL de amostra no Erlenmeyer;
- ajustar o pH entre 7 e 10, se necessário, com NaOH ou H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>;
- adicionar 1 mL da solução indicadora de K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>;
- titular com a solução-padrão de nitrato de prata 0,0141N até a viragem para amarelo avermelhado, que é o ponto final da titulação, conforme representado na Figura 1;
- fazer um branco da mesma maneira que a amostra;
- calcular a concentração de Cl<sup>-</sup> na amostra com base no princípio de medição.

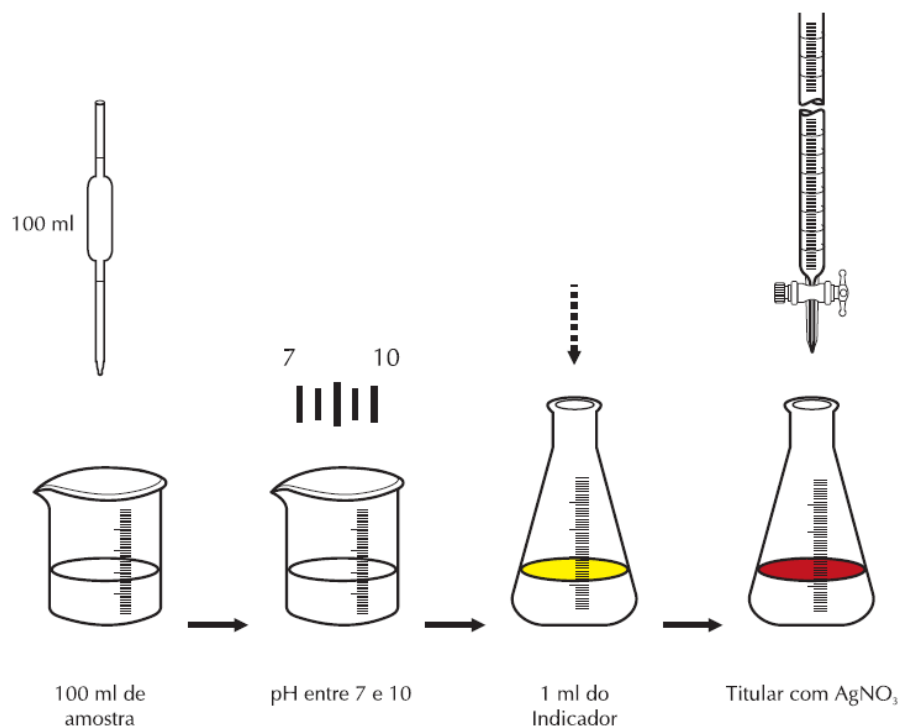


Figura 1. Fluxograma da medição da concentração de cloretos em água e efluentes líquidos utilizando o método titulométrico por argentometria

Fonte: BRASIL, 2013

### 3 | RESULTADO E DISCUSSÃO

#### 3.1 Especificação do mensurando

Uma apresentação clara do que está sendo medido (grandeza de saída) foi escrita, incluindo a unidade de medida e o tipo de amostra. Especificou-se o procedimento operacional padrão utilizado para a medição da grandeza de saída, incluindo sua referência. Detalhou-se o modelo de medição, a relação entre o mensurando (grandeza de saída) e as grandezas de entrada das quais o mensurando depende:

- Grandeza de saída: Concentração ( $\text{mL L}^{-1}$ ) de íons cloretos ( $\text{Cl}^-$ ) em amostras de águas e efluentes líquidos.
- Procedimento: POP 001 - Ensaio - Cloretos - Rev. 00.
- Referência: Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater 23ª edição - 4500-Cl<sup>-</sup>.B, argentometric method.
- Modelo de medição:

$$[\text{Cl}^-] = \frac{V_{\text{AgNO}_3} \cdot [\text{AgNO}_3] \cdot M_{\text{Cl}^-}}{V_{\text{amostra}}} \quad \text{Eq. 10}$$

Em que:

$[\text{Cl}^-]$  = Concentração de cloreto na amostra em  $\text{mg L}^{-1}$

$V_{\text{AgNO}_3}$  = Volume da solução de  $\text{AgNO}_3$  gasto na titulação

$[\text{AgNO}_3]$  = Concentração real da solução de  $\text{AgNO}_3$  em  $\text{mol L}^{-1}$

$MA_{\text{Cl}^-}$  = Massa atômica do elemento químico cloro em  $\text{g mol}^{-1}$

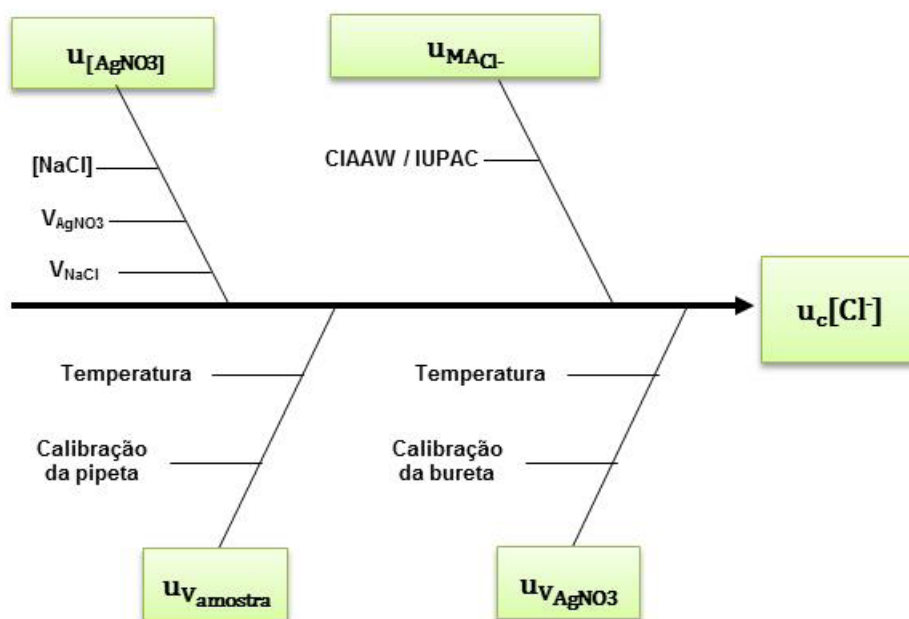
$V_{\text{amostra}}$  = Volume em mL da amostra utilizada na titulação

Vale a pena salientar que, sempre que possível, deve-se incluir no modelo de medição correções para efeitos sistemáticos conhecidos. Por exemplo, fator de diluição, fator de conversão entre unidades e fator de recuperação.

### 3.2 Identificação das fontes (componentes) de incerteza

Listaram-se as possíveis fontes de incerteza, incluindo as fontes que contribuem para a incerteza sobre as grandezas de entrada no modelo de medição especificado em 3.1. Com essa informação construiu-se um diagrama de causa e efeito (diagrama de Ishikawa), mostrando como as fontes de incerteza se relacionam entre si e indicando sua influência na incerteza do mensurando. Vale destacar que pode haver outros parâmetros que não aparecem explicitamente no modelo de medição, mas que afetam os resultados da medição e, portanto, devem ser considerados. Por exemplo, precisão do procedimento e temperatura.

a) Diagrama de causa e efeito:



b) Fontes de incerteza:

$u_{[\text{AgNO}_3]}$  = incerteza da concentração real da solução de  $\text{AgNO}_3$  ( $\text{mol L}^{-1}$ )

$u_{MA_{\text{Cl}^-}}$  = incerteza da massa atômica do cloro ( $\text{g mol}^{-1}$ )

$u_{V_{\text{amostra}}}$  = incerteza do volume da amostra utilizada na titulação (mL)

$u_{V_{AgNO_3}}$  = incerteza do volume da solução de  $AgNO_3$  gasto na titulação (mL)

$u_c[Cl^-]$  = incerteza combinada da concentração de na amostra ( $mg L^{-1}$ )

### 3.3 Quantificação das componentes de incerteza

A incerteza resultante de todas as fontes identificadas em 3.2 foi quantificada, utilizando a avaliação do Tipo A ou a avaliação do Tipo B. Para isso, devem-se levar em consideração informações associadas ao valor de um material de referência certificado, obtidas a partir de um certificado de calibração; além de informações obtidas a partir da classe de exatidão de um instrumento de medição verificado ou obtidas a partir de limites deduzidos da experiência pessoal e de outras medições não ligadas diretamente à do mensurando, bem como daquelas da validação/verificação do procedimento.

Todas as contribuições de incertezas foram expressas como incertezas padrão ( $u_i$ ), ou seja, como desvios-padrão, da seguinte forma:

a) incerteza da concentração real em  $mol L^{-1}$  da solução de  $AgNO_3$  ( $u_{[AgNO_3]}$ )

Com base na Eq. 9, tem-se como contribuição para  $u_{[AgNO_3]}$  as seguintes fontes: incerteza do volume em mL da solução de  $AgNO_3$  gasto na sua padronização ( $u_1$ ); incerteza da concentração da solução de NaCl em  $mol L^{-1}$  utilizada na padronização do titulante ( $u_2$ ); e incerteza do volume em mL da solução de NaCl utilizada na padronização ( $u_3$ ).

Para  $u_1$ , tem-se incerteza do volume devido à calibração da bureta (valor  $U$  de certificado) de 0,025 mL para  $k=2$ , e de 0,21 mL em função da diferença de temperatura entre o laboratório no qual a calibração do instrumento foi realizada e o laboratório no qual foi feito o ensaio (distribuição retangular). Considerou-se que a temperatura do laboratório pode variar entre os limites de  $\pm 10^\circ C$  ( $20 - 30^\circ C$ ). A incerteza desse efeito foi calculada a partir da estimativa da faixa de temperatura e do coeficiente de expansão de volume. A expansão de volume do líquido é consideravelmente maior do que a do frasco, então apenas o primeiro precisa ser considerado. O coeficiente de expansão de volume da água é  $2,1 \times 10^{-4} \text{ }^\circ C^{-1}$ , o que leva a uma variação de volume de  $100 mL \cdot 2,1 \cdot 10^{-4} \text{ }^\circ C^{-1} \cdot 10^\circ C = 0,21 mL$ . Sendo assim,

$$u_1 = \sqrt{\left(\frac{0,025}{2}\right)^2 + \left(\frac{0,21}{\sqrt{3}}\right)^2} = \sqrt{(0,0125)^2 + (0,1212)^2} = 0,12 mL$$

$$u = \frac{U}{k}$$

Nota-se que foi considerado , devido à informação ser de um certificado

de calibração; e denominador igual  $\sqrt{3}$  para transformar a variação de volume em incerteza-padrão, uma vez que foi considerada a distribuição de probabilidade triangular.

Pelo procedimento descrito em 2.3, tem-se para  $u_2$ , componentes de incerteza provenientes da calibração da balança, valor certificado de 0,0005 g para  $k = 2$ . Além das incertezas do volume do balão volumétrico de 1L, cujo valor certificado é de 0,01 L para  $k = 2$ , e da massa molecular do NaCl, que é de 0,0032 g mol<sup>-1</sup>, de acordo com os dados da Commission on Isotopic Abundances and Atomic Weights (CIAAW) da IUPAC (2017). Dessa forma:

$$u_2 = 0,0141 \sqrt{\left(\frac{0,00025}{0,8241}\right)^2 + \left(\frac{0,005}{1}\right)^2 + \left(\frac{0,0032}{58,4413}\right)^2} = 0,0001 \text{ mol L}^{-1}$$

Nota-se que foi utilizada a Eq. 5 para o cálculo de  $u_2$ .

Para o cálculo de  $u_3$  levou-se em consideração a incerteza do volume devido à calibração da pipeta volumétrica (valor de  $U$  certificado) de 0,020 mL para  $k = 2$ , e de 0,21 mL devido à diferença de temperatura. Assim:

$$u_3 = \sqrt{\left(\frac{0,020}{2}\right)^2 + \left(\frac{0,21}{\sqrt{3}}\right)^2} = \sqrt{(0,01)^2 + (0,1212)^2} = 0,12 \text{ mL}$$

Combinando essas três componentes de incerteza da concentração real em mol L<sup>-1</sup> da solução de AgNO<sub>3</sub>, podemos escrever que:

$$u_{[AgNO_3]} = 0,0141 \sqrt{\left(\frac{0,12}{100}\right)^2 + \left(\frac{0,0001}{0,0141}\right)^2 + \left(\frac{0,12}{100}\right)^2} = 0,0001 \text{ mol L}^{-1}$$

Esse cálculo levou em consideração o procedimento descrito em 2.4, a Eq. 5 e 9.

b) incerteza da massa atômica do cloro ( $u_{MA_{Cl^-}}$ )

As principais causas da incerteza de massas atômicas padrão são as variações naturais bem documentadas de abundâncias isotópicas, a limitada capacidade de determinar as abundâncias isotópicas e de especificar com precisão as massas atômicas dos isótopos. De acordo com os dados da IUPAC (CIAAW, 2017), a massa atômica padrão do cloro deve estar entre 35,446 e 35,457. Dessa forma:

$$u_{MA_{Cl^-}} = \frac{0,0055}{\sqrt{3}} = 0,003 \text{ g mol}^{-1}$$

Como os limites de foram dados sem um nível de confiança e há razões para considerar que valores extremos sejam prováveis, nesse caso é apropriado assumir uma distribuição retangular, com um desvio-padrão de  $a/\sqrt{3}$ .



c) incerteza do volume em mL da amostra utilizada na titulação ( $u_{V_{amostra}}$ )

Levou-se em consideração a incerteza do volume devido à calibração da pipeta volumétrica (valor de certificado) de 0,025 mL para  $n = 2$ , e de 0,21 mL devido à diferença de temperatura. Assim:

$$u_{V_{amostra}} = \sqrt{\left(\frac{0,025}{2}\right)^2 + \left(\frac{0,21}{\sqrt{3}}\right)^2} = \sqrt{(0,0125)^2 + (0,1212)^2} = 0,12 \text{ mL}$$

d) incerteza do volume em mL da solução de  $\text{AgNO}_3$  gasto na titulação ( $u_{V_{\text{AgNO}_3}}$ )

Nessa situação, tem-se incerteza do volume devido à calibração da bureta (valor de certificado) de 0,025 mL para  $n = 2$ , e de 0,084 mL devido à diferença de temperatura (Distribuição triangular -  $a/\sqrt{6}$ ). Dessa forma, temos:

$$u_{V_{\text{AgNO}_3}} = \sqrt{\left(\frac{0,025}{2}\right)^2 + \left(\frac{0,084}{\sqrt{6}}\right)^2} = \sqrt{(0,0125)^2 + (0,034)^2} = 0,04 \text{ mL}$$

### 3.4 Cálculo da incerteza combinada do mensurando

Calculou-se a incerteza-padrão combinada ( $u_c$ ), combinando a incerteza-padrão de cada componente ( $u$ ) quantificada conforme item 3.3, utilizando a lei de propagação de incerteza. Com base na equação 10, deve-se utilizar a regra para modelos que envolvam apenas uma multiplicação ou divisão, dada pela equação 5. Sendo assim:

$$u_c([\text{Cl}^-]) = [\text{Cl}^-] \sqrt{\left(\frac{u_{V_{\text{AgNO}_3}}}{V_{\text{AgNO}_3}}\right)^2 + \left(\frac{u_{[\text{AgNO}_3]}}{[\text{AgNO}_3]}\right)^2 + \left(\frac{u_{M_{\text{AgCl}^-}}}{M_{\text{AgCl}^-}}\right)^2 + \left(\frac{u_{V_{amostra}}}{V_{amostra}}\right)^2}$$

Nota-se que essa relação é coerente com a definição de incerteza-padrão combinada, encontrada com o número de referência 2.4 no Vocabulário Internacional de Metrologia (VIM) (INMETRO, 2012a).

Vale ressaltar que, às vezes, é conveniente quebrar o modelo matemático original para expressões que consistem unicamente em operações abrangidas pelas equações 2 e 5.

### 3.5 Cálculo da incerteza expandida do mensurando

Calculou-se a número de graus de liberdade efetivos da incerteza-padrão combinada do mensurando, utilizando a equação 6:

$$v_{eff} = \frac{u_c^4([\text{Cl}^-])}{\frac{u_{V_{\text{AgNO}_3}}^4}{v_{V_{\text{AgNO}_3}}} + \frac{u_{[\text{AgNO}_3]}^4}{v_{[\text{AgNO}_3]}} + \frac{u_{M_{\text{AgCl}^-}}^4}{v_{M_{\text{AgCl}^-}}} + \frac{u_{V_{amostra}}^4}{v_{V_{amostra}}}} \cong \infty$$

Nota-se que o número de graus de liberdade da incerteza-padrão de uma fonte (componente) de entrada estimada pela avaliação do Tipo B é considerado infinito.

Calculou-se a incerteza expandida ( $U$ ), para uma probabilidade de abrangência de 95,45%, utilizando a relação  $U = k \cdot u_c$  ([Cl<sup>-</sup>]).

Ressalta-se que o fator de abrangência só é calculado caso a incerteza dominante seja tipo A. Caso essa incerteza seja tipo B, considera-se o valor de  $k$  equivalente a 2, uma vez que se assume que o grau de liberdade do sistema é infinito.

Vale salientar que o valor de  $t$  calculado é igual ao valor de  $t$  de Student (bicaudal) associado ao número de graus de liberdade efetivos da incerteza-padrão combinada do mensurando e à probabilidade de abrangência de 95,45%.

Por fim, a incerteza expandida ( $U$ ) é expressa com, no máximo, dois algarismos significativos, sendo que o valor numérico do resultado da medição deve ser apresentado com o mesmo número de casas decimais do valor da incerteza expandida.

### 3.6 Balanço ou planilha de incerteza

Uma planilha de incerteza consiste na formulação e na apresentação de uma incerteza de medição e suas componentes, assim como de seu cálculo e combinação. É conveniente que, nessa planilha, sejam incluídos o modelo de medição, as estimativas e incertezas de medição associadas às grandezas consideradas no modelo de medição, as covariâncias, os tipos de funções de densidade de probabilidade utilizadas, os graus de liberdade, os tipos de avaliação da incerteza de medição e o fator de abrangência (INMETRO, 2012a). O quadro 1 mostra o balanço de incerteza para o ensaio de determinação de cloreto em água e efluentes líquidos.

Grandeza	Símbolo	Valor da grandeza	Unidade de medida	Distribuição de probabilidade	Graus de liberdade ( $u_i$ )	Tipos de avaliação	Incerteza-Padrão ( $u_i$ )	Contribuição para $u_c$ (%)
Concentração do AgNO <sub>3</sub>	[AgNO <sub>3</sub> ]	0,0141	mol L <sup>-1</sup>	Normal	INFINITO	B	0,0001	74,25
Massa atômica do Cl <sup>-</sup>	MA <sub>Cl<sup>-</sup></sub>	35,4515	g mol <sup>-1</sup>	Retangular	INFINITO	B	0,003	0,01
Volume da amostra	V <sub>amostra</sub>	100,00	mL	Retangular	INFINITO	B	0,12	2,13
Volume do AgNO <sub>3</sub>	V <sub>AgNO<sub>3</sub></sub>	10,00	mL	Triangular	INFINITO	B	0,04	23,62
Graus de liberdade efetivos, $u_{eff} =$			Infinito	Incerteza-padrão combinada, $u_c =$			0,41	mg L <sup>-1</sup>
Fator de Abrangência, $k =$			2,0	Incerteza expandida, $U =$			0,82	mg L <sup>-1</sup>

Quadro 1 – Planilha de incerteza de medição

Fonte: elaborado pelo autor

Vale ressaltar que nem todas as incertezas das grandezas de entrada

(componentes de incerteza) do resultado de uma medição apresentam contribuição significativa para a incerteza padrão combinada.

Observa-se que a maior contribuição para a incerteza da concentração de cloreto na amostra está associada à concentração do  $\text{AgNO}_3$ . Portanto, se pertinente, interversões podem ser realizadas nas etapas relacionadas a essa grandeza de entrada a fim de minimizar a incerteza dos resultados; por exemplo, melhorias de instrumentos.

## 4 | CONSIDERAÇÕES FINAIS

A base de qualquer medição (portanto, obviamente, também a avaliação da incerteza de medição) é a definição do mensurando; o procedimento de medição utilizado deve corresponder à definição do mensurando. Todas as fontes relevantes de incerteza devem ser cuidadosamente examinadas e aquelas que são importantes devem ser levadas em conta. Os efeitos aleatórios e sistemáticos são tratados da mesma maneira quando se estima a incerteza de medição – ambos são avaliados como incertezas-padrão, que depois são combinadas na incerteza-padrão combinada. A incerteza expandida relatada deve ser declarada como a incerteza-padrão de medição multiplicada pelo fator de abrangência, o qual corresponde a uma determinada probabilidade de abrangência para uma distribuição com graus de liberdade efetivos. No exemplo apresentado, o resultado da medição da concentração de cloreto em água foi de  $(50,0 \pm 0,8)$  mg/L, com um nível de confiança de 95,45% e  $k = 2,0$ .

Ressalta-se que existem outras abordagens e outros exemplos na área da metrologia química que não foram contemplados aqui. O modelo apresentado neste livro é norteador para a estimativa de incerteza de medição em ensaios físico-químicos, mas recomenda-se a consulta a outras referências que possam complementar a obtenção e a expressão dos resultados.

## REFERÊNCIAS

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION (APHA); AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION (AWWA); WATER ENVIRONMENT FEDERATION (WEF). **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 23. ed. Washington, DC: APHA/AWWA/WEF, 2012.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR ISO/IEC 17025**: requisitos gerais para a competência de laboratórios de ensaio e calibração. Rio de Janeiro: ABNT, 2017.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Secretaria de Defesa Agropecuária. **Manual de garantia da qualidade analítica**: Resíduos e Contaminantes em Alimentos. Brasília: MAPA/SDA, 2011. 227 p.

BRASIL. Ministério da Saúde. Fundação Nacional de Saúde. **Manual de controle da qualidade da água para técnicos que trabalham em ETAS**. 1. ed. Brasília: FUNASA, 2014. 112 p.

BRASIL. Ministério da Saúde. Fundação Nacional de Saúde. **Manual prático de análise de água**. 4. ed. Brasília: FUNASA, 2013. 150 p.

COMMISSION ON ISOTOPIIC ABUNDANCES AND ATOMIC WEIGHTS (CIAAW). International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC). **Atomic weights of the elements 2017**. Disponível em: <<http://ciaaw.org/atomic-weights.htm>>. Acesso em: 2 maio. 2019.

EUROPEAN FOOD SAFETY AUTHORITY SCIENTIFIC COMMITTEE et al. Guidance on Uncertainty Analysis in Scientific Assessments. **EFSA Journal**, European Union, v. 16, n. 1, 39 p., jan. 2018. DOI: <https://doi.org/10.2903/j.efsa.2018.5123>. Disponível em: <https://efsa.onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.2903/j.efsa.2018.5123>. Acesso em: 10 maio 2019.

EURACHEM; COOPERATION ON INTERNATIONAL TRACEABILITY IN ANALYTICAL CHEMISTRY. **Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement**. 3. ed. London: EURACHEM/CITAC, 2012.

INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, QUALIDADE E TECNOLOGIA. **Exemplos de estimativa de incerteza de medição em ensaios químicos**: DOQ-CGCRE-019, Revisão 04. Duque de Caxias, RJ: INMETRO, 2019.

INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, QUALIDADE E TECNOLOGIA. **Vocabulário Internacional de Metrologia**: Conceitos fundamentais e gerais e termos associados. Duque de Caxias: INMETRO, 2012a. Título original: International Vocabulary of Metrology: Basic and general concepts and associated terms.

INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, QUALIDADE E TECNOLOGIA. **Avaliação de dados de medição**: Guia para a expressão de incerteza de medição. Duque de Caxias: INMETRO, 2012b. Título original: Evaluation of measurement data — Guide to the expression of uncertainty in measurement.

JOINT COMMITTEE FOR GUIDES IN METROLOGY. **Evaluation of measurement data — Guide to the expression of uncertainty in measurement**. [s. l.]: JCGM, 2008.

NATIONAL INSTITUTE OF STANDARDS AND TECHNOLOGY. **Guidelines for Evaluating and Expressing the Uncertainty of NIST Measurement Results**. Gaithersburg: NIST, 1994.

OLIVEIRA, C. C. de *et al.* **Incerteza de medição em ensaios físico-químicos**: uma abordagem prática. 1. ed. São Paulo: Secretaria de Estado da Saúde de São Paulo, 2015.

SKOOG, Douglas A. *et al.* **Fundamentos de Química Analítica**. São Paulo: Thomson Learning, 2006.

## O USO DE REDES SOCIAIS E TECNOLOGIA MÓVEL COMO FERRAMENTA DE AUXÍLIO POR PROFESSORES DA EDUCAÇÃO A DISTÂNCIA (EAD)

### **Eziel Cardoso da Silva**

Universidade Federal do Piauí UFPI  
Teresina –Piauí

### **Antonio Zilverlan Geermano Matos**

Secretaria Estadual de Educação e cultura do Piauí (SEDUC-PI)  
Castelo do Piauí – Piauí

### **Marco Aurélio da Silva Coutinho**

Secretaria Estadual de Educação e cultura do Piauí (SEDUC-PI)  
Floriano – Piauí

### **Antônio Araújo Rodrigues**

Secretaria Estadual de Educação e cultura do Piauí (SEDUC-PI)  
Teresina-Piauí

### **Francisco Dhiêgo Silveira Figueirêdo**

Secretaria Estadual de Educação e cultura do Piauí (SEDUC-PI)  
Teresina-Piauí

### **Davi da Silva**

Universidade Federal do Piauí UFPI  
Teresina-Piauí

### **Dihêgo Henrique Lima Damacena**

Secretaria Estadual de Educação e cultura do Piauí (SEDUC-PI)  
Teresina-Piauí

### **Francisco Maycon Soares**

Secretaria Estadual de Educação e cultura do Piauí (SEDUC-PI)  
Teresina-Piauí

### **Juciane Maria de Sousa dos Santos**

Escola Batista El-Shalon  
Teresina-Piauí

### **Jose Adriano Cavalcante Alencar**

Secretaria Estadual de Educação e cultura do Piauí (SEDUC-PI)  
Floriano – Piauí

### **Enivaldo Pereira dos Santos**

Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Piauí-IFPI  
Floriano-Piauí

### **Julianna de Sousa Santos**

Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Piauí-IFPI  
Floriano-Piauí

**RESUMO:** O uso das redes sociais e da tecnologia móvel na atualidade tem-se apresentado como um bom recurso no processo de ensino-aprendizagem, em especial na EaD, despertando assim a atenção e gerando momentos de reflexões por professores, principalmente sobre dois aspectos - o uso da tecnologia e a familiaridade com propostas de trabalho colaborativo para a melhoria do processo de ensino-aprendizagem. Conhecer o potencial das redes sociais e suas possibilidades pedagógicas é um dos caminhos que pode contribuir para que os educadores utilizem melhor esses recursos em suas práticas docentes. Tendo em vista a crescente utilização

das redes sociais e da tecnologia móvel inseridas na modalidade EaD, a pesquisa objetivou saber como esses novos recursos estão sendo utilizados pelos professores do Ensino à distância. A investigação se deu através de um questionário contendo dez perguntas de múltipla escolha, aplicado a 20 professores que atuam na EaD, no polo da cidade de Castelo do Piauí - PI, nas áreas de Química, Matemática, pedagogia, Sistema de Informação e Administração. A partir dos dados analisados foi possível verificar que 90% dos entrevistados usam frequentemente as redes sociais através de dispositivos móveis como ferramenta de auxílio em suas práticas pedagógicas. Observou-se ainda que 85% dos professores julgam que as redes sociais foram úteis em alguns casos para a resolução de problemas ou exercícios e apenas 3% mostraram-se insatisfeitos ou indiferentes com a utilização desta tecnologia. Esses resultados mostram que o uso de redes sociais podem ser útil quando aplicado como método de ensino.

**PALAVRAS-CHAVE:** Redes Sociais, EAD e Ensino-Aprendizagem

**ABSTRACT:** The use of social networks and mobile technology in the present time has been presented as a good resource in the process of teaching learning, especially in the EaD, thus arousing attention and generating moments of reflection by teachers, mainly on two aspects - the use of technology and familiarity with proposals for collaborative work to improve the teaching-learning process. Knowing the potential of social networks and their pedagogical possibilities is one of the ways in which educators can better use these resources in their teaching practices. Considering the increasing use of social networks and mobile technology inserted in the EAD, the research aimed to know how these new resources are being used by teachers of distance learning. The research was carried out through a questionnaire containing ten multiple choice questions, applied to 20 teachers who work in the EaD, at the city center of Castelo do Piauí - PI, in the areas of Chemistry, Mathematics, Pedagogy, Information System and Administration. Based on the data analyzed, it was possible to verify that 90% of the interviewees frequently use social networks through mobile devices as a tool to aid their pedagogical practices. It was also observed that 85% of teachers consider that social networks were useful in some cases to solve problems or exercises and only 3% are dissatisfied or indifferent with the use of this technology. These results show that the use of social networks can be useful when applied as teaching method.

**KEYWORDS:** Social Networks, Ead and Teaching-Learning

## 1 | INTRODUÇÃO

Com a inovação da tecnologia móvel e do uso das redes sociais, as possibilidades de atualização da prática docente têm se alargado e novas formas de ensino e de aprendizagem têm sido propostas. Nesse sentido, cursos de formação continuada para docentes têm se mostrado necessários para promover uma reflexão sobre o potencial pedagógico de tais recursos como apoio à aprendizagem. São também

espaços de atualização quanto ao uso das Tecnologias da Informação e comunicação Móveis e Sem fio (TIMS) no cenário formativo da nova geração (Saccol et al., 2011).

Embora as redes sociais existam desde o início da humanidade nos relacionamentos sociais estabelecidos entre duas ou mais pessoas, o termo 'rede social' ganhou novo significado com o advento da tecnologia e, em especial nos dias atuais, com a tecnologia móvel. Segundo Mattar (2013), as redes sociais na internet se caracterizam pelas conexões entre pessoas em ambientes virtuais usando a tecnologia da Web 2.0.

A sociedade tornou-se ainda mais dinâmica com a tecnologia atual e esta se faz bastante presente na vida de bilhões de pessoas em todo o mundo. Com todas as mudanças que ocorreram no mundo nos últimos 100 anos, e que continuam a ocorrer diariamente, as modalidades e estratégias de ensino tendem a mudar e a acompanhar as transformações tecnológicas. Assim, uma vez que as pessoas têm mais acesso à tecnologia e a novos meios de comunicação e troca de conhecimento, os modelos educacionais tentem a transformar-se e aproximar-se da realidade das pessoas. Esses novos instrumentos vem ampliando a interatividade e a flexibilidade de tempo no processo educacional, por isso é possível fazer uso das redes sociais para contribuir no processo de ensino-aprendizagem (Silva & Cogo, 2007).

O novo paradigma da aprendizagem subjaz ao conceito de mobilidade (mobile) (Saccol et al., 2011). O Portanto, retrata uma realidade que já é presente em nossos dias, "cuja característica fundamental é a mobilidade dos aprendizes, que podem estar distantes uns dos outros e também de espaços formais de educação" (SACCOL et al., 2011). Desta forma, há inúmeras possibilidades de aprendizagem, tanto para alunos como para professores, no uso dos recursos disponíveis online, que podem ser acessados via celular e tablet, como auxílios à aprendizagem e da construção do conhecimento.

Por tudo, é muito importante que os professores estejam familiarizados com o uso das Redes Sociais e atentos a possíveis contratempos que podem surgir no desenvolvimento destas com a Educação. Assim, ainda que haja alguns obstáculos para a sua utilização na Ead, estes, não anulam os benefícios e contribuições, que estas podem trazer, ao processo ensino e aprendizagem.

O objetivo da pesquisa é descrever como e o quanto os professores de Química da Ead-UFPI tem utilizado as redes sociais e tecnologia móvel como ferramenta de auxílio em suas práticas docentes e analisar sua importância para a educação à distância.

## 2 | METODOLOGIA

O desenvolvimento dessa pesquisa, de abordagem quantitativa, se deu através da aplicação de um questionário (Apêndice A) contendo dez perguntas, oito delas com repostas escalonadas, uma de múltipla escolha e uma pergunta fechada. O questionário

foi aplicado a 20 professores que atuam na EaD, no polo da cidade de Castelo do Piauí - PI, nas áreas de Química, Matemática, pedagogia, Sistema de Informação e Administração. Na abordagem, os professores expressaram suas opiniões e vivências sobre a utilização de redes sociais e tecnologia móvel como ferramenta de auxílio no processo de ensino-aprendizagem na modalidade à distância.

### 3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados abaixo relacionados foram obtidos a partir de análise quantitativa do questionário aplicado aos professores que atuam no ensino à distância.

Primeiramente foram verificadas as características sobre cursos, faixa etária e sexo dos professores. A distribuição dos professores que atuam na EaD por cursos está representada pelo gráfico da Figura 1.



Figura 1. Cursos que os professores atuam na EaD.

Fonte: próprio autor.

Na Figura 2 estão os dados referentes a faixa etária e ao sexo dos docentes. O gráfico (Figura 2) mostra que do total de professores, 80% são do sexo masculino, enquanto que apenas 20% estão representados por mulheres. Em relação à faixa etária, prevalece o intervalo de 30 a 40 anos de idade, com percentual de 70%.

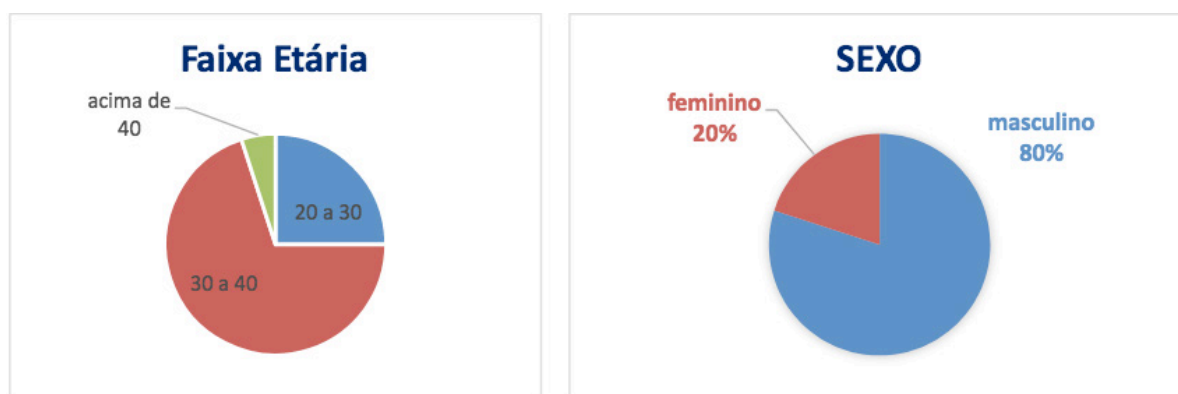


Figura 2. Gráfico sobre faixa etária e sexo dos professores.



Perguntou-se aos professores: “você utiliza redes sociais como ferramenta didática em dispositivo móvel?” De acordo com as respostas obtidas foi constatado que 60% dos professores utilizam continuamente as redes sociais através de dispositivos móveis, 20% utilizam de forma frequente e apenas 20% não usam ou raramente utilizam essa tecnologia para auxiliá-los em suas atividades acadêmicas conforme ilustrado no gráfico da Figura 3.

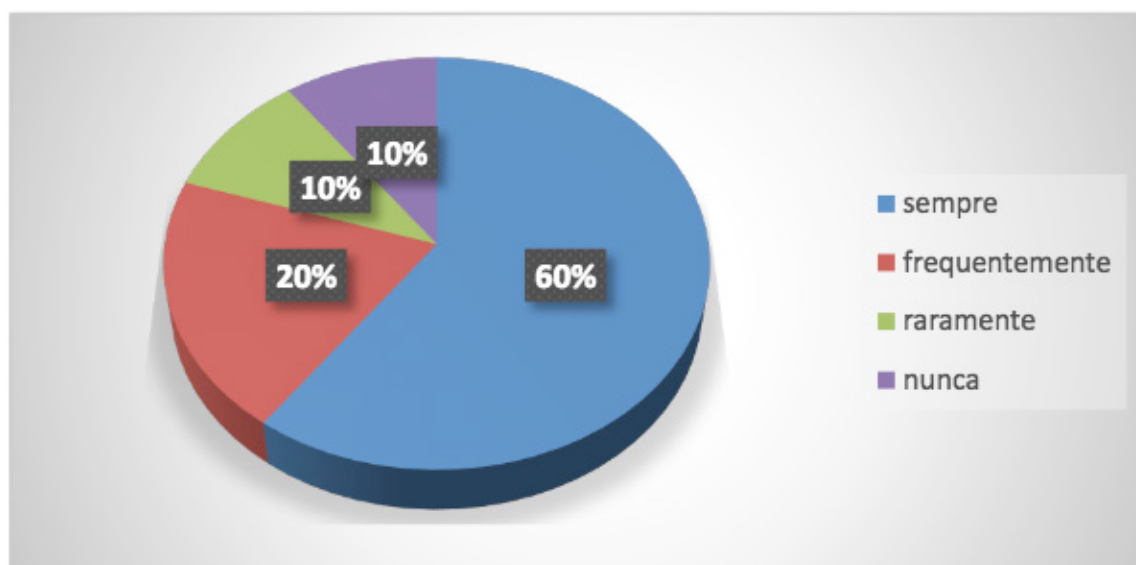


Figura 3. Professores de EaD que utilizam redes sociais em dispositivos móveis como ferramenta de auxílio.

Fonte: próprio autor.

Saboia, Vargas e Viva (2013) concordam que o uso dos dispositivos móveis, como celular, smartphone, tablet, notebook, entre outros, estão completamente inseridos na construção de atividades e dinâmicas para utilização junto à educação a distância (EAD). Visto que as gerações mais novas demonstram alta familiaridade com uso de tais tecnologias, faz-se necessário a adaptação dos docentes a esses recursos.

Em relação ao questionamento sobre se em algum momento, as redes sociais já foram úteis para auxiliar e orientar os alunos na resolução de problemas ou exercícios, a grande maioria dos professores, 85%, afirmou utilizar as redes sociais para auxiliar seus alunos com relação à resolução de problemas e exercícios, o que revela a importância de se utilizar redes sociais como auxílio para a EaD. O gráfico na figura 4 expressa os dados percentuais.



Figura 4. Uso das redes sociais por professores da EaD como ferramenta de auxílio e orientação aos alunos durante a resolução de problemas ou exercícios.

Fonte: próprio autor.

De acordo com Brito, Patrício e Santos (2014) as redes sociais, em especial o Facebook, YouTube, Twitter, Yahoo! Respostas e Ask.fm, podem ser de grande valia para auxiliar o professor tendo em vista que hoje cada vez mais pessoas estão em contato com essas redes.

Quando questionados sobre “Qual o grau de satisfação em relação à utilização das redes sociais como ferramenta útil no processo de ensino-aprendizagem?”, verificou-se, de acordo com a **Figura 5**, que quase todos os professores participantes da pesquisa estão satisfeitos ou muito satisfeitos ao utilizar as redes sociais em suas práticas pedagógicas no ensino à distância, correspondendo a um grau de satisfação de 95%, e que uma pequena minoria, 5%, se mostrara insatisfeita ou indiferente a estas ferramentas.

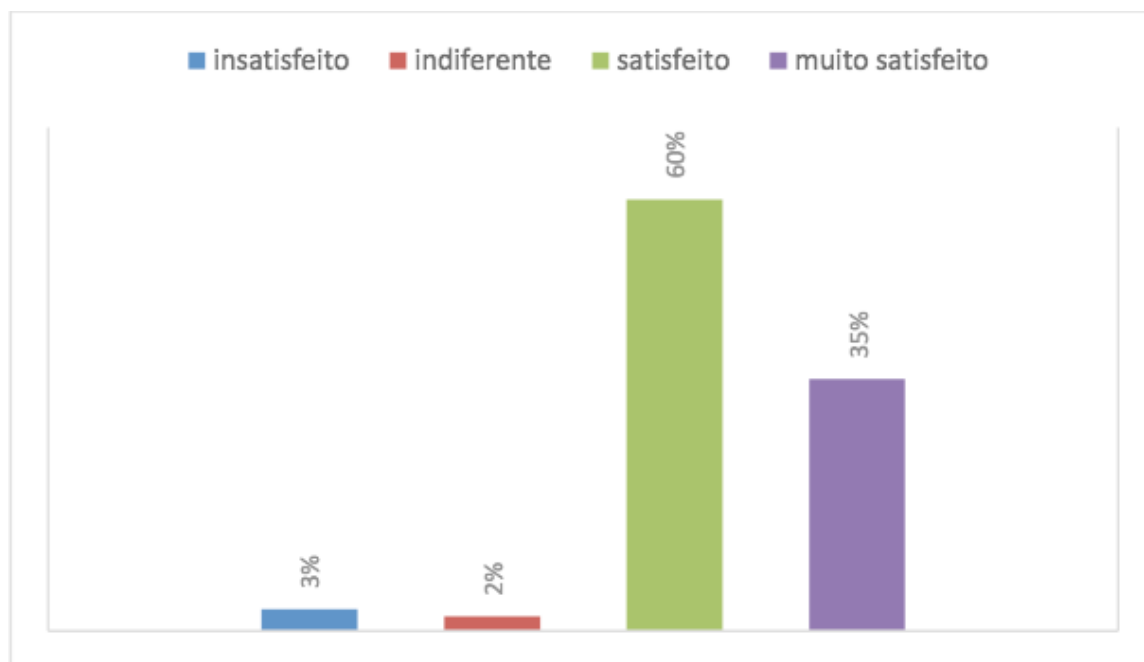


Figura 5. Satisfação dos professores em relação à utilização das redes sociais como ferramenta útil no processo de ensino-aprendizagem.

Fonte: próprio autor.

Pesquisas recentes, conforme Leme e Nazário (2014), relatam que há um interesse cada vez maior dos docentes quanto ao uso de recursos tecnológicos e redes sociais, embora em alguns casos ainda haja certa insegurança ou desconhecimento de uso da tecnologia móvel na educação.

#### 4 | CONCLUSÃO

Conforme exposto nos resultados obtidos, o uso das redes sociais corrobora de forma satisfatória para um melhor rendimento dos alunos, pois faz com que cada ação realizada tenha uma proximidade maior com o público alvo, uma vez que as mídias atreladas às redes sociais se traduzem em ambientes comuns do dia a dia de muitos alunos e professores, facilitando dessa forma o vínculo discente e docente, podendo ser, portanto, utilizada como ferramenta de auxílio na comunicação e aprimoramento do processo de ensino-aprendizagem.

#### REFERÊNCIAS

BRITO, R. R. ; PATRÍCIO SILVA, A. ; SANTOS, J. S. **O uso das redes sociais no ensino à distância**. In: VI Fórum Internacional de Pedagogia, 2014, Santa Maria - RS. O uso das redes sociais no ensino à distância, 2014. v. 1. Disponível em: [http://editorarealize.com.br/revistas/fiped/trabalhos/Modalidade\\_2datahora\\_15\\_06\\_2014\\_22\\_50\\_46\\_idinscrito\\_98\\_d9e4bea98b0e3495f375334535b29997.pdf](http://editorarealize.com.br/revistas/fiped/trabalhos/Modalidade_2datahora_15_06_2014_22_50_46_idinscrito_98_d9e4bea98b0e3495f375334535b29997.pdf). Acesso em: 25 de Setembro de 2016.

LEME, H.; NAZARIO, K. **O uso de redes sociais e tecnologia móvel na EAD na perspectiva do**

**professor.** Nível Meso Desenvolvimento Profissional e Apoio ao Corpo Docente. São Carlos – SP. 2014. Disponível em: <http://www.abed.org.br/hotsite/20-ciaed/pt/anais/pdf/101.pdf>. Acesso em: 25 de Setembro de 2016.

**MATTAR, J.** Web 2.0 e redes sociais na educação. São Paulo: Artesanato Educacional, 2013.

SABOIA, J.; VARGAS, P.; VIVA, M. **O uso dos dispositivos móveis no processo de ensino e aprendizagem no meio virtual.** Revista Cesuca Virtual: conhecimento sem fronteiras. v.1, n.1, jul/2013. Disponível em: <http://ojs.cesuca.edu.br/index.php/cesucavirtual/article/viewFile/424/209>. Acesso em: 25 de Setembro de 2016.

SACCOL, A., SCHLEMMER, E., BARBOSA, J. **M-learning e u-learning: novas perspectivas das aprendizagens móvel e ubíqua.** São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2011.

SILVA, A. P. S. S.; COGO, A. L. P. **Aprendizagem de punção venosa com objeto educacional digital no curso de graduação em enfermagem.** Revista Gaúcha de Enfermagem. Porto Alegre/RS, v. 28, n. 2, p.185-192, 2007.

## APÊNDICE

**PESQUISA: O Uso de Redes Sociais e Tecnologia Móvel como Ferramenta de Auxílio por Professores da EaD.**

### QUESTIONÁRIO

**Curso que atua na EaD:** \_\_\_\_\_

**Faixa etária:** ( ) 20 a 30 anos ( ) 30 a 40 anos ( ) acima de 40 anos

**Sexo:** ( ) Masculino ( ) Feminino

**Formação acadêmica:** \_\_\_\_\_

**Escolaridade:** ( ) graduação ( ) especialização ( ) mestrado ( ) doutorado

### PERGUNTAS

**1. Você utiliza redes sociais como ferramenta didática em dispositivo móvel?**

- ( ) Sempre
- ( ) Frequentemente
- ( ) Raramente
- ( ) Nunca

**2. Qual (is) rede(s) social(is) você utiliza com mais frequência?**

- ( ) WhatsApp
- ( ) Facebook
- ( ) Twitter
- ( ) Blogger
- ( ) LinkedIn
- ( ) You Tube

**3. Quantas horas por dia você fica, aproximadamente, conectado a alguma rede social?**

- ( ) menos de 1 hora
- ( ) 1 a 2 horas
- ( ) 2 a 5 horas
- ( ) 5 a 8 horas
- ( ) mais de 8 horas

**4. Em sua opinião as redes sociais contribuem, em algum momento, para o processo ensino-aprendizagem?**

- ( ) Sempre
- ( ) Frequentemente
- ( ) Raramente
- ( ) Nunca

**5. Em algum momento, você disponibiliza tira dúvidas online, com os alunos?**

- ( ) Sempre
- ( ) Frequentemente
- ( ) Raramente
- ( ) Nunca

**6. Você costuma se comunicar com outros professores através das redes sociais?**

- ( ) Sempre
- ( ) Frequentemente
- ( ) Raramente
- ( ) Nunca

**7. Seus alunos usam ou já usaram as redes sociais para estudos?**

- ( ) Sempre
- ( ) Frequentemente
- ( ) Raramente
- ( ) Nunca

**8. Você participa de grupo de estudos em redes sociais?**

- ( ) Sempre
- ( ) Frequentemente
- ( ) Raramente
- ( ) Nunca

**9. Para você, em algum momento, as redes sociais já foram úteis para auxiliar e orientar seus alunos na resolução de problemas ou exercícios?**

- ( ) Sim
- ( ) Não

**10. Qual o seu grau de satisfação em relação à utilização das redes sociais como ferramenta útil no processo de ensino-aprendizagem?**

- ( ) Insatisfeito
- ( ) Indiferente
- ( ) Satisfeito
- ( ) Muito satisfeito

## **SOBRE A ORGANIZADORA**

**Carmen Lúcia Voigt:** Doutora em Química na área de Química Analítica e Mestre em Ciência e Tecnologia de Alimentos pela Universidade Estadual de Ponta Grossa. Especialista em Química para a Educação Básica pela Universidade Estadual de Londrina. Graduada em Licenciatura em Química pela Universidade Estadual de Ponta Grossa. Experiência há mais de 10 anos na área de Educação com ênfase em avaliação de matérias-primas, técnicas analíticas, ensino de ciências e química e gestão ambiental. Das diferentes atividades desenvolvidas destaca-se uma atuação por resultado, como: supervisora de laboratórios na indústria de alimentos; professora de ensino médio; professora de ensino superior atuando em várias graduações; professora de pós-graduação *lato sensu*; palestrante; pesquisadora; avaliadora de artigos e projetos; revisora de revistas científicas; membro de bancas examinadoras de trabalhos de conclusão de cursos de graduação. Autora de artigos científicos. Atuou em laboratório multiusuário com utilização de técnicas avançadas de caracterização e identificação de amostras para pesquisa e pós-graduação em instituição estadual.

Agência Brasileira do ISBN  
ISBN 978-85-7247-422-1

