



**Cleberton Correia Santos
(Organizador)**

**Estudos Interdisciplinares
nas Ciências e da Terra
e Engenharias 2**

**Atena**
Editora
Ano 2019

Cleberton Correia Santos
(Organizador)

Estudos Interdisciplinares nas Ciências Exatas e da Terra e Engenharias 2

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^a Dr^a Antonella Carvalho de Oliveira
Diagramação: Natália Sandrini
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^a Dr^a 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^a Dr^a Ivone Goulart Lopes – Istituto Internazionele delle Figlie de Maria Ausiliatrice
Prof. Dr. Julio Candido de Meirelles Junior – Universidade Federal Fluminense
Prof^a Dr^a Lina Maria Gonçalves – Universidade Federal do Tocantins
Prof^a Dr^a Natiéli Piovesan – Instituto Federal do Rio Grande do Norte
Prof^a Dr^a Paola Andressa Scortegagna – Universidade Estadual de Ponta Grossa
Prof. Dr. Urandi João Rodrigues Junior – Universidade Federal do Oeste do Pará
Prof^a Dr^a 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^a Dr^a 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^a Dr^a 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.^a Dr.^a 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

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP) (eDOC BRASIL, Belo Horizonte/MG)	
E82	<p>Estudos interdisciplinares nas ciências exatas e da terra e engenharias 2 [recurso eletrônico / Organizador Cleberton Correia Santos. – Ponta Grossa, PR: Atena Editora, 2019. – (Estudos Interdisciplinares nas Ciências Exatas e da Terra e Engenharias; v. 2)</p> <p>Formato: PDF Requisitos de sistema: Adobe Acrobat Reader Modo de acesso: World Wide Web Inclui bibliografia ISBN 978-85-7247-641-6 DOI 10.22533/at.ed.416192309</p> <p>1. Ciências exatas e da Terra. 2. Engenharias. 3. Tecnologia. I. Santos, Cleberton Correia. II. Série.</p> <p style="text-align: right;">CDD 016.5</p>
Elaborado por Maurício Amormino Júnior – CRB6/2422	

Atena Editora
Ponta Grossa – Paraná - Brasil
www.atenaeditora.com.br
contato@atenaeditora.com.br

APRESENTAÇÃO

O livro “**Estudos Interdisciplinares nas Ciências Exatas e da Terra e Engenharias**” de publicação da Atena Editora apresenta em seu 2º volume 35 capítulos relacionados temáticas de área multidisciplinar associadas à Educação, Agronomia, Arquitetura, Matemática, Geografia, Ciências, Física, Química, Sistemas de Informação e Engenharias.

No âmbito geral, diversas áreas de atuação no mercado necessitam ser elucidadas e articuladas de modo a ampliar sua aplicabilidade aos setores econômicos e sociais por meio de inovações tecnológicas. Neste volume encontram-se estudos com temáticas variadas, dentre elas: estratégias regionais de inovação, aprendizagem significativa, caracterização fitoquímica de plantas medicinais, gestão de riscos, acessibilidade, análises sensoriais e termodinâmicas, redes neurais e computacionais, entre outras, visando agregar informações e conhecimentos para a sociedade.

Os agradecimentos do Organizador e da Atena Editora aos estimados autores que empenharam-se em desenvolver os trabalhos de qualidade e consistência, visando potencializar o progresso da ciência, tecnologia e informação a fim de estabelecer estratégias e técnicas para as dificuldades dos diversos cenários mundiais.

Espera-se com esse livro incentivar alunos de redes do ensino básico, graduação e pós-graduação, bem como outros pesquisadores de instituições de ensino, pesquisa e extensão ao desenvolvimento estudos de casos e inovações científicas, contribuindo na aprendizagem significativa e desenvolvimento socioeconômico rumo à sustentabilidade e avanços tecnológicos.

Cleberton Correia Santos

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1	1
A MATEMÁTICA PRATICADA EM ESCOLAS PAROQUIAIS LUTERANAS DO RS E REVELADA EM CADERNOS ESCOLARES DA PRIMEIRA METADE DO SÉCULO XX	
Malcus Cassiano Kuhn	
DOI 10.22533/at.ed.64819103091	
CAPÍTULO 2	15
A QUALIDADE DO AR NAS ESCOLAS DA REDE PÚBLICA DE ENSINO FUNDAMENTAL: IMPORTÂNCIA E EXEMPLOS PARA A CIDADE DO RIO DE JANEIRO	
Maria Eduarda Palheiros Vanzan	
Raquel Mac-Cormick Franco	
Luiz Francisco Pires Guimarães Maia	
DOI 10.22533/at.ed.64819103092	
CAPÍTULO 3	24
NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE COBRE (II): AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS, MORFOLÓGICAS E TÉRMICAS PARA APLICAÇÃO EM CATÁLISE	
Maria Iaponeide Fernandes Macêdo	
Pedro Luiz Ferreira de Sousa	
Karine Loíse Corrêa Conceição	
Neyda de la Caridad Om Tapanes	
Roberta Gaidzinski	
DOI 10.22533/at.ed.64819103093	
CAPÍTULO 4	35
A ROBOTICA EDUCACIONAL LIVRE COMO METODOLOGIA ATIVA PARA A PROMOÇÃO DA APRENDIZAGEM SIGNIFICATIVA EM CIÊNCIAS E TECNOLOGIAS	
Elcio Schuhmacher	
Vera R. N. Schuhmacher	
DOI 10.22533/at.ed.64819103094	
CAPÍTULO 5	49
ANÁLISE DA PERFORMANCE DE METODOLOGIAS NUMÉRICAS DE SOLUÇÃO DA EQUAÇÃO DE TRANSPORTE DE NÉUTRONS EM GEOMETRIA UNIDIMENSIONAL SLAB NA FORMULAÇÃO DE ORDENADAS DISCRETAS	
Rafael Barbosa Libotte	
Hermes Alves Filho	
DOI 10.22533/at.ed.64819103095	
CAPÍTULO 6	59
CARACTERÍSTICAS FÍSICAS E SOLUBILIDADE DE ELEMENTOS A PARTIR DE RESÍDUOS DE DIFERENTES TIPOS DE ROCHAS ORNAMENTAIS	
Eduardo Baudson Duarte	
Amanda Péres da Silva Nascimento	
Mirna Aparecida Neves	
Diego Lang Burak	
DOI 10.22533/at.ed.64819103096	

CAPÍTULO 7	68
ANÁLISE DE IMAGENS EM ESCALAS UTILIZANDO A TRANSFORMADA WAVELET	
Francisco Edcarlos Alves Leite Marcos Vinícius Cândido Henriques	
DOI 10.22533/at.ed.64819103097	
CAPÍTULO 8	78
ESTUDO DE IMPACTOS AMBIENTAIS COM ÊNFASE EM MEIO FÍSICO NA IMPLANTAÇÃO DE UMA BARRAGEM EM ATERRO PARA ABASTECIMENTO DE ÁGUA NO MUNICÍPIO DE VIÇOSA/MG	
Gian Fonseca dos Santos Anderson Nascimento Milagres Yann Freire Marques Costa Danilo Segall César Klinger Senra Rezende Adonai Gomes Fineza	
DOI 10.22533/at.ed.64819103098	
CAPÍTULO 9	86
APLICAÇÃO DA JUNÇÃO DA PLATAFORMA LIVRE SCILAB E ARDUINO PARA CONTROLE DE pH	
Annanda Alkmim Alves Luiz Fernando Gonçalves Pereira Letícia Lopes Alves Saulo Fernando dos Santos Vidal Daniel Rodrigues Magalhães	
DOI 10.22533/at.ed.64819103099	
CAPÍTULO 10	94
APROVEITAMENTO DE RESÍDUOS DA CERVEJA PARA A ADSORÇÃO DO CORANTE ÍNDIGO CARMIM EM EFLUENTE AQUOSO	
Ana Paula Fonseca Maia de Urzedo Taynara Mara Vieira Rodinei Augusti Kelly Beatriz Vieira Torres Dozinel Ana Cláudia Bernardes Silva Cristiane Medina Finzi Quintão	
DOI 10.22533/at.ed.648191030910	
CAPÍTULO 11	105
REAÇÕES DE BIOTRANSFORMAÇÃO PROMOVIDAS PELO FUNGO ENDOFÍTICO <i>Aspergillus Flavus</i>	
Lourivaldo Silva Santos Marivaldo José Costa Corrêa Williams da Siva Ribeiro Manoel Leão Lopes Junior Raílda Neyva Moreira Araújo Cabral Fabiane da Trindade Pinto Giselle Maria Skelding Pinheiro Guilhon Haroldo da Silva Ripardo Filho Carlos Vinicius Machado Miranda Jéssica de Souza Viana	
DOI 10.22533/at.ed.648191030911	

CAPÍTULO 12 116

AUTOMETÁTESE DO DL-KAVAIN, RELAÇÃO ENTRE ATIVIDADE CATALÍTICA E IMPEDIMENTO ESTÉRICO DO SUBSTRATO

Thais Teixeira da Silva
Vanessa Borges Vieira
Aline Aparecida Carvalho França
Talita Teixeira da Silva
Mayrla Letícia Alves de Oliveira
Roberta Yonara Nascimento Reis
Maria de Sousa Santos Bezerra
Fabiana Matos de Oliveira
José Milton Elias de Matos
Benedito dos Santos Lima Neto
José Luiz Silva Sá
Francielle Aline Martins

DOI 10.22533/at.ed.648191030912

CAPÍTULO 13 128

BIOPROSPECÇÃO DE ENZIMAS PRODUZIDAS POR FUNGOS DECOMPOSITORES ISOLADOS DE DETRITOS VEGETAIS DE RIACHOS DA REGIÃO DE FOZ DO IGUAÇU-PR

Caroline da Costa Silva Gonçalves
Maria Lair Sabóia de Oliveira Lima
Rafaella Costa Bonugli-Santos
Felipe Justiniano Pinto
Daniele da Luz Silva
Ana Letícia Fernandes
Renato Malveira Carreiro do Nascimento
Mariana Gabriely da Silva Menezes

DOI 10.22533/at.ed.648191030913

CAPÍTULO 14 138

AÇÃO E IMPACTO DE *MIDDLEBOXES* PRESENTES NA *WORLD WIDE WEB*

Adenes Sabino Schwantz
Bruno Borsatti Chagas

DOI 10.22533/at.ed.648191030914

CAPÍTULO 15 144

VALIDAÇÃO DE METODOLOGIA PARA QUANTIFICAÇÃO DE RUTINA E QUERCETINA NAS FOLHAS DE *Senna acuruensis*

Lucivania Rodrigues dos Santos
Adonias Almeida Carvalho
Luanda Ferreira Floro da Silva
Gerardo Magela Vieira Júnior
Ruth Raquel Soares de Farias
Mariana Helena Chaves

DOI 10.22533/at.ed.648191030915

CAPÍTULO 16 157

CLASSIFICAÇÃO TERMODINÂMICA DAS RADIOSSONDAGENS DE BELÉM DURANTE OS ANOS DE 2014 E 2015

Silvia Adriane Elesbão
Alfredo Quaresma da Silva Neto
Maria Aurora Santos da Mota

DOI 10.22533/at.ed.648191030916

CAPÍTULO 17 170

COMPOSIÇÃO E ATIVIDADE ANTIOXIDANTE DE ÓLEOS ESSENCIAIS DE *Psidium* (MYRTACEAE) DA AMAZÔNIA

Renan Campos e Silva
Joyce Kelly do Rosário da Silva
Rosa Helena Veras Mourão
José Guilherme Soares Maia
Pablo Luis Baia Figueiredo

DOI 10.22533/at.ed.648191030917

CAPÍTULO 18 182

CONSIDERAÇÃO DA INTERAÇÃO SOLO-ESTRUTURA E DA ANÁLISE NÃO LINEAR NO PROJETO PRELIMINAR DE UMA PONTE DE CONCRETO ARMADO PARA ESTUDO DE VIABILIDADE

Wagner de Sousa Santos
Rafael Marcus Schwabe

DOI 10.22533/at.ed.648191030918

CAPÍTULO 19 195

DESENVOLVIMENTO DE UMA MEMBRANA BIODEGRADÁVEL CONTENDO ÓLEO DE COPAÍBA (*copaifera spp*) OBTIDA POR ELETROFIAÇÃO

João de Deus Pereira de Moraes Segundo
Maria Oneide Silva de Moraes
Tainah Vasconcelos Pessoa
Rosemeire dos Santos Almeida
Ivanei Ferreira Pinheiro
Karen Segala
Walter Ricardo Brito
Marcos Akira d'Ávila

DOI 10.22533/at.ed.648191030919

CAPÍTULO 20 204

EROSÃO HÍDRICA EM ESTRADAS NÃO PAVIMENTADAS E ESTRATÉGIAS PARA O CONTROLE DA PRODUÇÃO DE SEDIMENTOS

Ana Beatriz Alves de Araújo
Isaac Alves da Silva Freitas
Gabriela Cemirames de Sousa Gurgel
Ricardo Alves Maurício
Clédson Lucena de Araújo
Fiana Raissa Coelho Pereira
Eduardo Maurício Gadelha
Geovanna Maria Andrade de Oliveira
Lígia Raquel Rodrigues Santos
Matheus Monteiro da Silva
Raniere Fernandes Costa
Walesca Ferreira de Sousa

DOI 10.22533/at.ed.648191030920

CAPÍTULO 21 214

ESTUDO CATALÍTICO DA POLIMERIZAÇÃO RADICALAR MEDIADA POR [Ni^{II}(N-SALICILIDENO-CICLOOCTILAMINA)₂] EM ACETATO DE VINILA E METACRILATO DE METILA

Talita Teixeira da Silva
Yan Fraga da Silva
Manoel Henrique dos Santos Galvão
Thais Teixeira da Silva
Sâmia Dantas Braga
Maria das Dores Alves de Oliveira
Juliana Pereira da Silva
Cristina Vidal da Silva Neta
João Clécio Alves Pereira
Geraldo Eduardo da Luz Júnior
Valdemiro Pereira de Carvalho Júnior
Nouga Cardoso Batista

DOI 10.22533/at.ed.648191030921

CAPÍTULO 22 228

DETERMINAÇÃO DE MERCÚRIO TOTAL E ORGÂNICO EM AMOSTRAS DE PRÓPOLIS E GEOPRÓPOLIS DO ESTADO DO PARÁ

Brenda Tayná Silva da Silva
Kelly das Graças Fernandes Dantas

DOI 10.22533/at.ed.648191030922

CAPÍTULO 23 241

AValiação da Secagem da Casca de Mangostão (*Garcinia mangostana* L.) em Diferentes Ambientes

Gabriela Nascimento Vasconcelos
Elza Brandão Santana
Rafael Alves do Nascimento
Elisangela Lima Andrade
Lorena Gomes Corumbá
Lênio José Guerreiro de Faria
Cristiane Maria Leal Costa

DOI 10.22533/at.ed.648191030923

CAPÍTULO 24 254

FAKE NEWS: UM PROBLEMA MIDIÁTICO MULTIFACETADO

Felipe de Matos Müller
Márcio Vieira de Souza

DOI 10.22533/at.ed.648191030924

CAPÍTULO 25 268

IDENTIFICAÇÃO E CONTROLE EM TANQUES DE NÍVEL DISPOSTOS DE FORMA NÃO-ITERATIVA

Luiz Fernando Gonçalves Pereira
Fernando Lopes Santana
Mario Luiz Pereira Souza
Renan Zuba Parrela
Saulo Fernando dos Santos Vidal

DOI 10.22533/at.ed.648191030925

CAPÍTULO 26	280
IMPROVING URBAN MOBILITY THROUGH A BUS COLLABORATIVE SYSTEM	
Fábio Rodrigues de la Rocha	
Ramon Tramontin	
DOI 10.22533/at.ed.648191030926	
CAPÍTULO 27	286
GRAPPHIA: UMA FERRAMENTA <i>M-LEARNING</i> PARA ENSINO DA ORTOGRAFIA	
Luciana Pereira de Assis	
Adriana Nascimento Bodolay	
Luiz Otávio Mendes Gregório	
Magno Juliano Gonçalves Santos	
Alessandro Vivas Andrade	
Pedro Henrique Cerqueira Estanislau	
Gilberto Carvalho Lopes	
Daniela Perri Bandeira	
DOI 10.22533/at.ed.648191030927	
CAPÍTULO 28	296
LEVANTAMENTO DAS PRINCIPAIS FERRAMENTAS COMPUTACIONAIS DISPONÍVEIS PARA O ESTUDO DE ATERRAMENTOS ELÉTRICOS	
Marcos Vinicius Santos da Silva	
Márcio Augusto Tamashiro	
Kaisson Teodoro de Souza	
Antonio Marcelino da Silva Filho	
Humberto Rodrigues Macedo	
DOI 10.22533/at.ed.648191030928	
CAPÍTULO 29	303
METODOLOGIA DE PURIFICAÇÃO DA GLICERINA GERADA COMO COPRODUTO NA PRODUÇÃO DE BIODIESEL	
Paulo Roberto de Oliveira	
Elise Ane Maluf Rios	
Fernanda Joppert Carvalho de Souza	
Renan Vidal Viesser	
Patrick Rodrigues Batista	
DOI 10.22533/at.ed.648191030929	
CAPÍTULO 30	316
NÍVEL DE VIBRAÇÃO LOCALIZADA EM UM DERRIÇADOR MECÂNICO PORTÁTIL UTILIZADO NO CAFEEIRO	
Geraldo Gomes de Oliveira Júnior	
Irlon de Ângelo da Cunha	
Adriano Bortolotti da Silva	
Raphael Nogueira Rezende	
Luana Elís de Ramos e Paula	
Patrícia Ribeiro do Valle Coutinho	
Paulo Henrique de Siqueira Sabino	
DOI 10.22533/at.ed.648191030930	

CAPÍTULO 31	323
O ENSINO NA MODALIDADE EAD: PERSPECTIVAS SOBRE O PROCESSO EDUCATIVO NA MATEMÁTICA	
Lucilaine Goin Abitante	
Máriele Josiane Fuchs	
Elizângela Weber	
Cláudia Maria Costa Nunes	
DOI 10.22533/at.ed.648191030931	
CAPÍTULO 32	335
O USO DE DISPOSITIVOS MÓVEIS COMO APOIO AO ENSINO E APRENDIZADO: UMA ABORDAGEM BASEADA NO BYOD	
Claudiany Calaça de Sousa	
Ennio Willian Lima Silva	
DOI 10.22533/at.ed.648191030932	
CAPÍTULO 33	352
COMPUTATIONAL METHOD H_{∞} APPLIED TO DEXTEROUS HAND MASTER - DHM	
Rildenir Silva	
Ivanildo Abreu	
Cristovam Filho	
DOI 10.22533/at.ed.648191030933	
CAPÍTULO 34	363
ÓXIDO DE CÁLCIO (CaO) OBTIDO POR PRECIPITAÇÃO PARA PRODUÇÃO DE BODIESEL A PARTIR DE ÓLEO DE SOJA COMERCIAL	
Roberto Ananias Ribeiro	
Fernanda Barbosa Damaceno	
DOI 10.22533/at.ed.648191030934	
CAPÍTULO 35	374
PHOTOELECTROCATALYSIS PROPERTIES OF $CUWO_4$ POROUS FILM UNDER POLYCHROMATIC LIGHT	
Aline Estefany Brandão Lima	
Roberta Yonara Nascimento Reis	
Maria Joseíta dos Santos Costa	
João Paulo Carvalho Moura	
Luis Jefferson da Silva	
Reginaldo da Silva Santos	
Laécio Santos Cavalcante	
Elson Longo da Silva	
Geraldo Eduardo da Luz Júnior	
DOI 10.22533/at.ed.648191030935	
SOBRE O ORGANIZADOR	384
ÍNDICE REMISSIVO	385

A MATEMÁTICA PRATICADA EM ESCOLAS PAROQUIAIS LUTERANAS DO RS E REVELADA EM CADERNOS ESCOLARES DA PRIMEIRA METADE DO SÉCULO XX

Malcus Cassiano Kuhn

Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Sul-rio-grandense – IFSul
Lajeado – Rio Grande do Sul

RESUMO: Em 1900, o Sínodo Evangélico Luterano Alemão de Missouri – Estados Unidos – iniciou sua missão nas colônias alemãs do Rio Grande do Sul, fundando congregações religiosas e escolas paroquiais. Nesse contexto, discute-se o que os exercícios de contas práticas, encontrados em cadernos de alunos de escolas paroquiais luteranas gaúchas da primeira metade do século XX, revelam sobre a Matemática praticada em tais escolas. Baseando-se em referenciais da história cultural, investigaram-se os exercícios de contas práticas em cinco cadernos escolares, identificando-se os produtos envolvidos, os conteúdos abordados, os procedimentos e os algoritmos de cálculo emergentes dos mesmos. Os exercícios de contas práticas estão relacionados com a venda de produtos excedentes nas regiões de colonização alemã no estado gaúcho e a compra de mercadorias que os colonos necessitavam. Os exercícios envolviam operações com números decimais, transformação de números mistos em decimais e de unidades de medida de massa e comprimento, cálculo de percentual, troco ou

dívida. Predominaram cálculos com algoritmo na horizontal, além da dedução do preço unitário para multiplicidade, da multiplicidade para o preço unitário e da multiplicidade para a multiplicidade. Os exercícios de contas práticas revelam uma cultura escolar, no ensino da Matemática, que instrumentalizava as gerações de colonos para solução de problemas do cotidiano, seja na administração do orçamento familiar ou gerenciamento da propriedade rural. **PALAVRAS-CHAVE:** História da Educação Matemática. Cadernos escolares de alunos. Exercícios de contas práticas. Cultura escolar.

ABSTRACT: In 1900, the German Evangelical Lutheran Synod of Missouri - United States - began its mission in the German colonies of Rio Grande do Sul, founding religious congregations and parochial schools. In this context, it is discussed what the exercises of practical accounts, found in notebooks of students of Lutheran parochial schools in the first half of the twentieth century, reveal about the mathematics practiced in such schools. Based on cultural history references, the exercises of practical accounts were investigated in five schoolbooks, identifying the products involved, the contents covered, the procedures and the calculation algorithms emerging from them. The practical accounts exercises are related to the sale of surplus products in the regions of German

colonization in the state of Rio Grande do Sul and the purchase of goods that the settlers needed. The exercises involved operations with decimal numbers, transformation of mixed numbers into decimals and units of measure of mass and length, calculation of percentage, change or debt. Preceding calculations with algorithm in the horizontal, besides the deduction of the unit price for multiplicity, of the multiplicity for the unit price and of the multiplicity for the multiplicity. The practical accounts exercises reveal a school culture, in the teaching of Mathematics, that instrumented the generations of settlers to solve daily problems, be it in the administration of the family budget or rural property management.

KEYWORDS: History of Mathematics Education. School Notebooks of Students. Practical Account Exercises. School Culture.

1 | INTRODUÇÃO

A temática investigada neste capítulo se insere na História da Educação Matemática do século passado no Rio Grande do Sul – RS. Trata-se de um estudo iniciado durante a elaboração da tese, *o ensino da Matemática nas Escolas Evangélicas Luteranas do Rio Grande do Sul durante a primeira metade do século XX*, e aprofundado com pesquisas sobre *a Matemática praticada nas escolas paroquiais luteranas gaúchas do século passado*, durante o estágio Pós-doutoral, junto ao Programa de Pós-Graduação em Ensino de Ciências e Matemática – PPGEICIM, da Universidade Luterana do Brasil – ULBRA/Canoas/RS.

O Sínodo Evangélico Luterano Alemão de Missouri (Estados Unidos), hoje Igreja Evangélica Luterana do Brasil – IELB – iniciou sua missão nas colônias alemãs do RS, em 1900, fundando congregações religiosas e escolas paroquiais. Conforme Kuhn e Bayer (2017a), as escolas paroquiais luteranas gaúchas estavam inseridas num projeto missionário e comunitário que buscava ensinar a língua materna, Matemática, valores culturais, sociais e, principalmente, religiosos. Tais escolas:

Tinham uma responsabilidade para com a comunidade no sentido de, junto e com ela, promover o crescimento e o desenvolvimento pessoal de todos que a compõe, focando a cidadania. Se a escola formasse o ser humano com postura ética e moral exemplar, este poderia promover transformações sólidas em seu contexto social e seria um verdadeiro colaborador na seara de Deus e para o governo do mundo. (KUHN; BAYER, 2017b, p. 132).

Segundo Lemke (2001), o ensino da palavra de Deus, através da Bíblia, ficava em primeiro lugar, e as demais disciplinas não eram menosprezadas, mas complementavam a educação para servir no mundo. Conforme Kuhn e Bayer (2017a), nas escolas paroquiais luteranas gaúchas do século passado, o ensino da Matemática priorizava os números naturais, os sistemas de medidas, as frações ordinárias e decimais, complementando-se com a matemática comercial e financeira e a geometria. O ensino desta disciplina deveria acontecer de forma prática e articulada com as necessidades dos futuros agricultores, observando-se a doutrina

luterana.

Nesse contexto, a presente comunicação científica se propõe a investigar o que os *exercícios de contas práticas*, exercícios com estrutura semelhante a faturas de compra ou venda de mercadorias, encontrados em cadernos de alunos de escolas paroquiais luteranas gaúchas da primeira metade do século XX, revelam sobre a Matemática praticada nessas escolas. Com base no referencial da história cultural, investigaram-se cinco cadernos escolares, identificando-se os produtos ou mercadorias envolvidos, os conteúdos abordados, os procedimentos e os algoritmos de cálculo emergentes dos mesmos.

2 | REFERENCIAL TEÓRICO-METODOLÓGICO

De acordo com Prost (2008), os fatos históricos são constituídos a partir de traços deixados no presente pelo passado. A ação do historiador consiste em efetuar um trabalho sobre esses traços, neste caso os cadernos escolares de alunos, para construir os fatos. Desse modo, um fato não é outra coisa que o resultado de uma elaboração, de um raciocínio, a partir das marcas do passado. O autor considera o trajeto da produção histórica como sendo um interesse de pesquisa, a formulação de questões históricas legítimas, um trabalho com os documentos e a construção de um discurso que seja aceito pela comunidade.

Certeau (1982) define o fazer história, no sentido de pensar a história como uma produção. Para o autor, a história, como uma produção escrita, tem a tripla tarefa de convocar o passado que já não está em um discurso presente, mostrar as competências do historiador (dono das fontes) e convencer o leitor. Desta forma, a prática histórica é prática científica enquanto a mesma inclui a construção de objetos de pesquisa, o uso de uma operação específica de trabalho e um processo de validação dos resultados obtidos, por uma comunidade. No trabalho do historiador, de acordo com Certeau (1982), há um diálogo constante do presente com o passado e o produto desse diálogo consiste na transformação de objetos naturais em cultura.

Julia (2001) define a cultura escolar como um conjunto de normas que estabelecem conhecimentos a ensinar e condutas a inspirar, e um conjunto de práticas que permitem a transmissão desses conhecimentos e a incorporação desses comportamentos. Então, o estudo da cultura escolar instiga a busca pelas normas e finalidades que regem a escola, a avaliação do papel desempenhado pelo professor e a análise dos conteúdos ensinados e das práticas escolares. Chervel (1990) considera importante o estudo da cultura escolar para a compreensão dos elementos que participam da produção/elaboração/constituição dos saberes escolares e, em particular, da Matemática escolar e sua história.

Conforme Valente (2007), há uma infinidade de materiais que junto com os livros didáticos podem permitir compor um quadro da educação matemática de

outros tempos. Para o autor, pensar os saberes escolares como elementos da cultura escolar, realizar o estudo histórico da Matemática escolar, exige que se devam considerar os produtos dessa cultura do ensino de Matemática, que deixaram traços que permitem o seu estudo, como os cadernos de alunos das escolas paroquiais luteranas gaúchas, principais fontes documentais desta investigação.

3 | INVESTIGAÇÃO DOS CADERNOS ESCOLARES DE MATEMÁTICA DA PRIMEIRA METADE DO SÉCULO XX

Durante a realização de pesquisas sobre a Matemática praticada nas escolas paroquiais luteranas do século XX no RS, localizaram-se cadernos escolares da família do pastor luterano Benjamin Germano Flor (1890-1969), no Instituto Histórico da Igreja Evangélica Luterana do Brasil, em Porto Alegre/RS. Selecionaram-se os cadernos de Matemática, num total de 8 exemplares, a saber:

– 3 cadernos pertencentes ao próprio Benjamin Germano Flor (18/06/1890-29/08/1969), do período em que foi aluno do Seminário Concórdia de Porto Alegre/RS: Rechenheft – Caderno de cálculos (1913), Rechenheft (1915), Rechenheft (1915);

– 2 cadernos de Ruth Ana Elsa Flor (nascida em 13/08/1926), filha do pastor Flor, do período em que foi aluna da escola paroquial de São Pedro, distrito de Pelotas/RS: Rechenheft (1936-1938), Arithmetica (1938 e 1941). Em função das dificuldades financeiras, geralmente, os cadernos eram aproveitados até estarem totalmente cheios;

– 1 caderno de Paulo Frederico Flor (nascido em 24/07/1928), filho do pastor Flor, do período em que foi aluno da escola paroquial de São Pedro, distrito de Pelotas/RS: Arithmetica (1939);

– 2 cadernos de Nelson Arry Flor (nascido em 15/12/1938), filho do pastor Flor, do período em que foi aluno da escola paroquial de Morro Pelado, distrito de Taquara/RS: Aritmética (1947), Aritmética (1947).

Inicialmente, esses cadernos foram digitalizados para posterior análise. Os 8 cadernos possuem folhas quadriculadas, geralmente 20, com predomínio da escrita a lápis nos dois lados da folha, o que prejudicou um pouco a qualidade das imagens. Os 3 cadernos de Benjamin Flor estão com redação em alemão gótico. Os 2 cadernos de Ruth Flor apresentam escrita em alemão gótico e português, enquanto que os cadernos dos irmãos Paulo e Nelson Flor, possuem somente a escrita em português. O emprego do português nas escolas paroquiais luteranas gaúchas, em substituição ao alemão, intensificou-se com a estratégia da nacionalização compulsória do ensino, a partir de abril de 1938, quando foi expedida uma série de decretos estaduais e federais disciplinando a licença de professores, o material didático a ser usado, tornando o idioma nacional obrigatório para a instrução (KUHN e BAYER, 2017b).

Durante o processo de digitalização dos cadernos escolares, a presença de exercícios denominados *contas práticas*, chamou a atenção desse pesquisador e o levou ao seguinte questionamento: O que os exercícios de contas práticas, encontrados em cadernos de alunos de escolas paroquiais luteranas gaúchas da primeira metade do século XX, revelam sobre a Matemática praticada nessas escolas?

Para responder esse problema de pesquisa, com base em referenciais da história cultural, inicialmente, fez-se o recorte de todos os exercícios de contas práticas, localizados nos cadernos da família Flor. Tais exercícios foram encontrados nos cadernos dos irmãos Ruth, Paulo e Nelson Flor, os quais estudaram em escolas paroquiais luteranas gaúchas, nas décadas de 1930 e 1940. Portanto, as fontes primárias desta investigação passaram a ser 5 cadernos escolares de Matemática.

Em seguida, realizou-se a quantificação dos exercícios de contas práticas, por aluno e caderno, bem como, identificou-se sua origem, exercício de livro ou exercício de outra fonte (autoria do professor, principalmente), conforme apresentação no Quadro 1:

Aluno	Caderno	Exercícios de livros de Aritmética	Exercícios de outra fonte	Total
Ruth A. E. Flor	Rechenheft (1936-1938)	0	13	13
	Arithmetica (1938 e 1941)	5	6	11
	Total	5	19	24
Paulo F. Flor	Arithmetica (1939)	4	0	4
	Total	4	0	4
Nelson A. Flor	Aritmética (1947a)	2	17	19
	Aritmética (1947b)	3	18	21
	Total	5	35	40
Total geral		14	54	68

Quadro 1 – Quantificação dos exercícios de contas orais

Fonte: A pesquisa.

No levantamento realizado, identificaram-se 68 exercícios de contas práticas, sendo 24 nos cadernos de Ruth A. E. Flor, 4 no caderno de Paulo F. Flor e 40 exercícios nos cadernos de Nelson A. Flor. Verificou-se que 14 desses exercícios de contas práticas são oriundos das edições da Segunda e da Terceira Arithmetica da série Ordem e Progresso, editadas na década de 1930, pela IELB, por meio da Casa Publicadora Concórdia de Porto Alegre, e 54 são de outra fonte, principalmente, autoria dos professores das escolas paroquiais da IELB.

A partir da quantificação dos exercícios de contas práticas, passou-se a identificar:

- os produtos ou mercadorias envolvidos nesses exercícios;

- os conteúdos envolvidos nos mesmos;
 - os procedimentos e algoritmos de cálculo que emergem desses exercícios.
- Os resultados dessa análise são apresentados na sequência.

4 | DISCUSSÃO DOS RESULTADOS DA ANÁLISE DOS CADERNOS ESCOLARES DE MATEMÁTICA

Na análise dos exercícios de contas práticas, inicialmente, identificaram-se os produtos ou mercadorias envolvidos nos mesmos. Nos exercícios envolvendo a comercialização da produção excedente nas regiões de colonização alemã do RS, destacam-se a venda de produtos, tais como: milho, feijão, trigo, batata, ervilhas, fumo, alfafa, ovos, manteiga, banha, cera, toucinho, porcos e galinhas. A Figura 1 apresenta uma conta prática, extraída de um caderno de Nelson Arry Flor (1947), com alguns desses produtos numa operação de venda:

Conta prática	
6 kg de farinha a 600	3600
5 sacos de milho a 800	4000
7 sacos de mandioca a 3750	26250
12 sacos de milho a 480	57600
5 1/2 dúzias de ovos a 600	31500
3 1/4 kg de manteiga a 740	33150
1 saco de feijão a 1000	10000
	208950

Figura 1 – Conta prática com operação de venda

Fonte: Caderno de Aritmética de Nelson Arry Flor, 1947a, p. 13.

Esta conta prática revela práticas socioculturais desenvolvidas nas comunidades rurais gaúchas em que as escolas paroquiais luteranas estavam inseridas, pois, inicialmente, a agricultura praticada pelos colonos imigrantes no RS era, essencialmente, de subsistência: “Seus produtos principais eram batata inglesa, feijão, mandioca e milho. Afora a batata inglesa, que eles haviam cultivado na Alemanha, tratava-se de produtos locais adotados sob a pressão da necessidade. Consumiam as frutas da região e criavam animais” (ROCHE, 1969, p. 269).

Acrescenta-se que, de acordo com Fausto (2001), a posse da pequena propriedade para cultivar, permitiu que os imigrantes alemães na região sul, além de produzirem o próprio alimento, comercializassem o excedente de sua produção. Muitos imigrantes se dedicaram à criação de animais (porcos, vacas leiteiras, galinhas) e ao cultivo de batatas, verduras e frutas. Eles tiveram também um papel importante na instalação de oficinas e estabelecimentos industriais, como a indústria de banha, de conserva de carne, de sabão, de cerveja e outras bebidas. Ressalta-se que a criação de animais possibilitou o consumo e a venda dos seus derivados, como por exemplo, “a criação de suínos que propiciou a produção de banha, o chamado

‘ouro branco’, um dos primeiros produtos comercializado pelos colonos” (FLORES, 2004, p. 92-93, grifo do autor).

Nas contas práticas envolvendo operações de compra de mercadorias, destaca-se a aquisição de gêneros alimentícios que não eram produzidos nas colônias alemãs gaúchas, como por exemplo: o açúcar, o sal, o arroz, o café, o vinagre e a pimenta. A Figura 2 mostra um excerto extraído do *Rechenheft* de Ruth Ana Elsa Flor (1937), o qual envolve a compra de 5 mercadorias:

São Pedro, 11 de Março de 1937.			
3 kg 20g de açúcar a 208 a arr.			4 8025
10 kg 250g de arroz 65% o saeco			10 8992
2 1/2 kg de far. de trigo a 258 a r.			28 840
50g de fumo a 128 o kg			08 600
1 lata de kerosene a 2418			2 48000
			<u>42 8457</u>
20,000K 175-1333K	65,000K 160-7,183K	25,000K 122-7,136K	
75	3,220K 60	22,799K	2,5kg
030	2666	300	5415
75	9999	410	2088
050		300	1083
75	4025660K	758	10742450K
030		058	
75			66
			733
			<u>008</u>

Figura 2 – Conta prática com operação de compra
 Fonte: Rechenheft de Ruth Ana Elsa Flor, 1937, p. 36.

Além da aquisição de gêneros alimentícios, como o açúcar, o arroz e a farinha de trigo, observa-se a compra de fumo, o que revela o hábito de fumar entre os imigrantes alemães, e de querosene para iluminação, uma vez que não tinham energia elétrica nessa época. Outros exercícios de contas práticas envolvem a compra de artigos de vestuário, como tamancos e tecidos de algodão, casimira, seda, brim, pelúcia, além de botões e carretéis de linha, utilizados na confecção de peças de roupas. Também se encontraram contas práticas com a compra de utensílios domésticos, como xícaras, pratos, garfos e copos.

Embora predominem as contas práticas com operações de compra ou de venda, encontraram-se exercícios que envolvem as operações de compra e venda, conforme ilustrado na Figura 3, extraída do caderno de Ruth Ana Elsa Flor (1938):

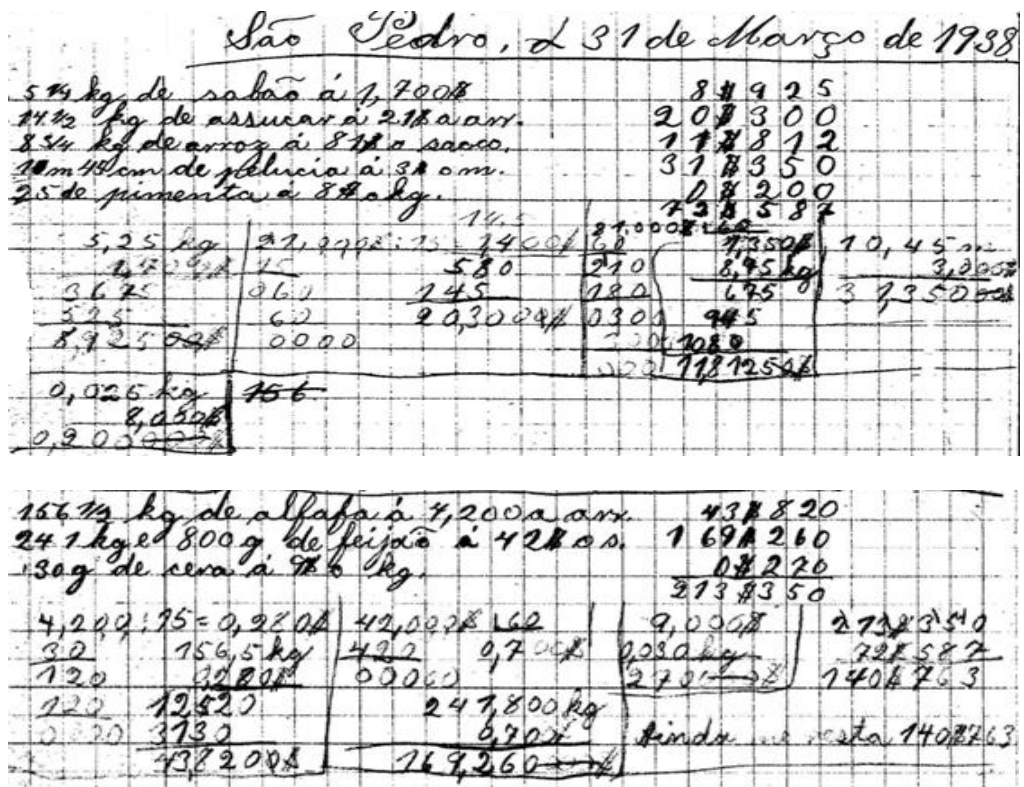


Figura 3 – Conta prática com operações de compra e venda com cálculo do saldo

Fonte: Caderno de Arithmetica de Ruth Ana Elsa Flor, 1938, p. 21.

A conta prática, observada na Figura 3, refere-se à compra de sabão, açúcar, arroz, pelúcia e pimenta, e à venda de alfafa, feijão e cera. O exercício envolve produtos coloniais que poderiam ser comercializados por um colono numa casa comercial e que em troca, poderia adquirir mercadorias que não tinha em sua propriedade, podendo ainda receber o dinheiro em haver dessa operação comercial. De acordo com Roche (1969), da casa comercial, para onde trazia alguns produtos, o colono levava sua contrapartida em artigos fabricados ou em gêneros alimentícios que não possuía na colônia. “Trazia um sacco de feijão, uma lata de banha ou uma dúzia de ovos se apenas precisava de pouca coisa; trazia mais se previa grandes compras” (ROCHE, 1969, p. 411).

Com relação aos conteúdos abordados, os exercícios de contas práticas envolvem, principalmente, as operações de adição, subtração, multiplicação e divisão com números decimais, conforme se pode verificar nas Figuras 1 a 4. Além destas, a transformação de números fracionários e números mistos em números decimais para fazer as multiplicações com algoritmo na horizontal (Figuras 2 a 4), e a transformação de unidades de medida de massa – gramas, quilogramas, arrobas (1 arroba = 15 kg) e sacas – (Figuras 2 a 4) e de comprimento – centímetros e metros – (Figura 3). Também se observaram exercícios para cálculo de percentual de desconto, valores de troco (Figura 3) ou de dívida (Figura 4).

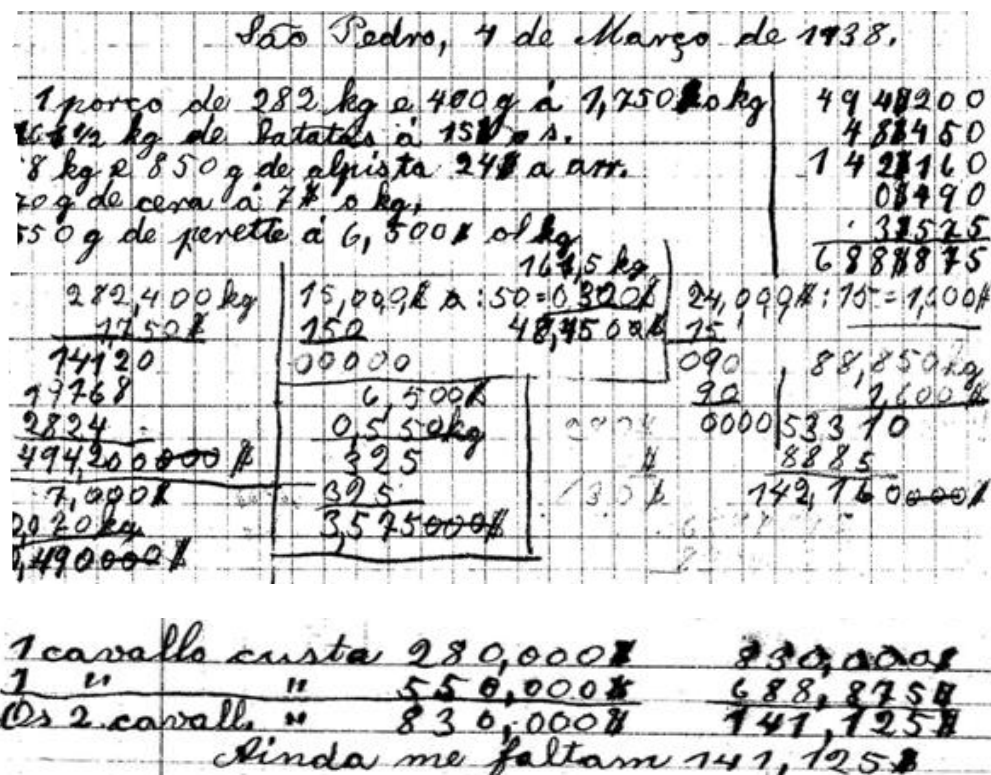


Figura 4 – Conta prática com operações de venda e compra com cálculo do saldo

Fonte: Caderno de Arithmetica de Ruth Ana Elsa Flor, 1938, p. 35-36.

Ressalta-se que parte das contas práticas, encontradas nos cadernos de Nelson Arry Flor (1947a, 1947b), apresenta a estrutura de uma fatura, sem mostrar os algoritmos de cálculo, como na Figura 1. Os demais exercícios de contas práticas, localizados nos cadernos escolares dos irmãos Flor, apresentam os algoritmos de cálculo na horizontal, conforme as Figuras 2 a 4, para determinação do preço total de cada mercadoria e o saldo nas operações de compra e venda. Destaca-se, ainda, que os exercícios de contas práticas contribuem para o desenvolvimento do pensamento proporcional (KUHN; BAYER, 2017a), com:

- dedução da unidade para multiplicidade, ou seja, cálculo do valor total de cada mercadoria a partir do preço unitário, como por exemplo: 6 kg de banha a Cr\$ 8,00 o kg e 12 sacas de milho a Cr\$ 48,00 a saca (Figura 1), 1 porco de 282 kg e 400 g a 1,750 réis o kg (Figura 4);

- dedução da multiplicidade para unidade, isto é, cálculo do preço unitário partindo do valor total de cada produto, como por exemplo, a conta prática observada na Figura 5, em que se parte do preço de uma arroba de alfafa para determinação do preço de 1 kg da mesma;

Conta prática.

1 arr. de alfafa	custa	18,50	
1 kg	"	"	ca. 11 15
1/2 arr.	"	"	ca. 9 25
1/2 kg	"	"	ca. 9 25
6 1/4 kg	"	"	ca. 3 25
			166 0

Figura 5 – Conta prática com dedução da multiplicidade para unidade

Fonte: Caderno de Aritmética de Nelson Arry Flor, 1947, p. 38.

- dedução da multiplicidade para multiplicidade, ou seja, partindo do preço total de uma mercadoria, calcula-se o preço de multiplicidades da mesma, como por exemplo: 3 kg 20 g de açúcar a 20 réis a arroba e 10 kg 150 g de arroz a 65 réis a saca de 60 kg (Figura 2), 14½ kg de açúcar a 21 réis a arroba (Figura 3), 161½ kg de batatas a 15 réis a saca de 50 kg (Figura 4).

Na análise realizada, também se observou o emprego de números fracionários e números mistos com destaque para as frações $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{4}$ e $\frac{3}{4}$ (Figuras 1 a 5). Com a utilização destas frações nas contas práticas, fica subentendida a ideia de transformação do número fracionário para decimal, ou seja: $\frac{1}{2} = 0,5$ (metade ou 50%); $\frac{1}{4} = 0,25$ (um quarto ou 25%) e $\frac{3}{4} = 0,75$ (três quartos ou 75%). Acrescenta-se que, de acordo com estudos realizados por Kuhn (2015), as primeiras noções de frações e exercícios com números fracionários propostos nas aritméticas da série Ordem e Progresso e da série Concórdia, editadas pela IELB para as escolas paroquiais, acontecem, principalmente, com as frações $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{4}$ e $\frac{3}{4}$.

Na análise realizada, identificaram-se 20 exercícios de contas práticas com cálculo de troco ou de valor que falta (dívida). A Figura 6 ilustra um exercício de conta prática numa operação comercial de compra, com o cálculo do troco para três possíveis situações de pagamento:

São Pedro, 27 de Junho de 1932.

1 ² arr. de de assucar à 10250s.		388250
1 arr. de arroz à 13000s/kg		198500
1 kg e 20g de café à 45000s/kg		48875
5g de platina à 35000s/kg		08125
3m e 2cm de casemira à 2800m		19268560
		<u>2598300</u>
102,000000 - 2,77	1,3000	1,0700
0,710	75kg	45000
4,50	13	535
0,0000	19,5000	4875000
		<u>19656000</u>
Pago esta conta com uma nota de 500000		
	Devo	2598300
Recibo de troco		
		<u>2408700</u>
Pago esta conta com uma nota de 1.000000		
	Devo	2598300
Recibo de troco		
		<u>07408700</u>
Pago esta conta com		
		2598300
Pago esta conta com uma nota de 1000000		
		<u>1000000</u>
Paga esta conta como falta		
		<u>1598300</u>

Figura 6 – Conta prática com operação de compra e cálculo de troco

Fonte: Rechenheft de Ruth Ana Elsa Flor, 1937, p. 7.

Observa-se que a conta prática, apresentada na Figura 6, explora três situações de cálculo do troco: pagamento com uma nota de 1.000\$000, de 500\$000 e de 100\$000. Nos dois primeiros casos receberia troco e no último caso ficaria devendo, pois o valor total da compra é de 259\$300.

Também se identificaram 14 exercícios de contas práticas extraídos das edições da Segunda e da Terceira Arithmetica da série Ordem e Progresso, editadas na década de 1930, pela IELB, por meio da Casa Publicadora Concórdia de Porto Alegre. Na Figura 7, apresenta-se um exercício da Terceira Arithmetica [193-], cuja resolução foi encontrada no caderno de Arithmetica de Ruth Ana Elsa Flor (1941):

Bazar "Farroupilha"			
Porto Alegre, ... de ... de ...			
Ilmo Sr.			
Factura N...	Quant.	Artigo	Preço
			Deve
			Total
	3	duzias de pratos a	428000
	7 1/2	duzias pratos decorados a	248000
	5	bules a	308000
	4 1/2	dz garfos a	368000
	5 1/4	dz colheres a	428000
	4 1/4	dz facças a	78500
	8	copos, duzia	188000
	4 1/2	dz chicaras, duzia	148000
		Total:	

Bazar "Farroupilha"			
São Pedro, 20 de Junho 1941			
Ilmo Sr. Ruth Flor			
3 duzias de pratos a	à 428000	1284000	966325
7 1/2 duzias pratos decorados a	à 248000	1860000	172
5 bules	à 308000	1540000	6764625
4 1/2 dz garfos	à 368000	1620000	966375
5 1/4 dz colheres	à 428000	2420000	16428375
4 1/4 dz facças	à 78500	314000	
8 copos, duzia	à 188000	1504000	
4 1/2 dz chicaras, duzia	à 148000	638000	
4 1/2 dz facças	à 78500	314000	
		<u>966325</u>	

Figura 7 – Exercício de conta prática extraído de livro de aritmética

Fonte: Série Ordem e Progresso, [193-], p. 80.

Fonte: Caderno de Arithmetica de Ruth Flor, 1941, p. 25.

A edição da Terceira Arithmetica da série Ordem e Progresso [193-] apresenta 5 exercícios com estrutura de fatura, semelhante ao observado na Figura 7, sendo que os mesmos foram resolvidos por Ruth A. E. Flor, em 1941. Nesses exercícios foi acrescentado um cálculo percentual sobre o valor total da fatura, podendo representar um desconto ou um acréscimo sobre esse valor. No excerto mostrado na Figura 7, observa-se o cálculo percentual de 17%, mas não é possível identificar se o cálculo realizado representa um valor para ser descontado ou acrescido ao valor total da fatura. Destaca-se que os quantitativos de cada mercadoria constante na fatura são elevados, o que raramente representa uma situação real, como a compra de 3 dúzias de pratos ou 4½ dúzias de xícaras. Acrescenta-se que, após os 5 exercícios de faturas, a Terceira Arithmetica ([193-], p. 80) indica que “os precedentes modelos de faturas devem ser empregados repetidas vezes durante o ano, mudando-se a quantidade das mercadorias e os respectivos preços”. De fato, no caderno de Ruth A. E. Flor se encontraram 3 exercícios com faturas, semelhantes às propostas na edição da Terceira Arithmetica, modificando-se as quantidades e os preços, mantendo-se as mercadorias. Ressalta-se que essas quantidades de cada mercadoria continuam sendo elevadas, como a compra de 6 dúzias de pratos ou 7½ dúzias de xícaras.

5 | CONSIDERAÇÕES FINAIS

As escolas paroquiais luteranas gaúchas do século XX estavam inseridas num projeto missionário e comunitário que buscava ensinar a língua materna, a Matemática, os valores culturais, sociais e, principalmente, os religiosos. No ensino da Matemática, tais escolas priorizavam os números naturais, os sistemas de medidas, as frações, os números decimais, a matemática comercial e financeira e a geometria.

Baseando-se em referenciais da história cultural, analisaram-se 68 exercícios de contas práticas com estrutura de fatura, localizados em 5 cadernos de alunos de escolas paroquiais luteranas gaúchas da primeira metade do século passado, investigando-se o que tais exercícios revelam sobre a Matemática praticada nessas escolas. Para tanto, identificaram-se os produtos ou mercadorias envolvidos, os conteúdos abordados, os procedimentos e os algoritmos de cálculos emergentes dos exercícios de contas práticas.

As contas práticas estão relacionadas com a venda da produção excedente nas regiões de colonização alemã no estado gaúcho – milho, feijão, batata, manteiga, carne, banha, etc. – e a compra de mercadorias que os colonos não produziam e necessitavam em seu cotidiano – gêneros alimentícios (açúcar, sal, café, vinagre), vestuário e artigos de bazar. Os exercícios de contas práticas envolvem as operações com números decimais, a transformação de números fracionários e mistos em números decimais, a transformação de unidades de medida de massa – g, kg, arroba e saca – e de comprimento – cm e m –, o cálculo de desconto ou

acréscimo percentual, valores de troco ou de dívida. Nesses exercícios predominam os cálculos com o algoritmo na horizontal, além do desenvolvimento do pensamento proporcional com dedução do preço unitário para multiplicidade, da multiplicidade para o preço unitário e da multiplicidade para a multiplicidade.

Os exercícios de contas práticas, encontrados em cadernos de alunos de escolas paroquiais luteranas da primeira metade do século XX no RS, revelam uma cultura escolar, no ensino da Matemática, que instrumentalizava as gerações de colonos para a solução de problemas do dia a dia, seja na administração do orçamento familiar ou no gerenciamento da propriedade rural.

REFERÊNCIAS

CERTEAU, Michel de. **A escrita da História**. Tradução Maria de Lourdes Menezes. Rio de Janeiro: Forense Universitária, 1982.

CHERVEL, André. História das disciplinas escolares - reflexões sobre um campo de pesquisa. **Teoria & Educação**, Porto Alegre, RS, n. 2, p. 177-229, 1990.

FAUSTO, Boris. **História do Brasil**. São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo, Fundação para o Desenvolvimento da Educação, 2001.

FLOR, Nelson Arry. **Caderno de Aritmética**. Morro Pelado, Taquara, RS, 1947a.

FLOR, Nelson Arry. **Caderno de Aritmética**. Morro Pelado, Taquara, RS, 1947b.

FLOR, Paulo Frederico. **Caderno de Arithmetica**. São Pedro, Pelotas, RS, 1939.

FLOR, Ruth Ana Elsa. **Caderno de Arithmetica**. São Pedro, Pelotas, RS, 1938 e 1941.

FLOR, Ruth Ana Elsa. **Rechenheft**. São Pedro, Pelotas, RS, 1936-1938.

FLORES, Hilda Agnes Hübner. **História da imigração alemã no Rio Grande do Sul**. Porto Alegre: EST edições, 2004.

JULIA, Dominique. A cultura escolar como objeto histórico. **Revista Brasileira de História da Educação**, n. 1, p. 9-43, jan./jun. 2001.

KUHN, Malcus Cassiano; BAYER, Arno. **A matemática nas escolas paroquiais luteranas gaúchas do século XX**. Canoas: Ed. ULBRA, 2017a.

KUHN, Malcus Cassiano; BAYER, Arno. **O contexto histórico das escolas paroquiais luteranas gaúchas do século XX**. Canoas: Ed. ULBRA, 2017b.

LEMKE, Marli Dockhorn. **Os princípios da educação cristã luterana e a gestão de escolas confessionárias no contexto das ideias pedagógicas no sul do Brasil (1824 – 1997)**. Canoas: Ed. ULBRA, 2001.

PROST, Antoine. **Doze lições sobre a História**. Belo Horizonte: Autêntica, 2008.

ROCHE, Jean. **A Colonização Alemã e o Rio Grande do Sul**. Porto Alegre: Editora Globo, 1969. v. 1

e v. 2.

SÉRIE Ordem e Progresso: Terceira Arithmetica. Porto Alegre: Casa Publicadora Concórdia, [193-].

VALENTE, Wagner Rodrigues. História da Educação Matemática: interrogações metodológicas.
REVEMAT – Revista Eletrônica de Educação Matemática, Florianópolis, SC, v. 2, n. 2, p. 28-49, 2007.

A QUALIDADE DO AR NAS ESCOLAS DA REDE PÚBLICA DE ENSINO FUNDAMENTAL: IMPORTÂNCIA E EXEMPLOS PARA A CIDADE DO RIO DE JANEIRO

Maria Eduarda Palheiros Vanzan

Universidade Federal do Rio de Janeiro
Rio de Janeiro – RJ

Raquel Mac-Cormick Franco

Universidade Federal do Rio de Janeiro
Rio de Janeiro - RJ

Luiz Francisco Pires Guimarães Maia

Universidade Federal do Rio de Janeiro
Rio de Janeiro - RJ

RESUMO: Dentre a diversidade de ambientes que despertam interesse para pesquisas acadêmicas, destaca-se o ambiente escolar *indoor*, onde crianças e jovens passam, em média, 25% do seu tempo diário. As escolas, no geral, carecem de um eficiente sistema de ventilação e tem altas taxas de ocupação, contribuindo para a má qualidade do ar interior (QAI). Com o controle da umidade e a adequada ventilação das salas de aula, minimiza-se os impactos da poluição do ar externa. O presente estudo consiste em discutir a problemática da qualidade do ar no ambiente escolar, tomando como referências duas escolas da rede pública de ensino fundamental da Cidade do Rio de Janeiro, referentes ao ano de 2014. Para tal, foram selecionadas escolas próximas as estações de monitoramento do Instituto Estadual do Ambiente (INEA), considerando

a sua maior representatividade. Ressalta-se que o ideal seria que as estações estivessem instaladas em área da própria escola. Além de avaliar a qualidade do ar, a pesquisa analisa, qualitativamente, os possíveis impactos na saúde que um dia escolar rotineiro pode causar e apresenta potenciais modos de mitigação. Os poluentes considerados foram: dióxido de nitrogênio, monóxido de carbono, ozônio e Partículas Inaláveis (PM10). Foram avaliadas as médias de curto (1 hora ou 24 horas) e longo prazo de cada poluente, além dos ciclos diários, dia de semana/fim de semana e sazonal. Os resultados indicaram, de modo geral que, os alunos e funcionários das duas escolas não correm riscos à saúde por conta das condições de qualidade do ar locais.

PALAVRAS-CHAVE: Poluição, Qualidade do Ar, Escolas.

ABSTRACT: THE QUALITY OF AIR IN THE SCHOOLS OF THE PUBLIC NETWORK OF FUNDAMENTAL TEACHING: IMPORTANCE AND EXAMPLES FOR THE CITY OF RIO DE JANEIRO

ABSTRACT: Among the diversity of environments that are of interest for academic research, stands out the indoor school environment, where children and adolescents

spend an average of 25% of their daily time. Schools, in general, lack an efficient ventilation system and have high occupancy rates, contributing to poor indoor air quality (IAQ). With humidity control and proper classroom ventilation, the impacts of outdoor air pollution are minimized. The objective of the present study is to discuss the air quality problem in the school environment, taking as reference two schools of the public elementary school network of the City of Rio de Janeiro, referring to the year 2014. To this end, the closest schools to the monitoring stations were selected based on the monitoring network of the Instituto Estadual do Ambiente (INEA), considering their greater representativeness. Ideally, the monitoring station should be installed in an area of the school itself. In addition to evaluating the air quality, the present study qualitatively analyzes the possible health impacts that each one may suffer during a routine day of school activity and presents the possible actions and potential mitigation modes. The pollutants considered were: nitrogen dioxide, carbon monoxide, ozone and Inhalable Particles (PM10). The short (1 hour or 24 hours) and long-term averages of each pollutant, besides the daily cycles, week-weekend day and seasonal, were evaluated. The results indicated, in general, that for the students and employees of the Municipal Schools do not run health risks due to the local air quality conditions.

KEYWORDS: Polution, Air Quality, Schools.

1 | INTRODUÇÃO

Com o crescente avanço da tecnologia e, por conseguinte o aumento do consumo, o meio ambiente vem sofrendo inevitáveis prejuízos e estes, muitas das vezes, acabam influenciando negativamente a saúde humana. Devido ao aumento de tráfego e de emissões industriais, a qualidade do ar tornou-se preocupante nos últimos 50 anos (AVIGO JUNIOR, 2008) tornando-se prejudicial à saúde e influenciando o bem estar e o futuro da população. Uma das consequências de ter-se baixa qualidade do ar é o aumento dos problemas respiratórios, conhecidos como rinite alérgica, bronquite e asma (FERREIRA e CARDOSO, 2013). De uma forma geral, a qualidade do ar é produto da interação de um complexo conjunto de fatores dentre os quais destacam-se a magnitude das emissões, a topografia e as condições meteorológicas da região, favoráveis ou não à dispersão dos poluentes.

Atualmente, a Organização Mundial da Saúde (OMS) considera a poluição do ar interior como um dos principais problemas ambientais e de saúde pública. De acordo com a OMS, um ambiente interno poluído pode causar o comprometimento dos sistemas respiratório e cardiovascular, além de doenças nos olhos, na pele e na cabeça. Segundo Ferreira e Cardoso (2013), a qualidade do ar interior (QAI) torna-se especialmente importante no caso de grupos vulneráveis, como as crianças. Em adição, o nível de poluição dos edifícios é muitas vezes pior do que o do exterior, podendo atingir valores de duas a cinco vezes maiores. De fato é de extrema importância o monitoramento de áreas internas, visto que atualmente, estima-se que as pessoas passem em média de 50% a 70% do seu tempo em ambientes

internos, seja em casa, no trabalho, na escola, no transporte ou até em locais de lazer (BRICKUS e AQUINO NETO, 1999).

As escolas, no geral, carecem de um eficiente sistema de ventilação e tem altas taxas de ocupação, contribuindo para a má qualidade do ar interior (QAI) (MENDELL e HEATH, 2005). Em condições de uma qualidade do ar *outdoor* degradada, o cenário se agrava, interagido de modo sinérgico com o ambiente *indoor*. Os alunos passam a ficar potencialmente mais suscetíveis aos impactos da qualidade do ar.

A literatura, embora pouco limitada, é concorrente no sentido de que ambos os ambientes - *indoor* e *outdoor* - devem ser considerados em avaliações dessa natureza. A QAI, com o controle da umidade e a adequada ventilação das salas de aula minimiza os impactos da poluição do ar externa. O objetivo do presente estudo consiste em discutir a problemática da qualidade do ar no ambiente escolar, tomando como referências duas escolas da rede pública de ensino fundamental da Cidade do Rio de Janeiro. Para tal, a partir da distribuição da rede de monitoramento da qualidade do ar do Instituto Estadual do Ambiente (INEA), foram selecionadas as escolas mais próximas a estas estações de monitoramento, considerando a sua maior representatividade. O ideal seria que cada estação de monitoramento estivesse instalada em área da própria escola, o que não ocorreu.

Além de avaliar a qualidade do ar em que as crianças e professores convivem todos os dias, o presente estudo analisa, qualitativamente, os possíveis impactos na saúde que cada um pode sofrer durante um dia rotineiro de atividade na escola e apresenta as possíveis ações e modos de mitigação de eventuais impactos.

2 | METODOLOGIA

2.1 Poluentes

2.1.1 Ozônio (O_3)

Também conhecido como O_3 , devido a sua composição é considerado um gás instável. Justamente por isso, é altamente reativo, visto que busca a estabilidade. É conhecido por proteger o planeta Terra da incidência direta dos raios solares, sendo o principal componente da camada de Ozônio. Esta camada localiza-se na Estratosfera.

O O_3 é considerado um poluente secundário, pois não é emitido diretamente, mas sim formado a partir de outros poluentes atmosféricos. A formação do Ozônio troposférico ocorre através de reações químicas complexas que acontecem entre o óxidos de nitrogênio e compostos orgânicos voláteis, na presença de radiação solar. Estes poluentes são emitidos principalmente devido à queima de combustíveis fósseis, volatilização de combustíveis, criação de animais e na agricultura.

A presença desse gás em contato com o ser humano pode agravar o sintoma de

asma, deficiência respiratória e outras doenças pulmonares (enfisemas, bronquites e etc.) e cardiovasculares (arteriosclerose). Longo tempo de exposição pode ocasionar redução na capacidade pulmonar, desenvolvimento de asma e redução na expectativa de vida (MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE, 2017).

2.1.2 Dióxido de Nitrogênio (NO_2)

É um poluente com ação altamente oxidante, sua presença é fator de extrema importância para a formação do ozônio troposférico. Além de efeitos sobre a saúde humana, apresenta também influência sobre as mudanças climáticas globais.

As fontes de O_3 podem ser tanto naturais quanto antropogênicas. A primeira refere-se a atividades vulcânicas, ações bacterianas e descargas elétricas. A segunda, engloba processos de combustão em fontes móveis e fixas. As emissões naturais são em maior escala do que as antropogênicas, porém impactam de forma menor em razão de sua distribuição sobre o globo terrestre.

A exposição a concentrações elevadas desse gás pode causar problemas respiratórios, principalmente para pessoas que já possuem alguma doença pré-existente, além de causar danos severos aos pulmões, de forma semelhante aos provocados pelo enfisema pulmonar. No ambiente, são os causadores de chuvas ácidas e smog fotoquímico (MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE, 2017).

2.1.3 Monóxido de Carbono (CO)

É emitido nos processos de combustão que ocorrem em condições não ideais, em que não há oxigênio suficiente para realizar a queima completa do combustível. A maior parte das emissões em áreas urbanas é decorrente dos veículos automotores.

Este gás tem alta afinidade com a hemoglobina no sangue, substituindo o oxigênio e reduzindo a alimentação deste ao cérebro, coração e para o resto do corpo, durante o processo de respiração. Em baixa concentração causa fadiga e dor no peito, em alta concentração pode levar a asfixia e morte (MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE, 2017).

2.1.4 Partículas Inaláveis (PM_{10})

É uma mistura complexa de sólidos com diâmetro reduzido, cujos componentes apresentam características físicas e químicas diversas. As fontes principais de material particulado são a queima de combustíveis fósseis, queima de biomassa vegetal, emissões de amônia na agricultura e emissões decorrentes de obras e pavimentação de vias. As PM_{10} são um tipo de material particulado que são inaláveis, com diâmetro inferior a 10 micrómetros (μm).







Estudos indicam que os efeitos do material particulado sobre a saúde incluem:

câncer respiratório, arteriosclerose, inflamação de pulmão, agravamento de sintomas de asma, aumento de internações hospitalares e podem levar à morte (MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE, 2017).

2.2 Análises

Os dados foram coletados para o ano de 2014 a partir das estações do INEA. Duas estações foram escolhidas para o presente estudo com suas respectivas escolas mais próximas: A estação Campo dos Afonsos (Escola Municipal Campo dos Afonsos (CA) localizada a aproximadamente 270 metros da estação) e a estação do Engenhão (Escola Municipal Bolívar (BO) localizada a aproximadamente 87 metros da estação). Foram analisados os seguintes poluentes: Dióxido de Nitrogênio (NO_2), Monóxido de Carbono (CO), Ozônio (O_3) e Partículas Inaláveis (PM_{10}). No caso da estação de Campo dos Afonsos, os dados disponíveis eram apenas dos poluentes NO_2 e O_3 .

As análises foram realizadas de acordo com o Índice de Qualidade do Ar (IQA), apresentado na Tabela 1, que é uma ferramenta matemática utilizada para transformar as concentrações medidas dos diversos poluentes em um único valor adimensional que possibilita a comparação com os limites legais de concentração para os diversos poluentes.

ÍNDICE DA QUALIDADE DO AR (IQA)								
Qualidade	Índice	Níveis de Cautela sobre a Saúde	PTS ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	PM10 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	S02 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	NO2 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	CO (ppm)	O3 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
 Boa	0-50	Seguro à Saúde	0-80	0-50	0-80	0-100	0-4,5	0-80
 Regular	51-100	Tolerável	81-240	51-150	81-365	101-320	4,6-9,0	81-160
 Inadequada	101-199	Insalubre para Grupos Sensíveis	241-374	151-249	366-799	321-1129	9,1-14,9	161-399
 Má	200-299	Muito Insalubre (Nível de Atenção)	375-624	250-419	800-1599	1130-2259	15,0-29,9	400-799
 Péssima	300-399	Perigoso (Nível de Alerta)	625-874	420-499	1600-2099	2260-2999	30,0-39,9	800-999
 Crítica	400 ou maior	Muito Perigoso (Nível de Emergência)	≥ 875	≥ 500	≥ 2100	≥ 3000	≥ 40	≥ 1000

Os índices, até a classificação REGULAR, atendem aos Padrões de Qualidade do Ar estabelecidos pela Resolução CONAMA 03 de 28/06/1990.

Tabela 1 – Índice de Qualidade do Ar (Padrão CONAMA 03).

3 | RESULTADOS

3.1 Estação Engenhão – Escola Municipal Bolívar

O poluente NO_2 não foi monitorado nos 7 primeiros meses do ano (Figura 1A), prejudicando a interpretação dos dados. No caso do CO (Figura 1B), as maiores concentrações ocorreram nos meses mais frios do ano. Isso ocorre já que no inverno a atmosfera encontra-se mais estável e nessa época do ano as inversões térmicas

ocorrem com maior frequência. Estas são caracterizadas pelo resfriamento das camadas de ar próximas à superfície terrestre em relação às camadas superiores, agindo como uma “tampa”. Desta forma, a inversão térmica atua como um inibidor de movimentos verticais, favorecendo a concentração de poluentes. Uma vez que é característico a estabilidade atmosférica, não há a dispersão de poluentes, agravando a qualidade do ar onde se insere a escola.

As concentrações de O_3 se mantiveram bem regulares ao longo do ano, com alguns picos isolados (Figura 1C). Por fim, os registros de PM_{10} apresentaram falhas nos meses de inverno, dificultando as análises (Figura 1D).

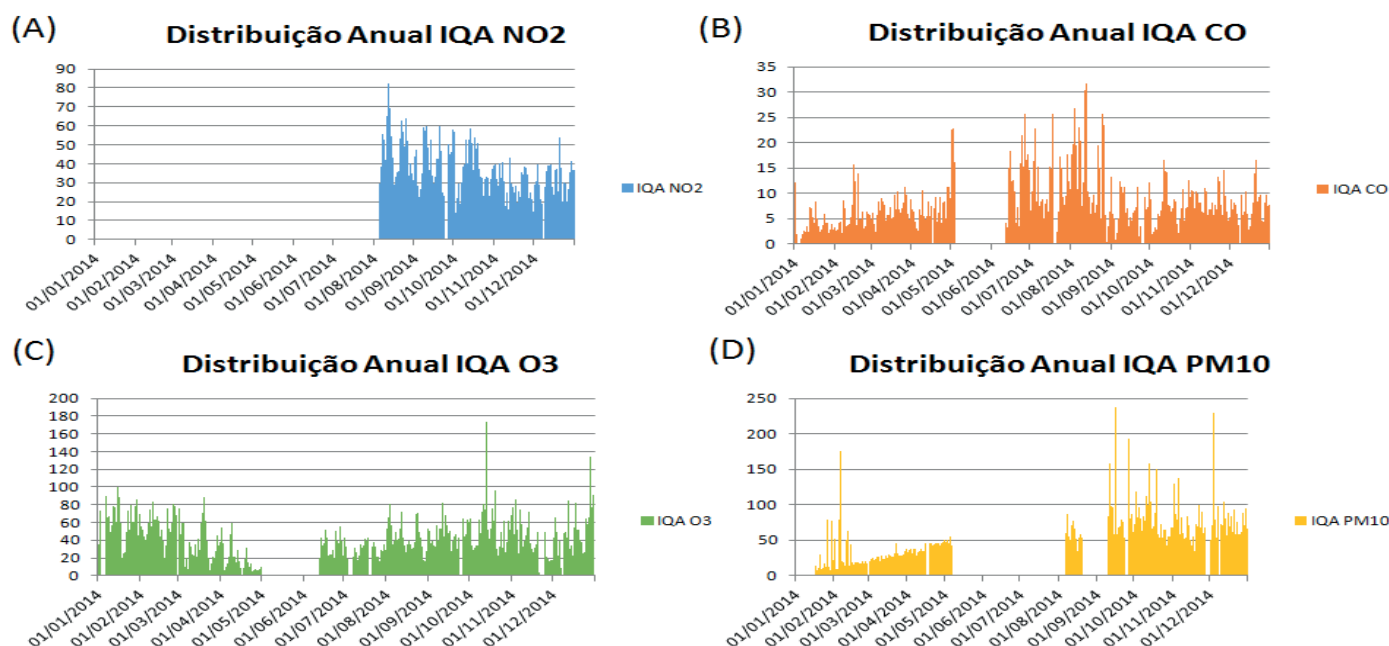


Figura 1 - Distribuição anual do IQA para cada substância na estação do Engenho para o ano de 2014

De acordo com a Tabela 1, observa-se que todos os valores de NO_2 estiveram enquadrados na faixa de qualidade BOA (abaixo de $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$). O CO teve a maioria dos seus valores com qualidade BOA ou REGULAR (até 9 ppm), porém com alguns valores excedendo o tolerável a saúde humana, com qualidade INADEQUADA, MÁ e até PÉSSIMA (acima de 30 ppm), principalmente nos meses mais frios. Os valores de O_3 também estiveram com qualidade BOA na maior parte do tempo (até $80 \mu\text{g}/\text{m}^3$). O PM_{10} também esteve, em geral, com valores entre a categoria BOA (até $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$) e REGULAR ($150 \mu\text{g}/\text{m}^3$) ao longo do ano. Em média, todos os poluentes se apresentaram na faixa de qualidade BOA.

Além da análise da distribuição anual, também foram avaliadas as médias horárias de cada poluente. É possível notar na Figura 2 que, tanto para NO_2 (Figura 2A), quanto para CO (Figura 2B), os maiores picos ocorreram na famosa “hora do rush”, que ocorrem normalmente durante a manhã e no final da tarde. Como esses dois poluentes estão diretamente ligados a processos de combustão nos automóveis,

era esperado que nos horários citados anteriormente as concentrações desses poluentes atingiriam valores altos devido ao maior tráfego de veículos.

O O_3 apresentou maiores valores após os horários de maior incidência de radiação solar, o que se deve ao fato desse gás ser formado através de reações químicas de outros gases (óxidos de nitrogênio e compostos orgânicos voláteis) na presença de luz solar, e esteve na média com qualidade BOA em todos os horários (Figura 2C). O IQA para o PM_{10} obteve pouca oscilação diurna, atingindo também a qualidade BOA para a média horária (Figura 2D).

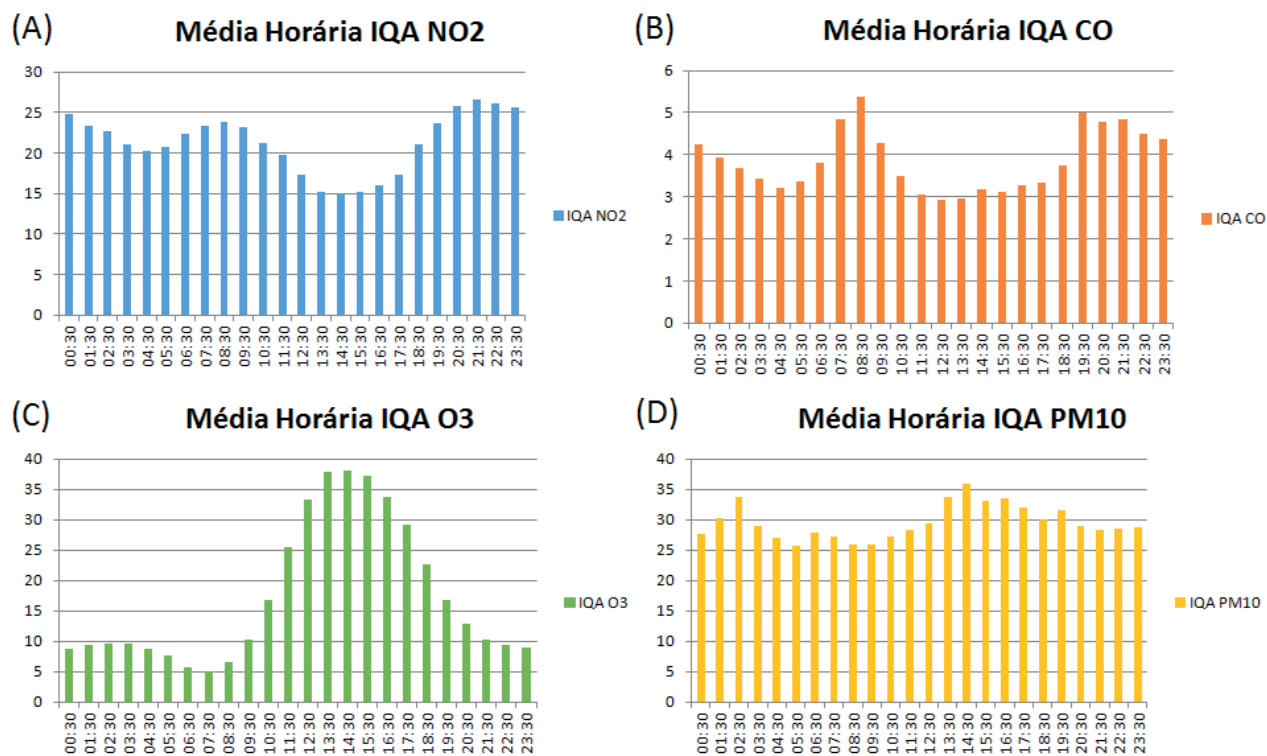


Figura 2 - Média horária do IQA para cada substância na estação do Engenheiro para o ano de 2014.

3.2 Estação Campo Dos Afonsos – Escola Municipal Campo Dos Afonsos

No caso do NO_2 (Figura 3B), verifica-se que as concentrações se mantêm pouco variáveis ao longo do ano, com maiores picos nos meses de inverno e uma pequena queda no final do ano. Um possível motivo para a diminuição de concentração no final do ano é devido às férias escolares e recesso de final de ano, diminuindo, assim, a quantidade de veículos na rua.

No caso do Ozônio (Figura 3A), observa-se que as concentrações também se mantiveram pouco variáveis ao longo do ano, com maiores valores de janeiro a abril. De acordo com o conteúdo da Tabela 1, o NO_2 esteve com a qualidade do ar classificada como BOA durante todo o ano, visto que seus valores foram menores do que $100 \mu g/m^3$. Já o O_3 não apresentou valores tão bons. No começo do ano, configurou-se uma qualidade do ar classificada como INADEQUADA, ou seja, insalubre para os grupos sensíveis. No restante do ano manteve-se o predomínio

do índice REGULAR, exceto em alguns picos. Na média, para este ano, ambos os parâmetros estiveram com o padrão de qualidade BOA.

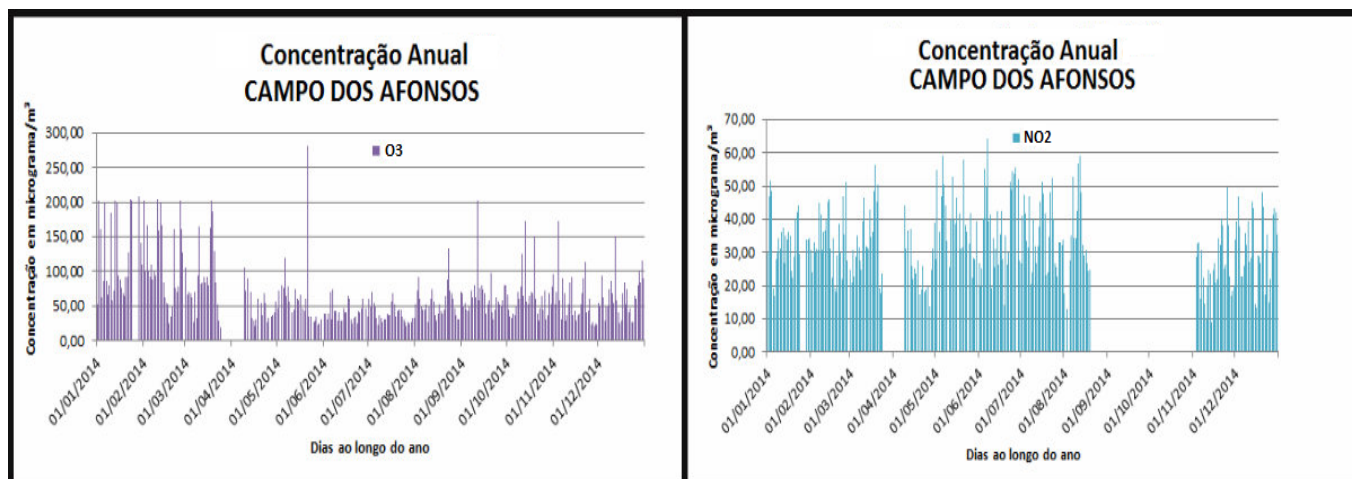


Figura 3 - Distribuição anual do IQA para cada substância na estação de Campos dos Afonsos para o ano de 2014.

Para a média horária, os valores de NO₂ (Figura 4B) com maior concentração de poluentes aconteceram também no “horário do rush”, conforme observado na Escola Municipal Bolívar. Os valores de O₃ (Figura 4A) seguem exatamente a quantidade de radiação solar que chega na superfície terrestre e reage com o NO₂, visto que a hora de menor concentração de NO₂ é exatamente o momento em que a concentração de O₃ fica mais alta.

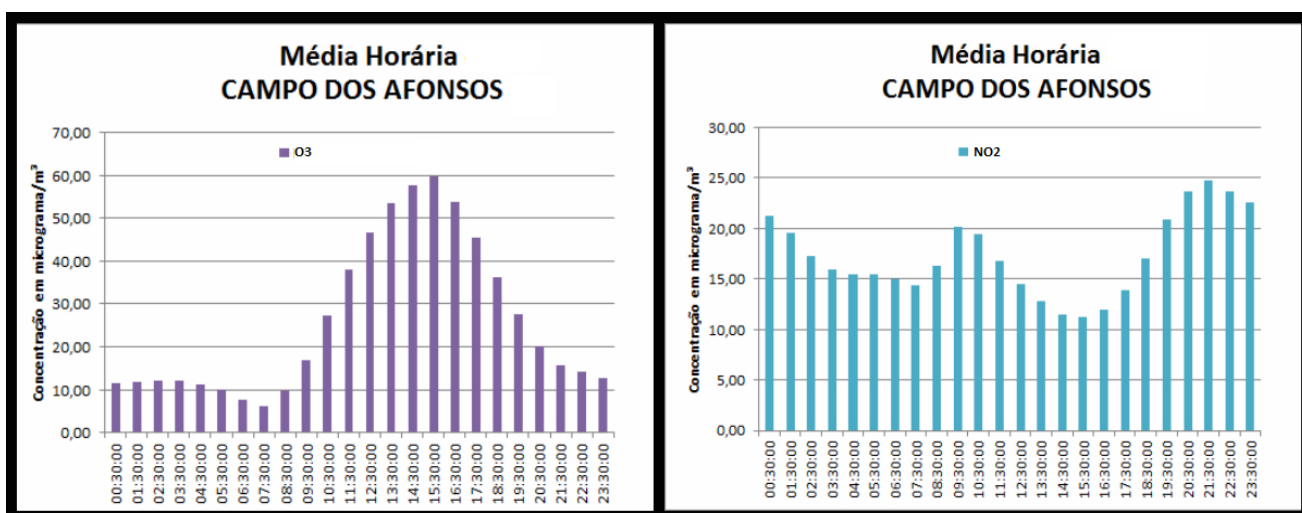


Figura 4 - Média horária do IQA para cada substância na estação de Campos dos Afonsos para o ano de 2014.

4 | CONCLUSÃO

Os resultados se mostraram, na média, satisfatórios, visto que todos os poluentes encontraram-se com índice de qualidade BOA ao longo do ano. Isso indica

que, no geral, os alunos, professores e funcionários de ambas as Escolas Municipais não correm riscos sérios de saúde no ambiente em que se encontram. Na Escola Municipal Campo dos Afonsos, os maiores picos foram de O_3 e estes ocorreram no início do ano, chegando a atingir a categoria INADEQUADA. Na Escola Municipal Bolívar, o poluente CO foi o que obteve maiores picos, atingindo a qualidade PÉSSIMA em alguns casos, principalmente no inverno. Ressalta-se que esse estudo não se deteve em casos isolados, mas sim na média da concentração de cada poluente para o ano de 2014, sendo necessária a continuidade destas análises para os próximos anos, visando conclusões mais abrangentes.

REFERÊNCIAS

AVIGO JUNIOR, D. *Qualidade do Ar em Escolas de Curitiba*. 2008. Dissertação de Mestrado - Universidade Positivo, Curitiba-PR, 2008.

BRICKUS, L. S. R.; AQUINO NETO, F. R. A qualidade do ar de interiores e a química. *Química Nova*, São Paulo, v. 22, n. 1, p. 65-74, 1999.

FERREIRA, A. M. C; CARDOSO, S. M. Estudo exploratório da qualidade do ar em escolas de educação básica, Coimbra, Portugal. *Revista Saúde Pública*, 2013.

MENDELL, M. J.; HEATH, G. A. Do indoor pollutants and thermal conditions in schools influence student performance? A critical review of the literature. *Indoor Air*, Dinamarca, v. 15, p. 27-52, 2005..

MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE. Poluentes atmosféricos. Disponível em: <[http://www.mma.gov.br/cidades-sustentaveis/qualidade-do-ar/poluentes-atmosf%>. Acesso em: 15 jun. 2017](http://www.mma.gov.br/cidades-sustentaveis/qualidade-do-ar/poluentes-atmosf%c3%a9ricos#ozonio)

NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE COBRE (II): AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS, MORFOLÓGICAS E TÉRMICAS PARA APLICAÇÃO EM CATÁLISE

Maria Iaponeide Fernandes Macêdo

Fundação Centro Universitário Estadual da Zona
Oeste – UEZO
Rio de Janeiro - RJ

Pedro Luiz Ferreira de Sousa

Fundação Centro Universitário Estadual da Zona
Oeste – UEZO
Rio de Janeiro - RJ

Karine Loíse Corrêa Conceição

Fundação Centro Universitário Estadual da Zona
Oeste – UEZO
Rio de Janeiro - RJ

Neyda de la Caridad Om Tapanes

Fundação Centro Universitário Estadual da Zona
Oeste – UEZO
Rio de Janeiro - RJ

Roberta Gaidzinski

Fundação Centro Universitário Estadual da Zona
Oeste – UEZO
Rio de Janeiro - RJ

RESUMO: O presente trabalho reporta a avaliação estrutural, morfológica e térmica das nanopartículas de CuO, visando o entendimento de suas propriedades para incorporá-lo em matrizes para aplicação em catálise. O CuO foi sintetizado pelo método da coprecipitação a partir do $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (0,1 e 0,2 mol/L) e NaOH (1 mol/L). As concentrações dos precursores e as temperaturas de reação de 50 e 75°C foram

monitoradas e as nanopartículas obtidas foram caracterizadas por DRX, TEM, MEV e TGA. Os DRX apresentaram perfis semelhantes com pequenas variações na intensidade e largura dos picos. Comparados os DRX com o padrão, se confirma a formação de CuO. As amostras apresentaram picos em $2\theta=35,6$; $38,7$ e $48,9^\circ$ que correspondem aos planos cristalográficos (002) e (-111); (200) e (111); (-202) respectivamente do CuO na célula monoclinica. A amostra sintetizada a 75°C e 0,1mol/L apresentou picos adicionais pela formação de brochantite ($2\theta=25^\circ$) e de posnjakite, ($2\theta=30^\circ$), indicando que o aumento da temperatura e o uso de concentrações menores dificulta a eliminação do íon sulfato na formação do CuO puro. O tamanho das partículas foi estimado pela equação de Scherrer, usando o pico em $2q=35,6^\circ$. O tamanho médio de partículas foi entre 8,8 a 13,4 nm. As imagens de MEV e TEM apresentaram agregados de cristalitos na forma de bastões. A TGA mostrou perda de massa de 5,1% até a temperatura de decomposição do CuO (900°C). O método investigado tem vantagem de ser simples, rápido e de baixo custo.

PALAVRAS-CHAVE: Nanopartículas, óxido de cobre (II), coprecipitação, propriedades.

ABSTRACT: The present work reports the structural, morphological and thermal evaluation

of the CuO nanoparticles, aiming the understanding of their properties to incorporate it in matrices for application in catalysis. CuO was synthesized by the coprecipitation method from $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (0.1 and 0.2 mol/L) and NaOH (1 mol/L). The concentrations of the precursors and the reaction temperatures of 50 and 75°C were monitored and the nanoparticles obtained were characterized by XRD, TEM, MEV and TGA. The XRD presented similar profiles with small variations in the intensity and width of the peaks. Comparing the XRD with the standard, CuO formation is confirmed. The samples presented peaks at $2\theta=35.6$; 38.7 and 48.9° corresponding to the crystallographic planes (002) and (-111); (200) and (111); (-202) respectively of CuO in the monoclinic cell. The sample synthesized at 75°C and 0.1 mol/L presented additional peaks due to the formation of brochantite ($2\theta=25^\circ$) and posnjakite ($2\theta=30^\circ$), indicating that increasing temperature and lower concentrations make it difficult to eliminate of the sulfate ion in the formation of pure CuO. The particle size was estimated by the Scherrer equation, using the peak at $2\theta=35.6^\circ$. The mean particle size was between 8.8 and 13.4 nm. SEM and TEM images showed aggregates of crystallites in the form of rods. TGA showed a mass loss of 5.1% up to the decomposition temperature of CuO (900°C). The method investigated has the advantage of being simple, fast and low cost.

KEYWORDS: Nanoparticles, copper (II) oxide, coprecipitation, properties

1 | INTRODUÇÃO

O interesse por materiais nanoestruturados e suas propriedades têm sido considerado como uma das fronteiras científicas para o século 21 e investigados em áreas cada vez mais abrangentes. Os nanomateriais têm recebido muita atenção em razão do aparecimento de novas propriedades incluindo a grande área superficial e alta atividade de reação. Devido ao rápido desenvolvimento da nanotecnologia, os nanomateriais com várias formas e diâmetros têm sido preparados e usados em alguns produtos industriais e em commodities.

Entre os diversos materiais que podem ser desenvolvidos com dimensões nanométricas, os óxidos metálicos, têm recebido muita atenção do ponto de vista científico e tecnológico por ser a classe de nanomateriais com propriedades diversificadas.

Entre os diversos óxidos metálicos, o óxido de cobre (II) se destaca por ser um material semicondutor com excelentes propriedades físicas e químicas, que podem ser amplificadas pelas mudanças nas suas nanoestruturas.

A obtenção de nanoestruturas exige muita atenção e um rigoroso monitoramento, desde a escolha da metodologia, o tipo de precursores, a concentração e temperatura de reação, que muito influenciam nas interações eletrostáticas, impedimentos estéricos, morfologia e tamanho dos materiais nanoestruturados (DAFF, 2009).

Nanopartículas (NPs) de óxido de cobre são interesse tecnológico em razão das suas propriedades físicas e químicas, e vem atraindo atenções especiais em vários campos, exibindo uma gama de propriedades, tais como, supercondutividade

a alta temperatura, efeitos de correlação de elétrons e dinâmica de spin (CAUA, 1990; TRANQUARD, 1995). Como um composto semiconductor com uma estrutura monoclinica, possui propriedades fotovoltaicas e fotocondutoras úteis devido as estruturas cristalinas de CuO possuírem um gap de banda estreita (XU, 1999).

Além dessas propriedades, as NPs de CuO possuem características que podem melhorar a viscosidade do fluido e a condutividade térmica. Essas propriedades fazem delas um material econômico em energia e que pode melhorar o efeito da conversão de energia (NAMBURU, 2007).

As NPs de CuO foram aplicadas em diferentes áreas, incluindo baterias (ZHANA, 2005), supercondutores de alta temperatura (DAR, 2008), conversão de energia solar (YIN, 2005), emissores de emissão de campo (DAR, 2008) sensores de gás (JAMMI, 2009) e catálise (ZHOU, 2006).

Para a catálise industrial, as NPs de CuO podem substituir os catalisadores de metais nobres para oxidação de monóxido de carbono (CHANG, 2005), o que reduziria o custo de produção e melhoraria a eficiência catalítica.

A suspensão de NPs de CuO possui excelente condutividade térmica e pode ser utilizada como fluido de transferência de calor em máquinas operatrizes (HERNÁNDEZ-BALTEZ, 2008), podem ser misturadas com polímeros para obter compósitos com propriedades químicas e físicas únicas e usado para reduzir o atrito (HERNÁNDEZ-BALTEZ, 2010), e consertar superfícies desgastadas; ainda podem ser usadas como aditivos em lubrificantes, polímeros/plásticos e revestimentos metálicos (PAN, 2010).

Além disso, as áreas superficiais altas e as morfologias diferenciadas dos cristais conferem as NPs de CuO atividade antimicrobiana com baixo custo e baixa toxicidade (STOIMENOU, 2008; REN, 2009; ANANTH, 2014).

Dentre os vários métodos para obtenção de nanopartículas de CuO (DAREZERESHKI, 2011), o método da coprecipitação pode ser excelente, quando monitorado para que o processo de precipitação seja quantitativo e simultâneo, sem que ocorra a separação preferencial de alguns dos constituintes nos precipitados formados. Para tal, é necessário um controle rígido dos parâmetros como o pH da solução, viscosidade, temperatura, concentração dos reagentes e controle nas diferenças de solubilidade entre as várias fases precipitantes que afetam fortemente a cinética de precipitação, para a obtenção de pós homogêneos e com características desejadas.

Neste sentido, o presente trabalho teve como objetivo a síntese de nanopartículas de CuO pelo método da coprecipitação visando o estudo da influência da temperatura (50 e 75°C) e da variação da concentração do $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (0,1 e 0,2 mol/L) com o agente precipitante NaOH (1 mol/L) na formação de CuO com única fase cristalina e com intervalo pequeno do tamanho médio dos cristalitos para aplicação catalíticas.

2 | MATERIAIS E MÉTODOS

Os reagentes químicos usados para obtenção das nanopartículas de CuO foram de grau analítico, pureza de 99,999 %, da marca VETEC e foram utilizados sem prévia etapa de purificação. Todas as soluções aquosas foram preparadas com água deionizada (Sistema Mili-Q de purificação de água, Millipore Inc., USA) com resistividade maior que 18 MΩ/cm.

2.1 Síntese das nanopartículas de CuO pelo método da coprecipitação

As nanopartículas de óxido de cobre (II) foram sintetizadas a partir de uma solução aquosa de sulfato de cobre penta hidratado ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) que foi colocada em uma balão de três bocas (200 mL) preso em um suporte universal. Neste balão foram colocados o termômetro, uma bureta (contendo o agente precipitante, NaOH, para adição gota a gota) e por último, uma tampa para evitar a evaporação da solução e acesso para monitoramento do pH. A agitação foi feita com um agitador magnético contendo controle de temperatura e nível de agitação.

Os ensaios foram realizados nas temperaturas (50 e 75°C) e nas concentrações de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (0,1 e 0,2 mol/L) e NaOH (1mol/L), para avaliar o efeito destes parâmetros nas características das nanopartículas de CuO. O precipitado obtido em cada ensaio foi submetido ao processo de filtração e secagem em estufa a vácuo por 3h a 80°C. (CONCEIÇÃO, 2016; SOUSA, 2018; MACÊDO, 2018).

2.2 Caracterização das nanopartículas de CuO

Difração de raios X - As medidas de DRX foram utilizadas para acompanhar a formação e a evolução das fases cristalinas com variação em 2θ de 5 até 80°, com passo de 0,02° e tempo de integração de 2s por passo. Esta técnica forneceu informações sobre a estrutura cristalina da amostra, ou seja, a organização do material a longa distância. Os dados de DRX foram obtidos em um equipamento da Rigaku, modelo Miniflex II, utilizando radiação Cu K α ($\lambda=1,5406 \text{ \AA}$). As amostras em forma de pó foram colocadas em porta-amostras, levadas ao difratômetro de raios X e analisadas com tensão de 40 kV e corrente de filamento de 150 mA. Os difratogramas das amostras foram analisados e comparados com fichas cristalográficas JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) e ICSD (Inorganic Crystal Structure Data Base) obtidas pelo método computacional. Os DRX também foram utilizados para estimar o tamanho dos cristalitos de acordo com a equação de Scherrer.

Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM) - As imagens de TEM foram realizadas no microscópio de transmissão, marca modelo JEOL-JEM1011, com potencial elétrico de aceleração de 300 kV. As amostras foram preparadas gotejando-se uma dispersão das amostras em isopropanol, que foram previamente sonicadas por 5 min, em uma grade de cobre de 300 mesh recoberto com filme de carbono e

analisadas pelo MET após 48h de secagem à temperatura ambiente.

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) - As imagens de MEV foram realizadas em um microscópio modelo JEOL JSM-6390V. As amostras foram colocadas em porta amostra e recobertas com ouro, e colocada em ultra vácuo por 1h. As imagens foram obtidas com tensão de aceleração de 15 KV e ampliações de 500X.

Análise termogravimétrica (TGA) - As curvas de TGA foram realizadas em um analisador térmico simultâneo NETZSCH STA 44 F3. A amostra foi colocada em um porta amostra de platina sob atmosfera de N_2 com fluxo de 10 mL/min e taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ e intervalo de 25 a 1000°C .

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

O sulfato de cobre (CuSO_4) é o reagente de cobre mais comum, apresenta-se na forma de cristais azuis em razão das suas águas de hidratação, sua estrutura pentahidratada é melhor descrita como mostra a Figura 1a. O cobre está ligado a quatro moléculas de água e aos átomos de oxigênio de dois ânions sulfato apresentando uma estrutura octaédrica distorcida. A quinta molécula de água não está coordenada diretamente ao cobre, e sim, ligada aos ânions sulfato por meio de ligação de hidrogênio (Figura 1b). A geometria do $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ cristalino é triclinica como apresentado na Figura 1c.

O sulfato de cobre pentahidratado decompõe-se antes de liquefazer, perdendo quatro águas de hidratação entre a temperatura de 110°C a 200°C , graças ao rompimento das interações de Van der Waals. Na temperatura de 650°C , o sulfato de cobre(II) decompõe-se em CuO e SO_3 [LEE, 1999].

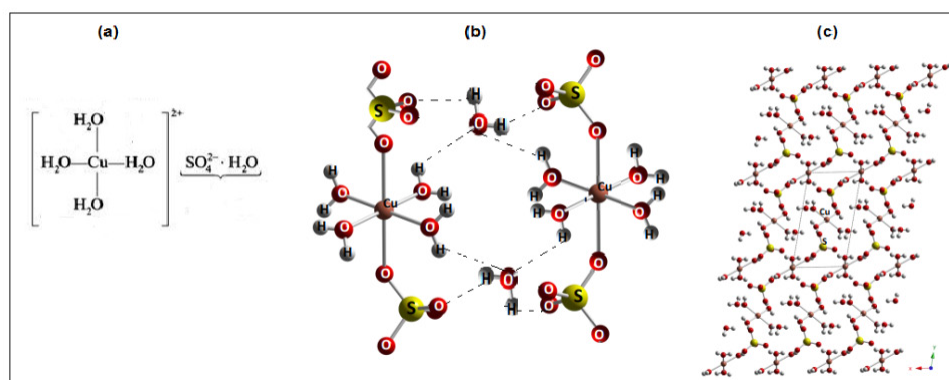


Figura 1. (a) Sulfato de cobre pentahidratado (b) Estrutura octaédrica distorcida e (c) sua geometria triclinica.

Na síntese das nanopartículas de CuO foi observado que ao adicionar o NaOH (1 mol/L), ao sulfato de cobre aquoso, os íons metálicos (Cu^{2+}) são hidrolisados formando rapidamente o composto verde azulado de hidróxido de cobre, $\text{Cu}(\text{OH})_2$,

que possui a estrutura de coordenação quadrado planar instável, e com aquecimento na temperatura desejada e pH alto (~13) a solução vai se transformando na cor marrom até a permanência de um sólido de cor preta característica do CuO (LEE, 1999). Em pH elevado se evita o rápido crescimento das nanopartículas após a nucleação, mantendo a carga eletrostática superficial em seu máximo durante a formação das mesmas e minimizando sua área superficial.

As reações abaixo representam o que acontecem durante a síntese para obtenção do CuO.



Difração de Raios X

A Figura 2 mostra os DRX das amostras e do padrão JCPDS do CuO. Os DRX apresentaram perfis semelhantes com pequenas variações na intensidade e na largura dos picos. Quando comparados os DRX das amostras com o padrão, se confirma a formação de CuO.

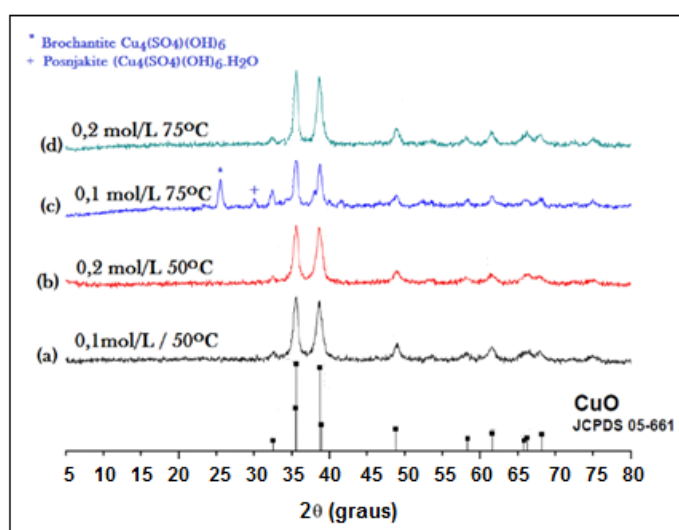


Figura 2. DRX das amostras e do padrão JCPDS do CuO.

As amostras apresentam picos majoritários principais em $2\theta = 35,6; 38,7$ e $48,9^\circ$ que correspondem aos planos cristalográficos e são especificados pelos três índices de Miller na forma (hkl) que são (002) e (-111); (200) e (111); (-202) respectivamente, e pertencem ao sistema cristalino monoclinico do CuO, com base no padrão (JCPDS, 2009). Tem grupo cristalográfico pontual $2/m$ ou $C2h$. O grupo espacial da célula unitária é $C2/c$, e os parâmetros de rede são $a = 4,6837(5)$, $b = 3,4226(5)$, $c = 5,1288(6)$, $\beta = 99,54(1)^\circ$ (VOLANTI, 2008). Nesta estrutura, o átomo de cobre é

coordenado a quatro átomos de oxigênio numa configuração quadrado planar como mostra a Figura 3.

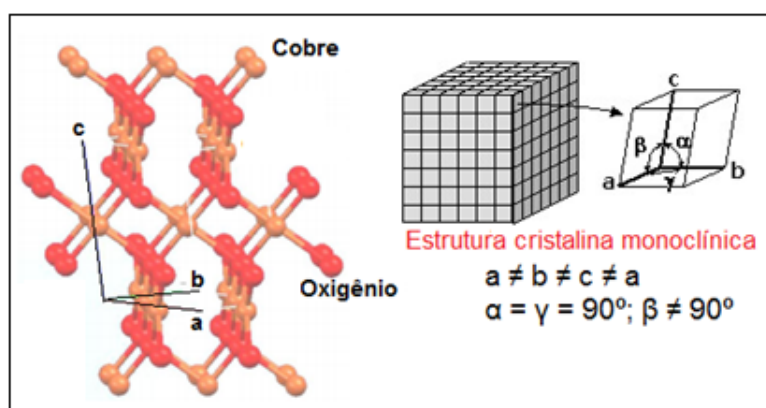


Figura 3. Representação da célula unitária do CuO.

O difratograma de raios X da Figura 2c, sintetizada a (0,1 mol/L e 75°C), foram observados picos adicionais em ($2\theta = 25$ e 30°) em razão da formação de *brochantite* ($\text{Cu}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_6$) e de *posnjakite* ($\text{Cu}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$), respectivamente, confirmados pela fichas cristalográficas do ICSD (LANGE, 2010; ICSD, 2009), indicando que o aumento da temperatura de (50 para 75°C) e concentrações menores de (0,2 para 0,1 mol/L) dificulta a eliminação do íon sulfato na formação do óxido de cobre, corroborando com Darezereshki e colaboradores (DAREZERESHKI, 2011) que obtiveram resultados semelhantes ao utilizar CuSO_4 como precursor.

O CuO em meio alcalino (pH~13) é a forma mais estável (FROST, 2003) e a brochantite se torna a fase mais estável se o pH estiver entre 4 e 6.

O tamanho dos cristalitos pode ser estimado aplicando a equação de Scherrer (3), a qual utiliza a largura dos picos na metade de sua intensidade em radianos (FWHM) como parâmetro para determinar o tamanho médio de cristalito em nm, (D); o ângulo de incidência (q) em radianos e o comprimento de onda incidente ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$).

$$D = \frac{0,9 \lambda}{FWHM \cos\theta} \quad (3)$$

Pelos resultados dos DRX (Figura 2) observa-se que o pico de maior intensidade é em $2\theta = 35,6^\circ$. Os parâmetros, ângulo de pico (θ) e FWHM foram calculados utilizando o software Origin 7 e determinados o tamanho médio dos cristalitos para as amostras (a, b, c e d) obtendo-se valores de 8,8; 9,0; 12,8 e 13,4 nm, respectivamente. Os resultados indicam que a temperatura de reação e a concentração dos precursores influenciam no tamanho de cristalito.

Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)

A Figura 4 mostra as imagens de TEM em campo claro para as nanopartículas de CuO que se apresentaram na temperatura de 50°C como aglomerados de cristalitos entre 8,8-9,0 nm e com estruturas tridimensionais. Com o aumento da temperatura (75°C) os cristalitos apresentaram dimensões maiores com uma orientação linear, com tamanho médio entre 9,5-13,4 nm.

A Figura 4c apresenta estruturas irregulares que corresponde às condições de reação onde as partículas sintetizadas apresentaram misturas de óxido de cobre (brochantite e posnjakite) detectados pelo DRX.

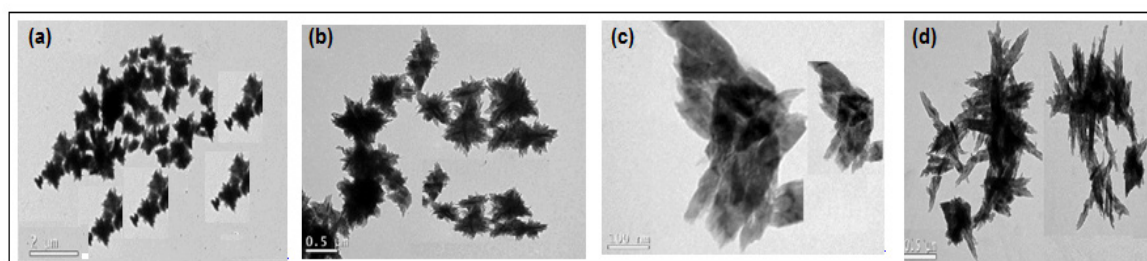


Figura 4. Imagens de TEM das nanopartículas de CuO. (a e b) sintetizadas a $0,1 \text{ molL}^{-1}/50^\circ\text{C}$ e $0,2 \text{ molL}^{-1}/50^\circ\text{C}$, (c e d) sintetizadas a $0,1 \text{ molL}^{-1}/75^\circ\text{C}$ e $0,2 \text{ molL}^{-1}/75^\circ\text{C}$.

O tamanho de cristalitos calculados a partir das imagens TEM e os valores obtidos pela equação de Scherrer, apresentaram uma boa correlação.

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A Figura 5 mostra as imagens de MEV das nanopartículas de CuO, onde se observam agregados de cristalitos na forma de bastões.

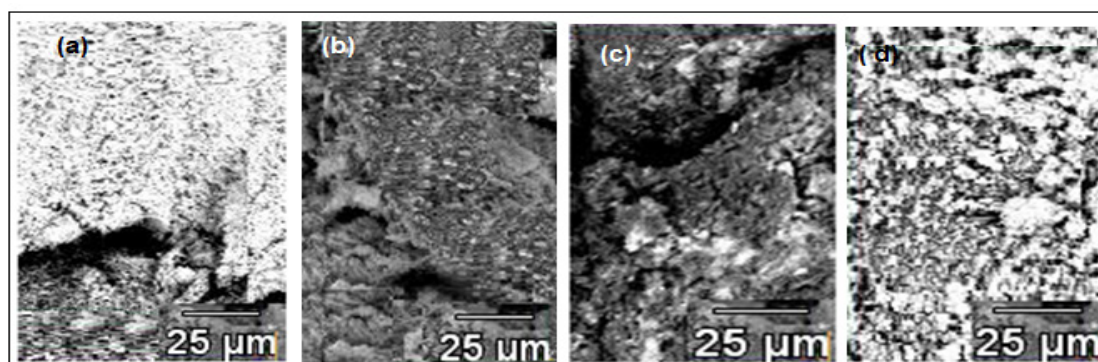


Figura 5. Imagens de MEV das nanopartículas de CuO. (a e b) sintetizadas a $0,1 \text{ molL}^{-1}/50^\circ\text{C}$ e $0,2 \text{ molL}^{-1}/50^\circ\text{C}$, (c e d) sintetizadas a $0,1 \text{ molL}^{-1}/75^\circ\text{C}$ e $0,2 \text{ molL}^{-1}/75^\circ\text{C}$.

A Figura 6 mostra a curva de TGA da amostra com menor tamanho de cristalitos, ou seja, a amostra sintetizada a $0,1 \text{ mol/L}$ e 50°C . A curva de TGA mostra o primeiro evento na faixa de temperatura entre 25 e 136°C uma perda de massa de 3,6%

(m/m) em razão da vaporização de água e um segundo evento, na temperatura de 283°C associado a uma perda de massa de 1,5% (m/m) devido a eliminação de água de cristalização. Em razão de uma baixa perda de massa total (5,1% (m/m)) as nanopartículas apresentam boa estabilidade térmica, da temperatura ambiente até a temperatura de decomposição do CuO (900°C).

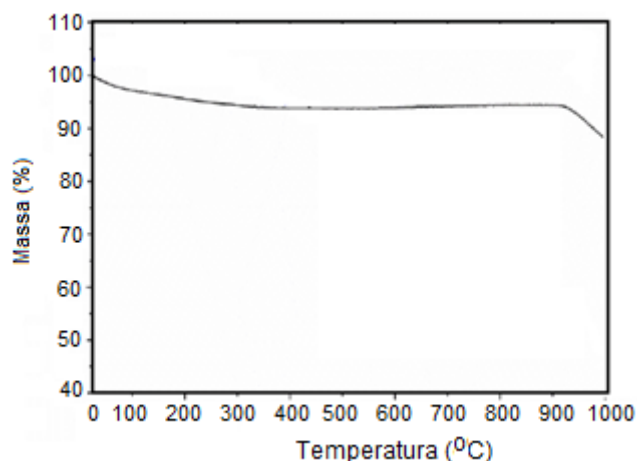


Figura 6. Curva de TGA das nanopartículas de CuO sintetizada a 0,1 mol/L e 50°C.

4 | CONCLUSÃO

A formação de nanopartículas de CuO com tamanho médio de 8,8 nm observadas pelo DRX, indica que o método de coprecipitação pode gerar materiais cristalinos puros, que é fundamental na obtenção e aplicação do material final desejado, e com vantagens da metodologia ser simples, rápida e de baixo custo.

As nanopartículas foram observadas pelo MEV e TEM como agregados de cristalitos na forma de bastões. O tamanho dos cristalitos calculados a partir das imagens de TEM e os valores obtidos pela equação de Scherrer apresentaram uma boa correlação.

A temperatura de reação tem influência na orientação de crescimento dos cristais. Na temperatura de 50°C, os cristalitos se aglomeram em estruturas tridimensionais e na temperatura de 75°C, o crescimento dos cristais segue uma orientação mais linear semelhante a um bastão.

A curva de TGA apresentou uma perda de massa de 5,1% entre 25 até 900°C, indicando uma boa estabilidade térmica das nanopartículas de CuO.

O material desenvolvido tem potencial para ser investigado quanto às propriedades catalíticas.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao apoio financeiro fornecido pela FAPERJ.

REFERÊNCIAS

- ANANTH, A. et al. **Copper oxide nanomaterials: synthesis, characterization and structure specific antibacterial performance**. Chemical Engineering Journal, v. 262, p. 179-188, 2014.
- CAVA, R.J. **Structural chemistry and the local charge picture of copper oxide superconductors**. Science, v.247, p.656-662, 1990.
- CHANG, H. et al. **Rheology of CuO nanoparticle suspension prepared by ASNSS**. Rev. Adv. Mater. Sci., v.10, p. 128-132, 2005.
- CHOWDHURI, A. et al. **Response speed of SnO₂-based H₂S gas sensors with CuO nanoparticles**. Appl. Phys. Lett., v. 84, p. 1180-1182, 2004.
- CONCEIÇÃO, K. L.C. et al. **Efeito da Concentração de reação na síntese de nanopartículas de óxido de cobre (II) pelo método da coprecipitação**. X Jornada de Ciência e Tecnologia, UEZO-RJ, Rio de Janeiro-RJ, Brasil, 2018.
- DAFF, T. D. et al. **Computer simulations of the effect of atomic structure and coordination on the stabilities and melting behavior of copper surfaces and nanoparticles**. Surface Science, v. 603, n.3, p.445-454, 2009.
- DAR, M.A., et al. **Structural and magnetic properties of CuO nanoneedles synthesized by hydrothermal method**. Appl. Surf. Sci., v. 254, p. 7477-7481, 2008.
- DAREZERESHKI, et al. **A novel technique to synthesis of tenorite (CuO) nanoparticles from low concentration CuSO₄ solution**. Journal of Mining and Metallurgy, Section B: Metallurgy, v. 47, n. 1, p. 73-78, 2011.
- FROST, R. L. **Raman spectroscopy of selected copper minerals of significance in corrosion**. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. v.59, n. 6, p. 1195-1204, 2003.
- HERNÁNDEZ BATTEZ, A. et al. **CuO, ZrO₂ and ZnO nanoparticles as antiwear additive in oil lubricants**. Wear, v. 265, p. 422–428, 2008.
- HERNÁNDEZ BATTEZ, A. et al. **Friction reduction properties of a CuO nanolubricant used as lubricant for a NiCrBSi coating**. Wear, v. 268, p. 325-328, 2010.
- ICSD - **Inorganic Crystal Structure Database**, nº. 97704 e nº 100276, 2009.
- JAMMI, S. et al. **CuO nanoparticles catalyzed C-N, C-O, and C-S cross-coupling reactions: Scope and mechanism**. J. Org. Chem., v. 74, p. 1971–1976, 2009.
- JCPDS - **Joint Committee on Powder Diffraction Standards**, nº 05-661, 2009.
- LALINA, John N. et al., **Principles of Inorganic Materials Design**. New Jersey: John Wiley and Sons, 2010.
- LANGE, A.S. et al. **Synthesis and optical characterization of copper oxide nanoparticles**. Advances in Applied Science Research v.1, n.2, p. 36-40, 2010.
- LEE, J.D., **Química Inorgânica, não tão concisa**, 5ed, Edgard Blucher Ltda, São Paulo-SP, 1999.
- MACÊDO, M.I.F. et al. **Síntese e caracterização de nanopartículas de óxido de cobre (II) para aplicação como material antimicrobiano**. 23º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Foz do Iguaçu-PR, Brasil, p. 3782-3792, 2018.

- NAMBURU, P.K. et al. **Viscosity of copper oxide nanoparticles dispersed in ethylene glycol and water mixture.** *Exp. Therm. Fluid Sci.*, v.32, p. 397-402, 2007.
- PAN, X. et al. **Mutagenicity evaluation of metal oxide nanoparticles by the bacterial reverse mutation assay.** *Chemosphere*, v.79, p. 113–116, 2010.
- REN, G. et al. **Characterisation of copper oxide nanoparticles for antimicrobial applications.** *Int. J. Antimicrob. Agents*, v. 33, p.587–590, 2009.
- SOUSA, P.L.F. et al. **Propriedades morfológicas e térmicas das nanopartículas de óxido de cobre (II) para aplicação catalítica.** XI Jornada de Ciência e Tecnologia, UEZO-RJ, Rio de Janeiro-RJ, Brasil, 2018.
- STOIMENOV, P.K. et al. **Metal oxide nanoparticles as bactericidal agents.** *Langmuir*, v. 18, p. 6679–6686, 2008.
- TRANQUADA, J.M. et al. **Evidence for stripe correlations of spins and holes in copper oxide superconductors.** *Nature*, v.375, p.561-563, 1995.
- VOLANTI, D.P. et al. **Synthesis and characterization of CuO flower nanostructure processing by a domestic hydrothermal micro-wave.** *Journal of Alloys and Compounds*, v. 459, p. 537-542, 2008.
- XU, J.F. et al. **Preparation and characterization of CuO nanocrystals.** *Journal Solid State Chemistry*, v.147, p.516-519,1999.
- YIN, M. et al. **Copper oxide nanocrystals.** *J. Am. Chem. Soc.*, v. 127, p. 9506-9511, 2005.
- ZHANG, D. W. et al. **Cu nanoparticles derived from CuO electrodes in lithium cells.** *Nanotechnology*, v.16, p. 2338-234, 2005.
- ZHOU, K. et al. **Synthesis, characterization and catalytic properties of CuO nanocrystals with various shapes.** *Nanotechnology*, v.17, p.3939-3943, 2006.

A ROBOTICA EDUCACIONAL LIVRE COMO METODOLOGIA ATIVA PARA A PROMOÇÃO DA APRENDIZAGEM SIGNIFICATIVA EM CIÊNCIAS E TECNOLOGIAS

Elcio Schuhmacher

Universidade Regional de Blumenau (FURB) /
Depto de Física / Programa de Pós Graduação
Stricto Sensu em Ensino de Ciências Naturais e
Matemática / email: elcio@furb.br

Currículo Lattes: [http://buscatextual.cnpq.br/
buscatextual/visualizacv.do?id=K4788598Z7](http://buscatextual.cnpq.br/buscatextual/visualizacv.do?id=K4788598Z7)

Vera R. N. Schuhmacher

Universidade do Sul de Santa Catarina (UNISUL)
/Departamento ou Laboratório/Programa de PG
(se for o caso)/email: vera.schuhmacher@unisul.
br

Currículo Lattes: [http://buscatextual.cnpq.br/
buscatextual/visualizacv.do?id=K4762212H5](http://buscatextual.cnpq.br/buscatextual/visualizacv.do?id=K4762212H5)

RESUMO: Neste artigo são apresentados resultados do projeto de pesquisa-ação realizada pelo Grupo de Estudos em Tecnologia Educacional – GETEC-EDU, o qual foi usada a estratégia Robótica Educacional Livre [REL], como motivação para a aprendizagem de conceitos de ciências e tecnologias. A teoria de assimilação de David Ausubel é usada no desenvolvimento da uma metodologia ativa designada por “*Ensino do Pensamento Computacional por meio da Robótica Educativa Livre – EPECREL*”. Este trabalho apresenta a EPECREL, como uma estratégia ativa, para a superação de concepções prévias e como ancoradouro de novas informações e conceitos considerados relevantes e inclusivos, na

medida em que os aprendentes trabalham na construção de artefatos tecnológicos. Conclui-se que uma estratégia ativa como a REL, tem potencial de auxiliar no processo de interação cognitiva, pois o aprendente se sente motivado, dentro de um ambiente social colaborativo, a assumir responsabilidades, estimulado a pensar, argumentar e trabalhar coletivamente entre outras ações e que permitem que novos conceitos sejam assimilados e usados durante as explicações dadas pelos aprendentes. Neste sentido reforça-se a ideia de que a motivação do aprendente e a sua disposição na construção dos artefatos tecnológicos, são partes fundamentais no desenvolvimento de habilidades e para a ocorrência de uma Aprendizagem Significativa.

PALAVRAS-CHAVE: Concepções Prévias, Aprendizagem Significativa, Robótica Educacional Livre.

ABSTRACT: The theory of assimilation of David Ausubel is used in the development of an active methodology called “Teaching of Computational Thinking through Free Educational Robotics - EPCREL”. We present the results of the research project carried out by the Group of Studies in Educational Technology - GETEC-EDU, in which the Free Robotics Educational strategy [REL] was used as motivation for learning science and technology concepts. This

paper presents the EPCREL as a strategy for overcoming empirical conceptions and how relevant and inclusive information was incorporated, as learners worked on the construction of technological artifacts and functioned as an anchor for new ideas and concepts. It is concluded that an active strategy such as REL has the potential to assist in the process of cognitive interaction, since the learner is motivated, within a collaborative social environment, to assume responsibilities, stimulated to think, argue and work collectively among other actions and that allow new concepts to be assimilated and used during the explanations given by the learners. In this sense it is reinforced the idea that the motivation of the learner and their disposition in the construction of the technological artifacts, are fundamental parts in the development of abilities and for the occurrence of Meaningful Learning

KEYWORDS: Meaningful Learning, Empirical Conceptions, Free Robotics Educational.

1 | INTRODUÇÃO

O conhecimento científico e tecnológico representam conhecimentos que permitiram o domínio de habilidades que estão sendo percebidos no presente, e os novos conhecimentos científico e tecnológico representam inovações que estão sendo compartilhadas pelo desenvolvimento do raciocínio computacional.

Tecnologia, segundo o Dicionário *on line Priberam* da Língua Portuguesa (2018), é uma “ciência cujo objeto é a aplicação do conhecimento técnico e científico para fins industriais e comerciais” e um “conjunto dos termos técnicos de uma arte ou de uma ciência”. E o Conhecimento é definido no dicionário Priberam, como “o ato ou o efeito de conhecer” “experiência” “ideia ou noção”.

Em outras palavras e a partir do conhecimento que se entende como as coisas funcionam, se pode vislumbrar como funciona a tecnologia usada na satisfação de alguma necessidade, e a partir do conhecer ter-se a uma noção de como a sociedade está sendo estruturada e quais os caminhos futuros.

Tem-se então, que o saber auxilia a desenvolver habilidades e competências, que ajudam o aprendiz a ter sucesso, ideia essa corroborada por Perrenoud, quando afirma que competência é a “*capacidade de agir eficazmente em um determinado tipo de situação, apoiada em conhecimentos, mas sem limitar-se a eles*” (PERRENOUD 1999, p. 7). Ou ainda, Perrenoud afirma que o conhecimento organizado, permite enfrentar de forma eficaz situações equivalentes, pois articula significados e recursos cognitivos com saberes, capacidades, atitudes, informações e valores, tudo isso de maneira rápida, criativa e conexa. (PERRENOUD, 1999).

O aprendiz quando solicitado a resolver um problema, se apoia em referências¹ próprios, em saberes aprendidos pela interação social, tendo que, muitas vezes, o conhecimento organizado científico ou tecnológico não faz parte dos referências adotados, pois o conhecimento disciplinar estruturado é apresentado e usado apenas no ambiente escolar e é descontextualizado do conhecimento cotidiano. Por não

estar estruturado no cognitivo o conhecimento científico não influencia o referencial do aprendente, o qual continua a resolver situações de forma não organizada e, muitas vezes, apenas por tentativas e erros.

Neste artigo parte-se do pressuposto de que o conhecimento não é construído pelo simples toque, observação, demonstração ou somente por manipular ou construir determinado artefato. O conhecimento é assimilado e sua retenção ocorre quando se consegue organiza-lo, estrutura-lo, mas principalmente, quando consegue-se argumentar e relacionar-se logicamente sobre o ocorrido com o objeto.

Para Ramozzi-Chiarottino (1988, p. 3) *“conhecer não é somente explicar; e não é somente viver: conhecer é algo que se dá a partir da vivência (ou seja, da ação sobre o objeto do conhecimento) para que este objeto seja imerso em um sistema de relações”*.

O trabalho usou de dois norteadores, primeiro considera-se que é durante a interação do aprendente, na qual ele usa de uma estratégia e de seus referenciais, para desmontar e reconstruir artefatos tecnológicos, de forma colaborativa, é que ocorre a assimilação de novos conceitos e que estes irão interagir com os conhecimentos prévios, conceitos internalizados pelo aprendente, pertencentes ao imo, contendo fatos e conceitos abstratos.

E o segundo afirma-se que pela problematização e a interação com as sucatas eletrônicas e componentes, que ocorre durante a aplicação da metodologia EPECREL, é que o aprendente vai organizando, assimilando e retendo conceitos e progressivamente estruturando os novos conceitos ao imo e as respectivas tecnologias.

Foi com estes norteadores que o Grupo de Estudo em Tecnologia Educacional - GETEC-EDU do Programa de Pós-Graduação em Ensino de Ciências Naturais e Matemática da FURB, desenvolveu o projeto **“Clube de Tecnologia”**, aprovado pela Fundação de Amparo à Pesquisa e Inovação do Estado de Santa Catarina - FAPESC, com o objetivo de elaborar uma metodologia de ensino do Pensamento Computacional, usando da Robótica Educacional Livre (REL) para o ensino de ciências e de um Ambiente Multirreferencial, chamado de Clube de Tecnologia.

O ambiente tem a finalidade de que professores possam criar e replicar o Clube com seus alunos fazendo uso da metodologia. E incentivar aprendentes a criarem um clube para reaproveitarem as tecnologias, que se encontram dentro de suas casas e ao seu redor, seja na construção de novos brinquedos ou artefatos eletrônicos, controlados por celular e que traz em si o desenvolvimento de algo novo, de caráter autoral para o aluno. Fornecendo assim noções de ciência, tecnologia e automação e possibilitando o desenvolvimento de habilidades em montagem e programação de robôs.

O desenvolvimento de uma metodologia ativa, que propõe explorar e ensinar conhecimentos científicos e tecnológicos, a partir do uso de sucatas tecnológicas tais como: telefones celulares, computadores, carrinhos de brinquedo e outras

tecnologias, que geralmente são descartadas, é o que torna a metodologia EPECREL potencialmente significativa.

E que esta metodologia explore e questione as concepções prévias dos aprendentes sobre as sucatas e seus componentes, durante o desenvolvimento do projeto, permite que se entenda o funcionamento de tecnologias, desde uma pilha até o domínio da construção e manipulação de um robô.

Para o desenvolvimento da metodologia fez-se necessário uma busca e análise de trabalhos e teorias existentes, pois se trata da necessidade de compreender, como se aprende, de estratégias ativas e definir materiais potencialmente significativos para o ensino e aprendizagem. Esta constatação ratifica a importância da pesquisa, com vistas a analisar a contribuição da metodologia EPCREL- Ensino do Pensamento Computacional por meio da Robótica Educativa Livre, que tem como público alvo aprendentes de escolas da rede pública de ensino.

As concepções postas pela teoria da Aprendizagem Significativa (Ausubel, 2003 Moreira 2011) são, neste trabalho, valorizadas, pois o aprendente apresenta, durante o desenvolvimento da estratégia da REL, seus conhecimentos prévios em um nível ambiental, cognitivo ou social. A sondagem dos conhecimentos ocorre, quando o aprendente necessita explicar ao grupo sobre algum componente do artefato tecnológico que está desmontando ou construindo, ou quando tenha que escrever/ou descrever o projeto de construção. E a colaboração entre aprendentes, e conexão entre essas ideias e que contribuem para o surgimento do Ambiente Multirreferencial, local onde a aprendizagem ocorre proporcionada pela ação dos aprendentes com os artefatos tecnológicos, o qual valoriza o espaço de interação chamado de “Clube de Tecnologia”.

A metodologia está formatada também à luz da pedagogia de Piaget e Vygotsky, pois para Piaget (2002) as ações humanas são as bases do seu comportamento. Tudo no comportamento parte da ação. Assim, as atividades propostas têm como intenção promover a ação do sujeito mediante a interação direta com o objeto de estudo, e segundo Vygotsky (2001) a constituição do sujeito a partir das interações realizadas num contexto cultural, não acontece de forma isenta deste.

A passagem das relações interpessoais para as intrapessoais vai constituindo o ser humano com novas capacidades que, por sua vez, estará interferindo nesse próprio contexto, contribuindo para a modificação deste. E o desenvolvimento cognitivo tem como origem a conversão de relações sociais em funções mentais, e não o inverso. A conversão de relações sociais em funções mentais é “mediada” pelo uso de instrumentos e signos.

Na metodologia se considera que os instrumentos são os artefatos tecnológicos vindos das sucatas tecnológicas ou construídos pelos aprendentes; os signos são considerados a linguagem e a escrita, usados para comunicar sobre componentes dos artefatos ou na descrição do projeto. Pois, segundo Moreira (1999) é “através da apropriação (internalização) destas construções, via interação social, o sujeito se

desenvolve cognitivamente.” (MOREIRA, 1999, p.111).

2 | MARCO TEÓRICO E REVISÃO DA LITERATURA

Dentro da perspectiva de David Ausubel, sobre a teoria cognitiva clássica da Aprendizagem Significativa, é a partir de conceitos que o aprendente já possui, denominados por Ausubel, Novak e Hanesian (1980) de subsunçores, que novos conceitos serão construídos. Martins (1992, p. 80) contribui na discussão sobre a relevância dos conhecimentos prévios do sujeito, trazendo da Fenomenologia a ideia de que

“O ser humano é visto como um ser-no-mundo e nunca de outra forma. Como tal, o homem pretende se ver sempre além de onde está, isto é, saindo de áreas de apropriação, produzindo novos conhecimentos a partir da própria experiência”.

Reside nesse fato, a importância de se valorizar os conhecimentos com os quais o aprendente chega ao Clube de Tecnologia para, a partir daí, incentiva-lo a buscar novos conhecimentos. Pois, segundo a teoria de aprendizagem significativa, o que mais influencia a aprendizagem é aquilo que o aprendente já sabe, o que ele chama de “conhecimentos prévios”.

A partir de uma abordagem baseada nos conhecimentos prévios obtidos por questionamentos e/ou durante uma apresentação do projeto, usando de artefatos tecnológicos que despertam o interesse dos aprendentes e são considerados materiais potencialmente significativos, é possível assimilar novos conceitos.

Na metodologia EPECREL se usa o conceito central da teoria de Ausubel que é o da “aprendizagem significativa”, que para ele é um processo de interação entre a nova informação e aspectos específicos dos conhecimentos prévios, o que ele chama de “subsunçor”. “A aprendizagem significativa ocorre quando a nova informação se ancora em conceitos ou proposições relevantes, preexistentes na estrutura cognitiva do aprendiz” (MOREIRA, 1999, p. 153).

A metodologia EPECREL considera que os conhecimentos prévios devem ser valorizados e apresentados, pois contribuem para a assimilação de novos conhecimentos durante as etapas de desconstrução, construção e inovação de artefatos tecnológicos.

A partir da assimilação de novos conceitos o aprendente, consegue diferenciar objetos, atribuir novos significados, e assim os atributos e conceitos são aprendidos ou captados pela observação, pela imitação, pela convivência entre pares, o que possibilita o surgimento de concepções que foram induzidas pelos artefatos durante a criação ocorrem novas explicações e previsões, que se tornem úteis no momento de referenciar seu meio físico e social, assim como do funcionamento da tecnologia.

Para Pozo (1998) os conhecimentos prévios dos aprendentes são formados a partir do: “*predomínio do perceptivo, uso do raciocínio causal simples, influência*

da cultura e da sociedade (canalizadas através da linguagem e dos meios de comunicação), influência da escola”. (Pozo 1998, p. 88), e as causas são classificadas, por ele, em três grupos que dão origem a diferentes concepções prévias: de origem sensorial (concepções espontâneas); de origem cultural (concepções induzidas); de origem escolar (concepções analógicas).

Portanto, a objetividade científica não constitui a única fonte de conhecimentos, pois os conhecimentos prévios são anteriores a estes e são o resultado da tentativa de entender o mundo de acordo com algum referencial de origem, seja ele científico ou não.

Nessa direção, mais que certos ou errados, independentemente de sua origem, os conhecimentos prévios devem, dentro do Clube de Tecnologia, ser o ponto de partida para desenvolver o processo de mudança conceitual e assim contribuir para que o aprendiz desenvolva a sua capacidade crítica e passe a ponderar de forma distinta do saber cotidiano, e usando como base os referências características da ciência.

2.1 Robótica Educacional Livre (REL)

A robótica educacional possui o benefício de desenvolver diversas competências nos aprendentes. A robótica educacional é um meio de instruir os aprendentes sobre os conhecimentos da ciência e da tecnologia atual e:

[...] melhorar habilidades e competências tais como o trabalho de pesquisa, a capacidade crítica, o saber contornar as dificuldades na resolução de problemas e o desenvolvimento do raciocínio lógico (ALMEIDA, 2015, p. 12).

No projeto a Robótica Educacional Livre (REL) apresenta uma proposta diferenciada, pois, enquanto a maioria dos projetos de robótica no ambiente escolar é desenvolvida com a utilização de kits padronizados (Benetti et al. 2009, de Souza Pio et al. 2006), este projeto parte para soluções livres em substituição aos produtos comerciais.

A REL propõe o uso de softwares livres quaisquer que sejam suas plataformas, como base para a programação, e utiliza-se da sucata de equipamentos eletroeletrônicos e outros tipos de sucatas, para a construção de kits alternativos de robótica educativa (kits construídos de acordo com a realidade social de cada ambiente escolar) e protótipos de artefatos cognitivos (robôs, braços mecânicos, elevadores...), como uma forma de tornar o aprendizado mais dinâmico a partir do reuso de sucatas tecnológicas.

Entende-se no desenvolvimento do ensino da robótica livre, empregada como ferramenta auxiliar para ensinar conceitos científicos, que está permite criar um elo, enriquecer e diversificar conceitos que são aprendidos em um contexto de sala de aula, ou seja, permite que conhecimentos disciplinares sejam consolidados por meio de atividades relacionadas aos projetos desenvolvidos no ambiente da REL,

facilita a assimilação de conteúdo de ciências das disciplinas de Física, Matemática, Eletricidade e Mecânica e computação entre outras.

Complementando essa visão, Zilli (2004) lista as competências que podem ser desenvolvidas por meio da robótica: raciocínio lógico; habilidades manuais e estéticas; relações interpessoais e intrapessoais; utilização de conceitos aprendidos em diversas áreas do conhecimento para o desenvolvimento de projetos; investigação e compreensão; representação e comunicação; trabalho com pesquisa; resolução de problemas por meio de erros e acertos; aplicação das teorias formuladas a atividades concretas; utilização da criatividade em diferentes situações.

A motivação é outro benefício apontado na robótica educacional, pois o aprendiz se torna parte ativa da aula. Como muitos desconhecem o funcionamento da tecnologia cotidiana, o interesse em aprender sobre o artefato, torna-se uma chance de dinamizar a aula e adquirir atenção do aprendiz. Mesmo em perspectiva lúdica, que a REL pode ser vista, ela exige empenho cognitivo em todas as fases do projeto, desde a construção do artefato, protótipo, programação das tarefas, testes, até a versão final do artefato tecnológico.

3 | METODOLOGIA (OU MATERIAIS E MÉTODOS)

O presente estudo está alicerçado numa abordagem qualitativa, que, como assevera Mascarenhas (2012, p. 45), *é utilizada “[...] quando se quer descrever o objeto de estudo com profundidade”*. Quanto aos seus objetivos, trata-se de uma pesquisa exploratória, que exige do investigador uma série de informações sobre o que se deseja pesquisar (TRIVIÑOS, 1987), de cunho bibliográfico, onde foram levantados autores que embasem sua fundamentação, como, por exemplo, Ausubel (2003), Piaget (2002), Moreira (2010) entre outros.

A metodologia ativa EPECREL foi aplicada com 10 aprendentes do Ensino Fundamental II, de uma escola da rede pública da cidade de Timbó/SC. Ressalta-se que *“[...] a ideia não é descobrir uma verdade ou revelar o que antes era um mistério para a ciência. O importante é interpretar o mundo a nossa volta, refletindo sobre ele”* (MASCARENHAS, 2012, p.44), e assim decodificar os caminhos propostos na estratégia da Robótica Educativa Livre (REL), objetivando o entendimento na prática da metodologia.

O Clube de Tecnologia

A metodologia EPECREL é proposta dentro de um ambiente multirreferencial, em que se entende, como o lugar de aplicação dos referenciais, trazidos pelos aprendentes e apresentados durante as discussões e apresentações de seus projetos.

O ambiente multirreferencial do **Clube da Tecnologia** é considerado um ambiente lúdico no qual os aprendentes idealizam projetos a partir de sucatas tecnológicas, trazidas por eles ou doadas. Desconstruindo ou construindo projetos que são apresentados na forma de brinquedos ou artefatos tecnológicos (p. ex: projeto do braço mecânico ou projeto de iluminação e automatização de uma casa e ou o projeto de construção de um robô controlado por telefone celular). Podendo ser os projetos automatizados, ou seja, serem controlados por sensores, servos motores via celular ou não.

Quando da realização do trabalho, os aprendentes desenvolvem, pela mediação do professor e discussões com os colegas, a lógica matemática, conhecimentos em física, programação entre outras habilidades. Dentro do Clube de Tecnologia a metodologia se desenvolve em três Momentos, entendidos como momentos temporais, apresentados na Figura 1.

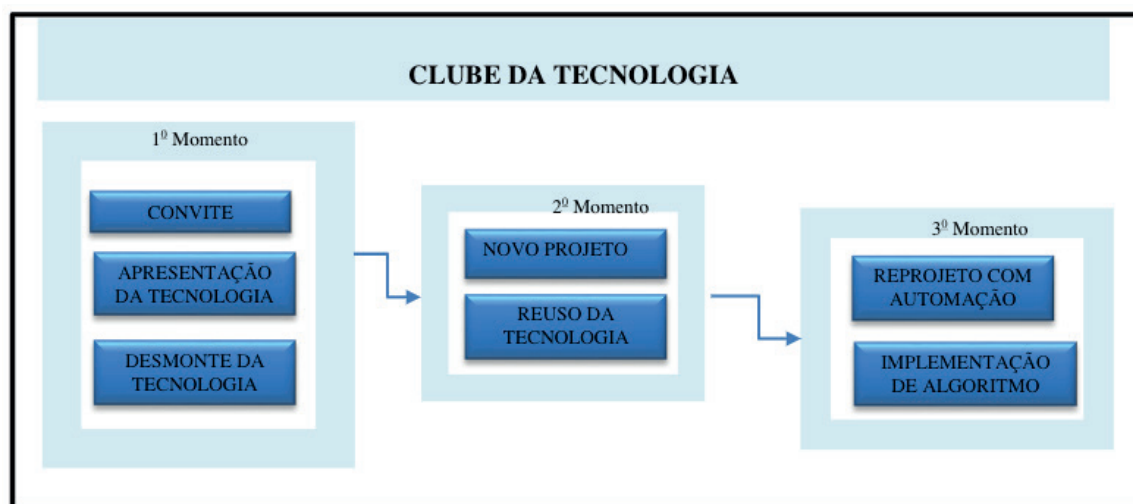


Figura 1. Momentos da metodologia EPCREL.

Fonte: Desenvolvido pelos autores.

No 1º Momento Como o Clube da Tecnologia é realizado no contra turno das atividades curriculares, convidou-se os aprendentes do Ensino Fundamental para participarem do Clube de Tecnologia. Após definido os participantes estes manipulam tecnologias existentes tais como: computador, celular, impressoras, rádios entre outros.

Os materiais necessários para o Clube vêm principalmente de sucatas eletroeletrônicas ou de brinquedos não mais usados, ou materiais reciclados como: garrafas PET, sarrafos de madeira, tampas de garrafas, metais etc.

O objetivo do desmonte das sucatas é que os aprendentes descubram os componentes existentes dentro das sucatas eletrônicas, e principalmente, que usem de seus referenciais para explicar o funcionamento científicos e tecnológicos, tanto dos componentes como da própria tecnologia no uso cotidiano.

Ao manipular, os aprendentes descobrem peças, que podem ser reutilizadas para a montagem de um novo artefato e observam a “existência” de parafusos, porcas, molas, engrenagens e apoios metálicos, que podem ser reaproveitados da sucata, além de partes plásticas que podem ser facilmente perfuradas e usadas como estruturas mecânicas. Depois de uma discussão, entre os aprendentes, sobre suas concepções, e a influência da tecnologia na sociedade e alguns conceitos científicos problematizados, inicia-se a etapa de desconstrução (DESMONTE) das sucatas.

No 2º Momento, os aprendentes, já livres de receios e sabendo manusear as ferramentas (chaves, ferro de soldar, alicates, martelo, etc.), são incentivados a pensarem no reuso das peças e componentes encontrados nas sucatas. São, então em grupo, solicitados a criarem, modificarem ou produzirem melhorias em um artefato. Antes e durante o desenvolvimento do projeto é apresentado e discutido as concepções científicas dos componentes a serem usados, também o design a ser criado, acertos e falhas do projeto.

Para alguns projetos é proposto a automatização, outros, devido a sua simplicidade, são construídos de acordo com o planejado. O objetivo deste momento é discutir os referenciais apresentados pelos aprendentes no primeiro momento, e reforçar ou introduzir os conceitos científicos, de modo que os aprendentes comecem a usá-los durante a construção dos artefatos.

No 3º Momento os aprendentes são incentivados a fazerem modificações em seus artefatos, do mais simples ao mais complexo, de modo a poderem controlá-los remotamente via sensores, nesta etapa surgem as inovações do artefato. Esta etapa traz em si o desenvolvimento de algo novo, de caráter autoral no qual o aluno faz uso de *softwares livres* de programação para a manipulação, automação ou robotização dos artefatos eletrônicos ou de criação de robôs. Nesta etapa ocorre o contato com o pensamento computacional.

4 | APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS DADOS

A metodologia desenvolvida para o Clube de Tecnologia foi aplicada em uma oficina realizada nos meses de abril e maio de 2017, no horário matutino das 07:30 horas às 09:30 horas, com 10 alunos matriculados no 7º ano do Ensino Fundamental. Além dos alunos, fizeram parte da oficina os pesquisadores do projeto com o objetivo de avaliarem a aplicação da metodologia e auxiliarem o professor no entendimento da metodologia.

Nos primeiros encontros do momento “Desmonte”, observou-se por parte dos aprendentes o receio de quebrarem peças, o receio de fazerem uso das ferramentas e a falta de conhecimentos prévios sobre conceitos envolvidos em cada um dos equipamentos, ou em seus componentes, que estavam sendo desmontados.

Por exemplo, quando da desmontagem de um Cd-player durante a discussão

de como a tecnologia funcionava, observou-se que os aprendentes apresentavam concepções parciais, sobre como os dados são lidos do cd, ou que referenciais eram superficiais, tal como apresentado pelo Aluno1: “o cd-player tem um laser que bate no cd lê, volta e produz o som”.

Ou durante o desmonte e discussão sobre como um carrinho de controle remoto funciona, os aprendentes apresentaram concepções parciais sobre o funcionamento, tais como apresentados pelo Aluno2: “O controle remoto faz com que as rodas se movimentem de um lado para o outro”.

Observou-se pelo relato que o Aluno 1 apresenta uma representação falha do funcionamento do Cd-player, enquanto que para o Aluno 2, o controle e acionamento do carrinho ocorre somente no controle remoto não tendo subsunçores que o auxiliasse no entendimento de sensores.

Os aprendentes não apresentaram conceitos estruturados sobre o funcionamento de componentes, ou quando discutiam, mostravam os referenciais usados para explicar a tecnologia e que muitas vezes não correspondem a conceitos considerados científicos ou tecnológicos, estas deficiências puderam ser comprovados quando da explicação dadas a motores, engrenagens, rodas, autofalantes, microfones sensores de acionamento e controle sobre os motores. Figura 2



Figura 2. Momento da DESCONSTRUÇÃO da metodologia EPCREL

Fonte: Autor

A medida que estes os conceitos de funcionamento ou dos componentes eletrônicos eram estruturados e assimilados, os aprendentes envolviam-se mais, perdendo parte dos seus receios, demonstrando até mesmo surpresa ao compreender a gênese de construção dos componentes.

Ressalta-se que, cada aprendente utilizava um referencial para explicar o funcionamento dos equipamentos, por exemplo o Aluno3 ao se referir a diferença de potencial (d.d.p) de uma pilha, ou sobre a voltagem, ele se referia a “potência” da pilha de 1,5. Enquanto que outro, Aluno4, por ter aberto, desmontado e buscado informações, apresentava referenciais mais estruturados que os outros que se

referem a d.d.p como sendo “energia da pilha. ”

A problematização, realizada a partir da constatação dos referenciais apresentados pelos aprendentes, o que foi um fator importante para refletir sobre os referenciais trazidos, pois os mesmos foram colocados em conflito, com o que o aprendente havia exposto, ou com o que estava fazendo.

Após a problematização e discussão, na medida em que o aprendente assimilava as informações em sua estrutura cognitiva, percebia-se que este usava das novas informações, agora estruturadas, durante suas exposições, e que as novas informações interagem e se apresentavam durante a oficina, indicando uma estruturação do conhecimento e assim surgindo novos questionamentos, quando por exemplo, da demonstração do funcionamento de uma pilha de bananas.

Após os aprendentes perderem o receio de manusear e assimilaram outros conceitos envolvidos, tais como o de corrente de elétrons, voltagem, laser, e passaram a usar esses conceitos, com os colegas, de forma mais consciente, demonstrando que houve retenção dos conceitos, durante suas explicações, durante a montagem de artefatos.

Iniciou-se o segundo momento da metodologia o “Reuso dos componentes”. Figura 3. Durante esta etapa os aprendentes foram incentivados a utilizar os materiais que se encontravam disponíveis para a montagem de brinquedos ou algum outro artefato, de acordo com o projeto discutido anteriormente.

Observou-se, durante a oficina, que os aprendentes do Clube apresentam os projetos de acordo com referenciais do grupo e descobrem que, nem sempre o que foi idealizado é tão fácil de ser construído, cometendo acertos e erros, sendo necessária muitas vezes a intervenção do professor para auxiliá-los e/ou estimulá-los na conclusão de seus projetos.



Figura 3. Momentos do NOVO PROJETO da metodologia EPCREL

Fonte: Autor

Ao observar e discutir a montagem realizada pelo grupo, percebe-se que eles idealizaram um projeto e criaram expectativas, modificando partes do equipamento inicial ou reutilizando componentes para uma nova construção, pois a metodologia permite a liberdade criativa, mas nem sempre os aprendentes conseguem finalizar o projeto, necessitando, então, que o professor auxilie e muitas vezes, termine o

projeto.

Atribui-se este fato a falta de habilidades de manuseio, criação e de estruturação dos conhecimentos por parte dos aprendentes, além de que, nem todos apresentam capacidade de abstração desenvolvida, ocorrendo ainda o raciocínio simples, o que repercute na construção do artefato, e na concretização do projeto.

Salienta-se que sobressai como ponto positivo a postura criativa e autônoma dos aprendentes, que se engajam na busca de soluções mais adequadas para execução de projetos, tais como o braço mecânico, movimento via sensor de controle, ou de automação de um portão o de uma casa.

Durante o momento três, que incorpora a INOVAÇÃO, os aprendentes foram incentivados a automatizarem os seus projetos, usando de um sensor eletrônico. Devido a que os aprendentes não tiveram contato com linguagem de programação, ou seja, não apresentaram nenhum subsunçor sobre linguagem de programação e ou de algoritmos, fez-se necessário uma aprendizagem mecânica, mostrando o passo a passo como o programa de controle do motor, ou para o controle dos sensores para o acendimento de lâmpadas, passos necessários para a execução de determinadas tarefas.

5 | CONSIDERAÇÕES FINAIS (OU CONCLUSÕES)

Ao traçarmos nossas considerações sobre a implementação da metodologia EPECREL, alguns pontos merecem destaque, tais como, o uso da estratégia Robótica Educativa Livre, introduzida como uma metodologia ativa, auxiliada pelo uso de sucatas eletrônicas que motivam e estimulam a criatividade, pois apresentam materiais potencialmente significativos, e desenvolve, nos aprendentes, habilidades apontadas pelo pensamento computacional, bem como, a assimilação de conceitos científicos, tecnológicos e computacionais, e que auxiliam no desenvolvimento de habilidades de manuseio, colaboração e busca de informações, necessárias para o entendimento das tecnologias no cotidiano.

A inovação, na metodologia entendida pelo reuso de peças e componentes na concepção de um novo projeto, é concebida como uma forma metodológica de entendimento da tecnologia em uso e aprimoramento desta.

A metodologia EPECREL permitiu desmistificar a tecnologia, que é percebida como caixa-preta, pelo aprendente, no momento em que ele não percebe o que se encontra dentro dos equipamentos e que esconde em seu interior o funcionamento e os mecanismos mecânicos, muitas vezes singelos, para a movimentação e de baixo custo.

Verifica-se que o uso do ambiente de aprendizagem multirreferencial, desperta a motivação dos aprendentes, não só na questão da montagem dos artefatos eletroeletrônicos, mas também em tudo que envolve o desenvolvimento e funcionamento, mostrando intenção, por parte do aprendente, de captar o significado

sobre os componentes a partir da colaboração entre os pares.

Considera-se que pela interação com as sucatas (transmissão dinâmica do inter- para o intrapessoal), um considerado um material potencialmente significativo, ocorre uma disposição do aprendente para aprender, e, assim, aceitar novos conhecimentos, ocasionando uma mudança conceitual.

E em muitas situações, o aprendente que não apresentava nenhum subsunçor relevante para o entendimento da tecnologia, o qual após o manuseio, passa a ter um conhecimento, mesmo que singelo e compreende como funciona a tecnologia.

A ambiente Clube de Tecnologia permite que o aprendente se sinta bem e disposto a aceitar novos conhecimentos, o que melhora a cada momento a sua autoestima e principalmente, que se sinta interessado pelo que aprende e motivado em construir.

A cooperação que ocorre no ambiente multirreferencial, entre o grupo, auxilia que que eles aprendam a aprender e que ocorra a aquisição de conceitos de forma estruturada, os quais podem ser usados em situações formais de ensino.

A metodologia EPECREL permite ao aprendente estrutura do conhecimento científico, tecnológico e computacional e desenvolver habilidades de criação, comunicação e de cooperação de forma que ele possa participar de forma efetiva em casa, na escola, no ambiente de trabalho e na sociedade.

REFERÊNCIAS

ALMEIDA, C. M. dos S., **A importância da aprendizagem da robótica no desenvolvimento do pensamento computacional: um estudo com alunos do 4º ano**. Tese de Doutorado. 2015

ARDOINO, J. **Abordagem multirreferencial (plural) das situações educativas e formativas**. In: BARBOSA, JG. (Org.) Multirreferencialidade nas ciências e na educação. São Carlos: EdUFSCar, 1998. p.24-42.

AUSUBEL, D. P. **Aquisição e retenção de conhecimentos: uma perspectiva cognitiva**. Lisboa: Plátano, 2003.

AUSUBEL, D. P; NOVAK, J. D.; HANESIAN, H. **Psicologia educacional**. 2. ed. Rio de Janeiro: Interamericana. 1980.

BENITTI, F. B. V., et. all (2009) **Experimentação com Robótica Educativa no Ensino Médio: ambiente, atividades e resultados**. Anais do XXVII Congresso da SBC - XV Workshop de Informática na Escola, Bento Gonçalves, RS, Brasil. 2009

de SOUZA PIO, J. L., de CASTRO, T. H. C., de CASTRO JÚNIOR, A. N. **A robótica móvel como instrumento de apoio à aprendizagem da computação..** In XVII Simpósio Brasileiro de Informática na Educação, Brasília, DF, Brasil. 2006

DICIONÁRIO PRIBERAM DA LÍNGUA PORTUGUESA. Disponível em: <<http://www.priberam.pt/dlpo>>. Acesso em 15 de maio 2018

MASCARENHAS, Sidnei Augusto (Org.). **Metodologia Científica**. São Paulo: Pearson Education do Brasil, 2012

MOREIRA, M. A. Aprendizagem Significativa Crítica. Versão revisada e estendida de conferência proferida no III Encontro Internacional sobre Aprendizagem Significativa Publicada nas Atas desse Encontro, pp. 33- 45. 2010.

_____. A teoria da aprendizagem significativa segundo Ausubel. In: MOREIRA, M. A e MASINI, E. F. S. (Orgs.). **Aprendizagem significativa: condições para ocorrência e lacunas que levam a comprometimentos**. São Paulo: Vetor, 2008, p.15-44. PERRENOUD, P. **Construir as competências desde a escola**. Porto Alegre: Artmed, 1999.

PIAGET, Jean. **Para onde vai a educação?** Rio de Janeiro, José Olympio, 2002

POZO, J. I. **Teorías cognitivas del aprendizaje**. Madrid: Morata. 1998

VYGOTSKY, L.S. **A Construção do Pensamento e da Linguagem**. São Paulo: Martins Fontes, 2001.

RAMOZZI-CHIAROTTINO, Z. **Psicologia e epistemologia genética de Jean Piaget**. São Paulo: EPU, 1988.

TRIVIÑOS, A. N. S. **Introdução à pesquisa em ciências sociais: a pesquisa científica em educação**. São Paulo: Atlas, 1987.

ZILLI, S. **A Robótica Educacional no Ensino Fundamental: Perspectivas e Prática**. p.89. Dissertação. 2004.

ANÁLISE DA PERFORMANCE DE METODOLOGIAS NUMÉRICAS DE SOLUÇÃO DA EQUAÇÃO DE TRANSPORTE DE NÊUTRONS EM GEOMETRIA UNIDIMENSIONAL SLAB NA FORMULAÇÃO DE ORDENADAS DISCRETAS

Rafael Barbosa Libotte

Universidade do Estado do Rio de Janeiro,
Instituto Politécnico
Nova Friburgo – Rio de Janeiro

Hermes Alves Filho

Universidade do Estado do Rio de Janeiro,
Departamento de Modelagem Computacional

RESUMO: São abordadas neste trabalho duas estratégias numéricas de solução da equação de transporte de nêutrons na formulação de ordenadas discretas (SN), através do MED, c.f., Método Espectral Determinístico, com intuito de avaliar a precisão dos resultados, considerando o tempo de processamento dos problemas simulados em cálculos de blindagem de nêutrons (fonte-fixa). Os problemas foram modelados em sua forma unidimensional, estacionária, considerando meios não-multiplicativos, com espalhamento isotrópico e um grupo de energia. Todos os resultados foram desenvolvidos e obtidos em um aplicativo computacional feito na linguagem JAVA versão 1.8.0_91, e validados utilizando o método de malha fina DD, c.f., Diamond Difference e o método de malha grossa SGF, c.f., spectral Green's function.

PALAVRAS-CHAVE: Teoria de transporte de partículas neutras, Modelagem computacional determinística, Física de reatores nucleares,

Ordenadas discretas, Cálculos de fonte-fixa.

A COMPARISON OF PERFORMANCES
WITH DIFFERENT NUMERIC SOLUTION
METHODOLOGIES FOR THE NEUTRON
TRANSPORT EQUATION IN THE DISCRETE
ORDINATES FORMULATION

ABSTRACT: In this work, two numeric solution strategies for the solution of the neutron transport equation in the discrete ordinates SN are approached, throughout *MED*, c.f. Método Espectral Determinístico, in order to evaluate the precision of the results, considering the processing time of simulated neutronic shielding (fixer-source) problems calculation. The problems were modelled in it's unidimensional, stationary form, considering non-multiplying media, with isotropic scattering and one energy group. All the results were developed and obtained in a computational application made in the language JAVA version 1.8.0_91, and evaluated using the fine mesh methods *DD*, c.f. *Diamond Difference* and the coarse mesh method *SGF*, c.f. *spectral Green's function*.

KEYWORDS: Neutral particles transport theory, Deterministic computational modelling, Nuclear reactor physics, Discrete ordinates, Fixed-source calculation

1 | INTRODUÇÃO

Nos dias de hoje, observa-se a necessidade de otimização no desenvolvimento de códigos computacionais, com o intuito de gerar resultados que sejam precisos com um menor custo computacional, uma vez que problemas modelados de forma mais eficiente, apresentam na prática uma maior visibilidade científica. Assim, a modelagem computacional determinística de problemas envolvendo cálculos de blindagem de nêutrons (fonte-fixa) tem sido realizada de forma mais eficaz, considerado um problema de grande impacto na sociedade atual.

A equação que modela o transporte de nêutrons na sua formulação determinística parte da equação linearizada de Boltzmann utilizada em cinética de gases, como descrita em Duderstadt & Hamilton (1976). Esta equação é integro-diferencial e possui algumas hipóteses simplificadoras, considerando que os nêutrons não interagem entre si e suas interações não alteram a estrutura do meio hospedeiro. A variável dependente desta equação, definida como fluxo angular de nêutrons, apresenta 7 variáveis independentes, sendo três espaciais, duas angulares, uma temporal e uma energética.

A solução analítica ou numérica desta equação é de alta complexidade e requer grande capacidade computacional para que se obtenha resultados mais realísticos das simulações. Para isso, algumas formulações devem ser utilizadas. Neste trabalho, são abordados problemas monoenergéticos, unidimensionais nos quais a variável espacial foi tratada com o método de malha fina DD, c.f. Diamond Difference (Lewis & Miller, 1993) e os métodos nodais (malha grossa), como o MED, c.f. Método Espectral Determinístico (Oliva et al., 2018) e o SGF, c.f. spectral Green's function (Barros et al., 1998), a variável angular foi avaliada fazendo uso do método das ordenadas discretas (S_N) descrita em Lewis & Miller (1993).

Aqui, propomos a investigação de dois esquemas iterativos para o cálculo do fluxo angular de nêutrons, usando o método MED, avaliando as performances computacionais de cada um destes esquemas. Além disto, investigamos o tempo de CPU na resolução de problemas de blindagem de nêutrons.

As modelagens computacionais das simulações e seus respectivos resultados foram implementados e validados em um aplicativo computacional, construído em linguagem JAVA versão 1.8.0_91. Os resultados gerados pelas duas estratégias numéricas de solução do MED foram comparados com os obtidos nos métodos SGF e DD.

A seguir é descrito de forma sucinta o conteúdo do trabalho. Na seção 2 é apresentada a modelagem matemática das equações S_N usando o método espectral nodal MED. Na seção 3 são apresentados os esquemas iterativos para a solução das equações S_N discretizadas na variável espacial. A seção 4 apresenta os resultados numéricos para um problema-modelo. Por fim, na seção 5 são apresentadas as conclusões e sugestões para trabalhos futuros.

2 | MODELAGEM MATEMÁTICA DA EQUAÇÃO S_N

A equação de transporte de nêutrons, considerando um domínio unidimensional de comprimento H (Figura 1), espalhamento isotrópico, estacionária e um grupo de energia, na formulação de ordenadas discretas, tem a seguinte forma (Lewis & Miller, 1993)

$$\mu_m \frac{d}{dx} \psi_m(x) + \sigma_T(x) \psi_m(x) = \frac{\sigma_{s0}(x)}{2} \sum_{n=1}^N \psi_n(x) \omega_n + Q(x), \quad m = 1:N \quad (1)$$

onde, $\sigma_T(x)$ representa a seção de choque macroscópica total, $\sigma_{s0}(x)$ a seção de choque de espalhamento isotrópico e $Q(x)$ uma fonte isotrópica de nêutrons. Os termos μ_m e ω_m representam as direções discretas da propagação das partículas neutras e os pesos da Quadratura de Gauss-Legendre de ordem N , respectivamente. A variável de interesse a ser estimada nesta equação é o fluxo angular de nêutrons, representado por $\psi_m(x)$.

A Eq. (1) possui condições de contorno prescritas na forma

$$\psi_m(x) = \begin{cases} f_m, & \text{se } x = 0 \text{ e } \mu_m > 0, \\ g_m, & \text{se } x = H \text{ e } \mu_m < 0, \end{cases} \quad m = 1:N \quad (2)$$

2.1 Análise espectral das Equações S_N

Considere agora a Eq. (1) em um nodo arbitrário Γ_j (discretização espacial) da grade Γ no domínio unidimensional de comprimento H , onde cada um destes nodos possui um comprimento h_j , como mostrado na Figura 1.

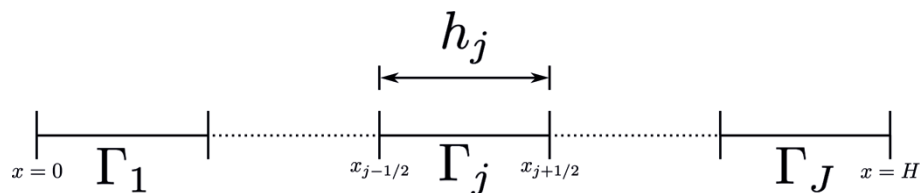


Figura 1 - Representação do nodo Γ_j na grade espacial Γ

Assumindo que os parâmetros físico-materiais são constantes no nodo Γ_j arbitrário, a Eq. (1) assume a forma

$$\mu_m \frac{d}{dx} \psi_m(x) + \sigma_{Tj} \psi_m(x) = \frac{\sigma_{S0j}}{2} \sum_{n=1}^N \psi_n(x) \omega_n + Q_j, \quad m = 1:N, \quad (3)$$

cuja solução analítica geral intranodal será dada por uma componente homogênea (h) e uma particular (p), como segue

$$\psi_m(x) = \psi_m^h(x) + \psi_m^p, \quad m = 1: N, \quad (4)$$

onde a fonte Q_j é uniforme no interior do nodo Γ_j . Assim, a solução particular é denotada como

$$\psi_m^p = \frac{Q_j}{\sigma_{aj}}, \quad \sigma_{aj} = \sigma_{Tj} - \sigma_{S0j}. \quad (5)$$

Para obtermos a componente homogênea da Eq. (3), vamos considerar a expressão (de Abreu, 1996)

$$\psi_{m,\vartheta}^h(x) = a_m(\vartheta) e^{\frac{-\sigma_{Tj}(x-\delta)}{\vartheta}}, \quad m = 1: N, \quad (6)$$

onde

$$\delta = \begin{cases} x_{j-1/2}, & \text{se } \vartheta > 0, \\ x_{j+1/2}, & \text{se } \vartheta < 0. \end{cases} \quad (7)$$

Assim, a exponencial presente na Eq. (6) sempre assumirá valores negativos, resultando numa maior estabilidade computacional dos problemas a serem simulados. Substituindo a Eq. (6) na parte homogênea da Eq. (3), obtêm-se o seguinte problema de autovalor

$$\sum_{n=1}^N \left[\frac{\delta_{mn}}{\mu_m} - \frac{c_{0j}\omega_j}{2\mu_m} \right] a_n(\vartheta) = \frac{1}{\vartheta} a_m(\vartheta), \quad m = 1: N, \quad (8)$$

onde $c_{0j} = \sigma_{S0j} / \sigma_{Tj}$ e δ_{mn} é o Delta de Krönecker.

A Equação (8) pode ser escrita na forma compacta como

$$Aa(\vartheta) = \frac{1}{9} a(\vartheta). \quad (9)$$

A matriz quadrada A possui dimensão $N \times N$. Da Eq. (9) são obtidos os autovalores que aparecem aos pares. Uma representação da distribuição destes autovalores ϑ , para um grau arbitrário N da quadratura de Gauss-Legendre, pode ser vista na Figura 2.



Figura 2 - Representação dos autovalores

Para cada nodo arbitrário Γ_j , obtemos um conjunto linearmente independentes de N autofunções $\Psi_{m;\vartheta}(x)$. Assim, a solução geral intra-nodal pode ser obtida com

$$\psi_m(x) = \sum_{l=1}^N \alpha_l a_m(\vartheta_l) e^{\frac{-\sigma_{Tj}(x-\delta)}{\vartheta_l}} + \frac{Q_j}{\sigma_{aj}}, \quad m = 1:N, \quad (10)$$

onde α_l é um parâmetro hipotético a ser determinado.

2.2 Método Espectral Determinístico (MED)

Nesta seção, vamos obter uma solução numérica intranodal para Eq. (3) representada pela Eq. (10), usando o MED. Este algoritmo computacional é arquitetado a partir do conhecimento dos fluxos incidentes nos contornos dos nodos nas posições $x = x_{j-1/2}$ e $x = x_{j+1/2}$, como visto na Fig. 1. Os valores da estimativa inicial do fluxo angular de nêutrons nos contornos são usados para o cálculo dos valores de α , usando a Eq. (10). Dispondo destes valores, são calculados os fluxos angulares emergentes de cada nodo, usando também a Eq. (10) (Oliva et al., 2018).

Uma iteração é feita considerando o cálculo dos fluxos emergentes de todos os nodos da grade espacial partindo da posição $x = 0$ até alcançar a posição $x = H$, usando o procedimento descrito acima. O processo iterativo é realizado até que um critério de parada prescrito seja alcançado. O critério de parada utilizado neste trabalho estabelece que a norma máxima do desvio relativo percentual do vetor fluxo escalar ϕ_{kj} , considerando duas iterações sucessivas tem que ser menor que um valor pré-estabelecido ξ (tolerância) e pode ser escrito da forma

$$\max_{j = 1:J-1} \left| \frac{\phi_{j-\frac{1}{2}}^i - \phi_{j-\frac{1}{2}}^{i-1}}{\phi_{j-\frac{1}{2}}^{i-1}} \right| \times 100\% < \xi \quad (11)$$

onde i representa a iteração atual.

As componentes do vetor fluxo escalar (ϕ_j^k) podem ser escritas considerando a expressão

$$\phi(x_{j-1/2}) = \frac{1}{2} \sum_{n=1}^N \omega_n \psi_n(x_{j-1/2}). \quad (12)$$

3 | ESTRATÉGIAS NUMÉRICAS PARA A SOLUÇÃO DO PROBLEMA DISCRETIZADO

3.1 Estratégia numérica #1 (Oliva et al., 2018)

Inicialmente, vamos considerar a representação vista na Figura 3. Aqui, os fluxos representados pelas setas pretas são conhecidos (condições de contorno) e os fluxos representados pelas setas verdes fazem parte da estimativa inicial do processo iterativo

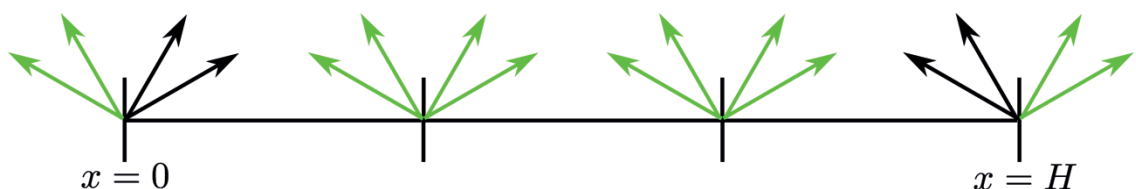
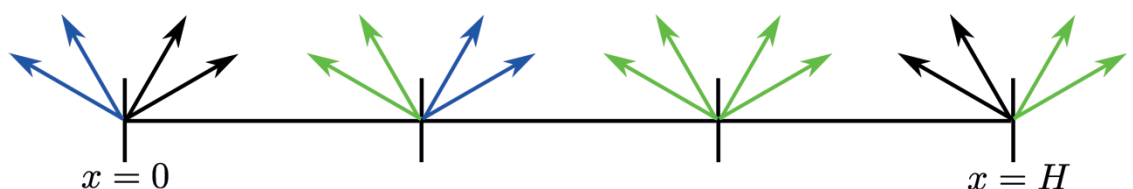


Figura 3 - Grade espacial com 3 nodos

Partindo da posição $x = 0$, através dos fluxos incidentes no primeiro nodo (seta preta e seta verde), podemos obter os parâmetros através da Eq. (10) e após este cálculo, estimar os fluxos emergentes também através da Eq. (10), setas em azul, conforme vista na Figura 4 (Oliva et al., 2018). Esta estratégia é realizada até a posição $x = H$, considerando o último nodo da grade espacial, finalizando uma iteração.



3.2 Estratégia numérica #2 (Yavuz, 1995)

O início desta metodologia é feito de forma semelhante ao que foi realizado na estratégia numérica # 1, porém, aqui adotamos dois sentidos de varredura para o cálculo dos fluxos emergentes em função dos fluxos incidentes nos nodos. Para compreendermos a dinâmica deste cálculo neste processo iterativo, é preciso que se defina o conceito de varredura na grade de discretização espacial.

Definimos como referência as orientações esquerda (E) e direita (D). Assim, temos dois sentidos de varredura para a solução do problema: $E \rightarrow D$ ($\mu_m > 0$) e $D \rightarrow E$ ($\mu_m < 0$).

Partimos da posição $x = 0$, porém, só calculamos o fluxo emergente (seta azul) no contorno direito do nodo ($E \rightarrow D - \mu_m > 0$). Realizamos este procedimento até alcançarmos o último nodo referente à posição $x = H$, como visto na Figura 5

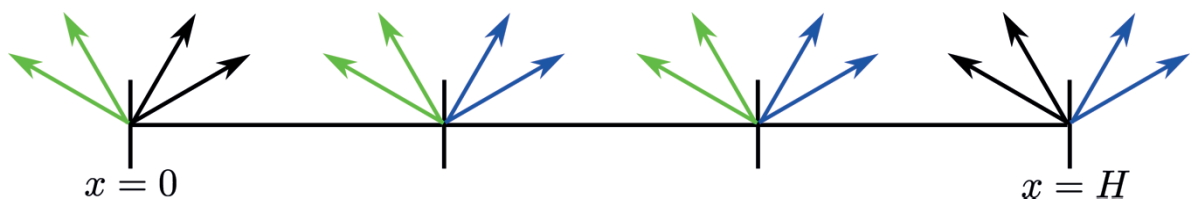


Figura 5 - Processo de ida ($\mu_m > 0$)

A seguir, partindo do nodo na posição referente a $x = H$ ($D \rightarrow E - \mu_m < 0$), procedemos os cálculos dos fluxos angulares emergentes (setas azuis) no contorno esquerdo. Repetimos esta metodologia até alcançarmos o nodo referente à posição $x = 0$. Esta estratégia numérica do cálculo dos fluxos emergentes nos nodos, considerando os algoritmos de ida ($\mu_m > 0$) e da volta ($\mu_m < 0$) representa uma iteração para a estratégia # 2. Este procedimento é análogo ao que é realizado pelo método iterativo SI (Source Iteration) na solução das equações do método DD (Lewis & Miller, 1993).

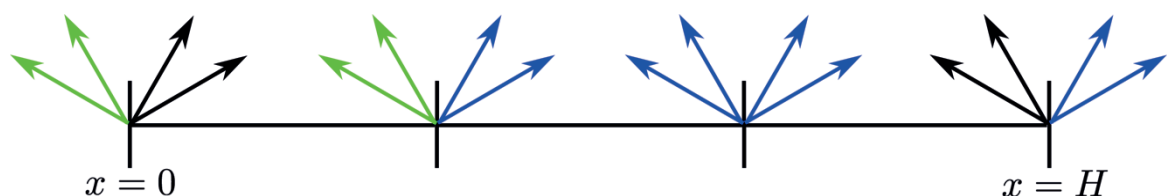


Figura 6 - Processo de volta ($\mu_m < 0$)

4 | RESULTADOS NUMÉRICOS

Foram realizadas algumas simulações para um problema-modelo onde foram avaliados os fluxos escalares de nêutrons usando as duas estratégias numéricas

propostas neste trabalho. Além disto, implementamos os métodos DD (malha fina) e o método espectralnodal SGF (malha grossa) para validarmos os resultados obtidos pelo método MED. Computamos também os tempos de CPU destas simulações e o número total de iterações.

Com o intuito de se obter a média do tempo de execução dos processos iterativos (estratégias numéricas) foram realizadas várias simulações.

Para a validação dos resultados foi utilizado o problema-modelo representado na Figura 7. (Libotte et al., 2017), que possui 4 regiões, cada uma com 5 cm de espessura, e 4 zonas materiais. Os parâmetros neutrônicos (constantes em cada zona material), os valores das fontes-fixa e as condições de contorno deste problema-modelo também são mostrados na Figura 7. Usamos o grau de quadratura $N = 128$ para as simulações deste problema-modelo.

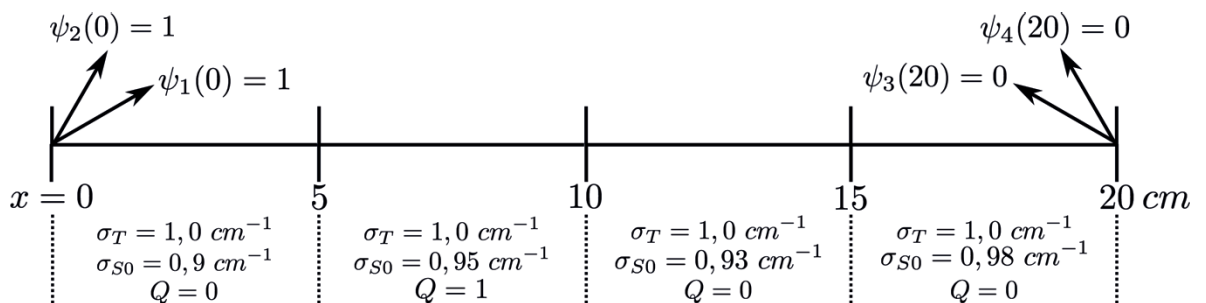


Figura 7 - Problema Modelo

Na Tabela 1 são mostrados os valores para o fluxo escalar de nêutrons, considerando as duas estratégias numéricas, usando MED, bem como os métodos DD e SGF. Na Tabela 2 são apresentados os valores e as relações do número total de iterações com o tempo total para execução do método.

Método	0 cm	5 cm	10 cm	15 cm	20 cm
Estratégia #1 ^a	0,97355406	7,06282338	7,69207906	0,97439537	0,07619481
Estratégia #2 ^a	0,97355424	7,06282650	7,69208259	0,97439693	0,07619492
SGF ^a	0,97355424	7,06282650	7,69208259	0,97439693	0,07619492
DD ^b	0,97345262	7,06233671	7,69152764	0,97378354	0,07611926

Tabela 1 - Fluxos escalares ($\#/cm^2.s$) para o caso S_{128}

^a 1 nodo por região

^b 100 nodos por região

Método	Tempo de 50 execuções	Média de tempo	Iterações	Tempo de iteração
Estratégia #1	6,7999931	0,1359999	15	0,0090666
Estratégia #2	9,461772	0,1892354	15	0,0126156

Tabela 2 - Tempo de execução (s)

Nas Figuras 8 e 9 é mostrado o tempo de cada execução realizada na composição dos resultados do problema-modelo apresentado. A linha preta no centro dos gráficos representa a média de tempo de execução das estratégias numéricas usadas e a linha azul representa um desvio padrão em relação à média das execuções.

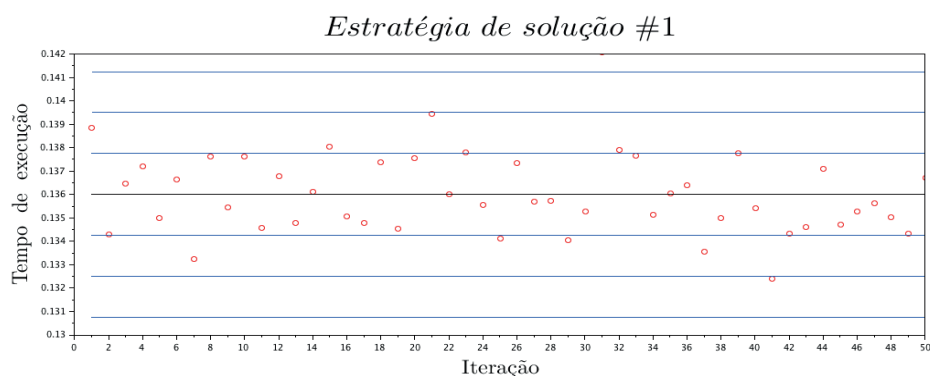


Figura 8 - Tempo de cada execução na estratégia #1

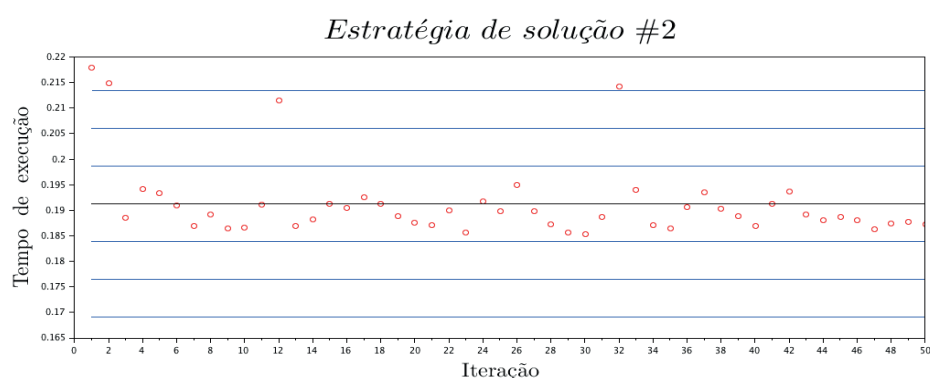


Figura 9 - Tempo de cada execução na estratégia #2

5 | CONCLUSÕES

Neste trabalho foram apresentadas duas estratégias numéricas para a solução da equação de transporte de nêutrons na formulação de ordenadas discretas, considerando problemas unidimensionais, monoenergéticos e direcionados a cálculos de blindagem de nêutrons (fontefixa), usando o Método Espectral Determinístico (MED). Os resultados das simulações para o problema-modelo apresentado foram validados considerando o tradicional método de malha fina DD e o método nodal spectral Green's function (SGF).

Os valores obtidos nas simulações para o problema-modelo apresentado mostram que a estratégia numérica # 1 tende a apresentar menores valores para o tempo de execução das simulações em relação à estratégia numérica # 2. Pretendemos a partir destes resultados simular outros problemas-modelo para

verificarmos a eficiência destas estratégias numéricas.

No futuro, também pretendemos ampliar o uso destas metodologias para problemas unidimensionais com vários grupos de energia e grau arbitrário de anisotropia para o fenômeno de espalhamento.

O uso da plataforma JAVA no desenvolvimento do aplicativo computacional otimizou a implementação e a visualização dos resultados obtidos para o problema-modelo apresentado neste trabalho.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Laboratório de Modelagem Multi-escala e Transporte de Partículas (LabTran) do IPRJ/UERJ e à Faperj.

REFERÊNCIAS

LEWIS E.E., MILLER W.F.JR. **Computational Methods of Neutron Transport**. American Nuclear Society, La Grange Park, Illinois, 1993.

BARROS, R.C., YAVUZ, M., DE ABREU, M.P., M. MELLO, J.A. **Progress in Spectral Nodal Methods Applied to Discrete Ordinates Transport Problems**. Progress in Nuclear Energy, Vol. 33, pp. 117-154, 1998.

DUDERSTADT J.J., HAMILTON L.J. **Nuclear Reactor Analysis**. John Wiley & Sons, New York, 1976.

OLIVA, A.O., FILHO, H.A., MARTINS E SILVA, D.J., GARCÍA HERNÁNDEZ, C. R. **The spectral nodal method applied to multigroup neutron transport problems in One-Dimensional geometry with Fixed- Source**. Progress in Nuclear Energy, Vol. 105, pp. 106-113, 2008.

YAVUZ, M. **A One-D Simplified Discrete-Ordinates Method with No Spatial Truncation Error**. Annals on Nuclear Energy, Vol. 22, pp. 203-214, 1995.

LIBOTTE, R.B., FILHO, H.A., OLIVA, A.M. **Cálculos de Blindagem de Nêutrons Usando um Modelo Unidimensional de Transporte na Formulação de Ordenadas Discretas com Espalhamento Linearmente Anisotrópico e uma Velocidade**. INAC, Belo Horizonte, 2017.

DE ABREU, M. P. **Métodos Determinísticos Livres de Aproximações Espaciais para a Solução Numérica Dominante de Problemas de Autovalor Multiplicativo na Formulação de Ordenadas Discretas da Teoria do Transporte de Nêutrons**. Tese de Doutorado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, 1996.

CARACTERÍSTICAS FÍSICAS E SOLUBILIDADE DE ELEMENTOS A PARTIR DE RESÍDUOS DE DIFERENTES TIPOS DE ROCHAS ORNAMENTAIS

Eduardo Baudson Duarte

Universidade Federal do Espírito Santo - UFES,
Centro de Ciências Exatas, Naturais e da Saúde,
Curso de Pós-Graduação em Agroquímica
Alegre – ES

Amanda Péres da Silva Nascimento

Universidade Federal do Espírito Santo - UFES,
Centro de Ciências Exatas, Naturais e da Saúde,
Departamento de Geologia
Alegre – ES

Mirna Aparecida Neves

Universidade Federal do Espírito Santo - UFES,
Centro de Ciências Exatas, Naturais e da Saúde,
Departamento de Geologia
Alegre – ES

Diego Lang Burak

Universidade Federal do Espírito Santo - UFES,
Centro de Ciências Agrárias e Engenharias,
Departamento de Agronomia
Alegre – ES

RESUMO: A produção de rochas ornamentais para uso na construção civil gera grande quantidade de resíduos, dentre os quais se destaca um material de granulação muito fina, também chamado de lama abrasiva. Esses resíduos têm sido descartados ou armazenados em depósitos ou aterros, que ainda funcionam sem critérios de seleção ou triagem, mas que estocam materiais com grande potencial de

aproveitamento em função de sua constituição. Os resíduos da lama abrasiva, compostos em grande parte pelo pó da rocha processada, possuem componentes minerais que podem ser úteis em outros processos produtivos. O trabalho aqui apresentado investigou o potencial de liberação de elementos químicos a partir dos resíduos finos gerados na serragem de diferentes tipos de rochas, usando diferentes tipos de teares. A mensuração da concentração de elementos foi feita no extrato solubilizado produzido conforme procedimentos da Associação Brasileira de Normas Técnicas – ABNT. Os resultados mostram que quantidades consideráveis de K, Na e Ca são liberadas dos resíduos e que a concentração desses elementos no eluato depende tanto do tipo de rocha serrada quanto do processo de serragem. A fina granulação e o pH elevado dos resíduos podem ser os fatores determinantes do tipo e quantidade de elementos solubilizados.

PALAVRAS-CHAVE: lama abrasiva, resíduos industriais, gestão.

PHYSICAL CHARACTERISTICS AND ELEMENTS SOLUBILITY FROM RESIDUES OF DIFFERENT TYPES OF DIMENSION STONES

ABSTRACT: The production of dimension

stones for building generates high quantities of wastes, mainly a thin-grained material, also called abrasive slurry. These wastes are stored or discarded in deposits or landfills, which still work without selection or screening, but storing material with high potential for exploitation due to their composition. The wastes from the abrasive slurry are composed essentially by rock powder and have components that can be applied in other productive processes. The aim of this work was to investigate the potential of different types of dimension stone wastes, produced by different types of looms, for the release of chemical elements by solubilization. The measurement of element concentrations was made in the solubilized extract produced according to the proceedings of the Brazilian Association of Technical Standards. Results show that considerable quantities of K, Na, and Ca are liberated from these wastes and the element concentrations in the eluate depends on both the type of rock sawed and the type of sawing process. The thin granulation and the high pH-values of the wastes can be the factors that control the kind and the quantities of liberated elements.

KEYWORDS: abrasive slurry, industrial wastes, management.

1 | INTRODUÇÃO

O principal polo produtor de rochas ornamentais da América Latina está na região Sudeste do Brasil e age como grande impulsionador econômico. O Estado do Espírito Santo é responsável por mais da metade das exportações brasileiras de rochas ornamentais (ABIROCHAS, 2018), sendo considerado o maior polo extrativista e de beneficiamento com destaque para o município de Cachoeiro de Itapemirim, localizado no sul do Estado.

Os resíduos são constituídos de pó e fragmentos de rocha com várias dimensões, desde centímetros até metros, além de restos de insumos industriais, tais como abrasivos e polidores. Na serragem dos blocos de rocha para conformação de placas, a geração da lama abrasiva merece atenção, pois a expressiva quantidade de resíduos produzida leva à dificuldade de destinação e armazenamento dos mesmos.

A serragem pode ser feita em dois tipos de teares: um deles usa lâminas de aço e o outro usa fios diamantados. O processo convencional é o que usa lâminas de aço, onde os teares são dotados de lâminas que se movimentam sobre os blocos de rocha sob a aspersão de uma polpa de serragem ou “lama abrasiva”, composta por granalha de aço (grãos milimétricos facetados), cal e água (BRAGA et al., 2010). O atrito entre lâmina, granalha e rocha, causa cominuição ou diminuição do tamanho da granalha, que com o tempo perde seu poder abrasivo. A lama é então descartada compondo um resíduo constituído por pó de rocha, cal e finos metálicos provenientes do desgaste das lâminas e da granalha. No tear de fios diamantados, também conhecido como multifios, não é necessário o uso de granalha e cal; assim, o resíduo gerado é composto, basicamente, de pó de rocha e água (MOREIRA; FREIRE; HOLANDA, 2003).

Trabalhos anteriores mostram que é possível o uso de resíduos de rocha ornamental em vários processos produtivos, como em cerâmica (TAGUCHI et al., 2014; REIS; DELLA-SAGRILLO; VALENZUELA-DIAZ, 2015; PRADO et al., 2009), concreto (BACARJI et al., 2013), materiais vítreos (SCARINCI et al., 2000) e até no tratamento de drenagem ácida de mina (BARROS et al., 2009). No setor agrícola, o pó de rocha pode ser usado no enriquecimento mineral e correção de acidez de solos (THEODORO; LEONARDOS, 2006; RAYMUNDO et al., 2013), que pode ser uma alternativa ambientalmente segura e de baixo custo extremamente importante em países como o Brasil. O uso desses materiais como matéria-prima em outros processos produtivos pode transformar resíduos em subprodutos úteis, diminuindo as grandes quantidades que são depositadas em aterros e contribuindo com a minimização dos impactos ambientais.

Diante dessa problemática, o setor tem o importante desafio de conciliar o desenvolvimento industrial com o desenvolvimento sustentável. Neste trabalho, foram conduzidos estudos para caracterização textural de resíduos provenientes do beneficiamento de diferentes tipos de rochas, selecionados de forma a abranger composições mineralógicas distintas, bem como a execução de ensaios de solubilização para avaliação da disponibilidade de alguns macroelementos que podem ser liberados em sua forma iônica para o meio aquoso.

2 | MATERIAIS E MÉTODOS

A coleta dos resíduos foi realizada na empresa de beneficiamento de rochas ornamentais Bramagran - Brasileiro Mármore e Granitos LTDA, no município de Castelo, Sul do Estado do Espírito Santo. Foram amostrados resíduos de quatro tipos diferentes de rochas ornamentais diretamente da saída do tear (Quadro 1), tanto de tear convencional quanto de multifios, evitando-se a mistura de resíduos de diferentes tipos de rochas. Logo após a coleta, procedeu-se à medição do pH das amostras.

Código	Nome comercial da rocha	Minerais principais	Tipo de tear	pH do resíduo coletado
VB	Verde Bahia	K-feldspato, plagioclásio, quartzo, biotita, anfibólio, piroxênio	Convencional	14,87
DW	Dália White	Plagioclásio, muscovita, quartzo, biotita, turmalina, pirita	Multifios	10,73
Pa	Patagônia	Plagioclásio, quartzo, Muscovita	Multifios	10,55
WM	White Macaúbas	Quartzo, plagioclásio, biotita	Multifios	9,91

Quadro 1: Materiais rochosos que forneceram os resíduos estudados neste trabalho, selecionados de acordo com o tipo de tear e o tipo de rocha processada.

Para a análise granulométrica foram seguidos os procedimentos da NBR 7217 (ABNT, 1987). As amostras foram retiradas dos frascos de coleta com o auxílio de espátulas e acomodadas em placas de petri, com a obtenção de cerca de 180 g de cada tipo de resíduo. O material foi submetido à secagem em estufa a 42°C, por aproximadamente vinte e quatro horas. Após secas, as amostras foram novamente pesadas, destorroadas e submetidas a peneiramento em um agitador elétrico, por 10 minutos na frequência de 10 Hz. Foi utilizado um conjunto de peneiras com as seguintes aberturas: 60 mesh ($> 250 \mu\text{m}$), 115 mesh ($250-125 \mu\text{m}$), 250 mesh ($125-63 \mu\text{m}$), 325 mesh ($63-45 \mu\text{m}$) e o caixilho ou fundo coletor ($< 45 \mu\text{m}$), que representa respectivamente as classes: areia média, areia fina, areia muito fina, silte grosso e silte fino/argila. As frações retidas foram, então, pesadas em balança de precisão para o posterior processamento dos dados e análise no *software* Gradistat (BLOTT; PYE, 2001).

A composição química dos resíduos foi obtida através da técnica de fluorescência de raios X (FRX). Para isso, foram preparadas pastilhas compactas e homogêneas por meio de prensagem do material fino. Uma alíquota de 8 g de amostra seca foi triturada e passada por peneira de 325 mesh. A amostra pulverizada foi misturada a um ligante na razão de 5:1; a mistura foi homogeneizada em um almofariz, acomodada em um molde de pastilhas para FRX e prensada por 7 minutos sob 10 toneladas.

Para a realização do teste de solubilização, foram adotados os procedimentos da NBR 10.006 (ABNT, 2004a), sendo o ensaio efetuado em triplicata. A extração do eluato foi feita com 50 g do material seco e desagregado, misturado em 200 mL de água deionizada e isenta de orgânicos. Realizou-se a diluição e agitação manual constante das misturas por 5 min em baixa velocidade. As misturas permaneceram em repouso por sete dias em temperatura ambiente controlada de 25° C. Depois da etapa de repouso, as misturas foram filtradas em membrana filtrante de $0,45 \mu\text{m}$ de porosidade, sendo assim obtidos os extratos solubilizados. Após a extração do eluato, foram medidos os valores de pH das soluções geradas. A quantificação de Na e K presente nos extratos foi determinada por fotômetro de chama e as concentrações de Ca e Mg foram determinadas por espectrometria de absorção atômica.

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

No processo de serragem de blocos para compor placas de revestimento ocorre uma intensa cominuição do material rochoso, o que contribui para a produção de um resíduo com granulometria muito fina. A distribuição granulométrica (Figura 1) mostra que as amostras são compostas por grãos menores do que 0,25 mm e que pelo menos 50% dos grãos possuem tamanhos que variam entre 0,125 (na amostra mais grossa) e 0,044 mm (na amostra mais fina). Dentre os materiais analisados, o Patagônia (Pa) produziu o resíduo mais fino, enquanto o Dália White (DW) deu

origem ao resíduo mais grosso.

O extrato solubilizado apresentou valores de pH entre 8,24 e 10,27 (Tabela 1). O material que forneceu resíduo com o maior valor de pH foi o VB, serrado em tear convencional, que utiliza cal como um dos insumos de serragem. Contudo, conforme a norma 10.004 (ABNT, 2004b), nenhuma das amostras apresentou pH dentro da faixa que poderia atribuir a característica de periculosidade em função da corrosividade do resíduo. Importante destacar que os valores de pH do extrato solubilizado são consideravelmente inferiores ao pH do resíduo original. O pH medido no momento da coleta variou entre 9,91 e 14,87, enquanto o pH do extrato solubilizado ficou entre 8,46 e 10,13. Isso mostra que a secagem do material e interações com o CO₂ atmosférico contribuem com a atenuação do pH dos resíduos, conforme já observado em pesquisas anteriores (NEVES et al., 2013; NEVES et al., 2018).

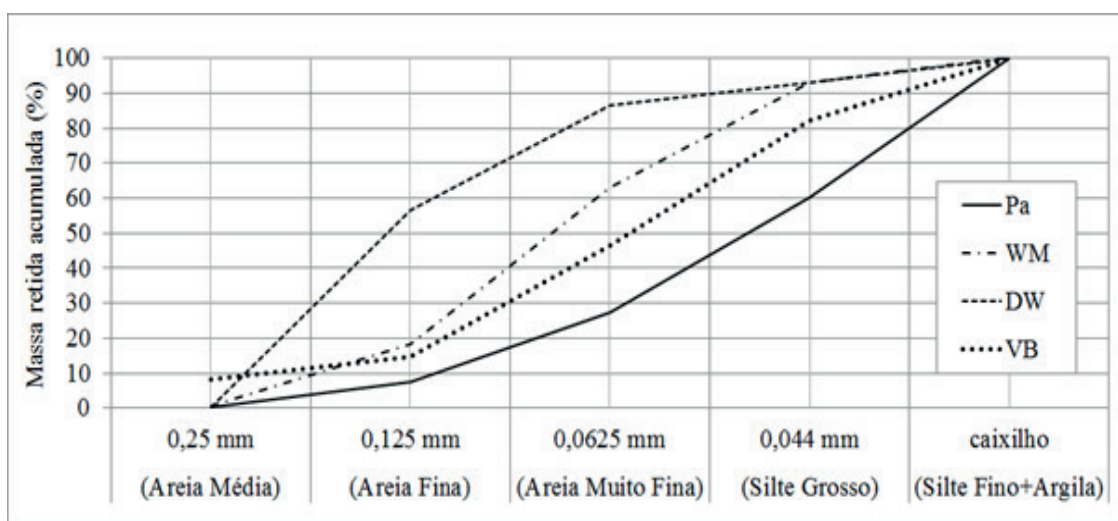


Figura 1: Distribuição granulométrica acumulada das amostras (Pa: Patagônia; WM: White Macaúbas; DW: Dália White e VB: Verde Bahia).

Código da amostra	Número de amostras	pH do eluato			
		Média	Desvio padrão	Valor mínimo	Valor máximo
VB	12	10,13	0,17	9,94	10,27
DW	12	8,52	0,15	8,37	8,67
Pa	12	8,56	0,32	8,27	8,91
WM	12	8,46	0,36	8,24	8,88

Tabela 1: Valores de pH do eluato extraído dos resíduos por meio do teste de solubilidade (Pa: Patagônia; WM: White Macaúbas; DW: Dália White e VB: Verde Bahia).

De acordo com o teste de solubilidade (Tabela 2), o resíduo VB apresentou maior disponibilidade de Na e K, diferindo significativamente dos demais materiais estudados. Por outro lado, apresentou menor solubilidade de Ca. Já o resíduo DW apresentou a segunda maior solubilidade de K e um dos maiores teores de Ca. Independentemente dos tipos de rocha, a solubilidade de Mg não diferiu de forma significativa ($p > 0,05$).

A partir do pH medido em campo e dos resultados da composição química e dos eluatos solubilizados, foram gerados gráficos de correlação entre o teor de sódio e potássio e a concentração de ambas espécies químicas extraídas nos ensaios de solubilização (Figura 2a e 2b), bem como a relação estabelecida entre o pH da amostra coletada e a concentração de sódio e potássio liberadas na extração (Figura 2c e 2d). Não há relação direta entre o teor total de sódio no resíduo e o teor de sódio que foi solubilizado no eluato (Figura 2a), dado o baixo coeficiente de determinação (R^2). Contudo, com relação ao potássio (Figura 2b), observa-se um melhor coeficiente de determinação, indicando que o potássio extraído pelo ensaio de solubilização tem relação direta com a composição química da rocha beneficiada, diferentemente do sódio, que provavelmente está associado com os insumos químicos empregados no processo de beneficiamento.

Já as relações estabelecidas entre as concentrações de sódio (Figura 2c) e potássio (Figura 2d) e o pH medido em campo apresentaram altos coeficientes de determinação. Acredita-se que o pH elevado no resíduo VB, contribuiu para a dissociação da estrutura cristalina de alguns silicatos presentes, causando liberação do potássio a partir do k-feldspato e da muscovita, contribuindo assim para elevar os teores de potássio no extrato solubilizado. Já o sódio, neste mesmo resíduo e nas mesmas condições de pH ditas anteriormente, não se dissocia da estrutura cristalina do plagioclásio, estando assim associado aos insumos químicos empregados no beneficiamento da rocha, onde os teores de sódio no extrato solubilizado superam até mesmo os teores de potássio extraído no mesmo ensaio.

Resíduo	Na (mg kg ⁻¹)	K (mg kg ⁻¹)	Ca (mg kg ⁻¹)	Mg (mg kg ⁻¹)
Pa	127,60±1,29c	125,60±1,01c	4,55±0,25a	1,29±0,10
WM	115,87±8,07c	76,80±2,84d	5,03±0,51a	1,07±0,15
DW	197,07±3,87b	146,27±2,78b	4,43±0,89a	1,42±0,05
VB	352,53±2,63a	248,80±2,08a	1,31±0,43b	0,70±0,37
F	534,92	992,05	8,96	2,3162
p	< 0,0001	< 0,0001	0,0061522	0,15224 ^{ns}

Tabela 2: Concentração de macroatômicos no eluato extraído dos resíduos pelo teste de solubilidade (Pa: Patagônia; WM: White Macaúbas; DW: Dália White e VB: Verde Bahia).

Nota: médias seguidas por uma mesma letra nas colunas não diferem entre si pelo teste de Tukey ($p < 0,05$); ns (não significativo) pelo teste F da análise de variância.

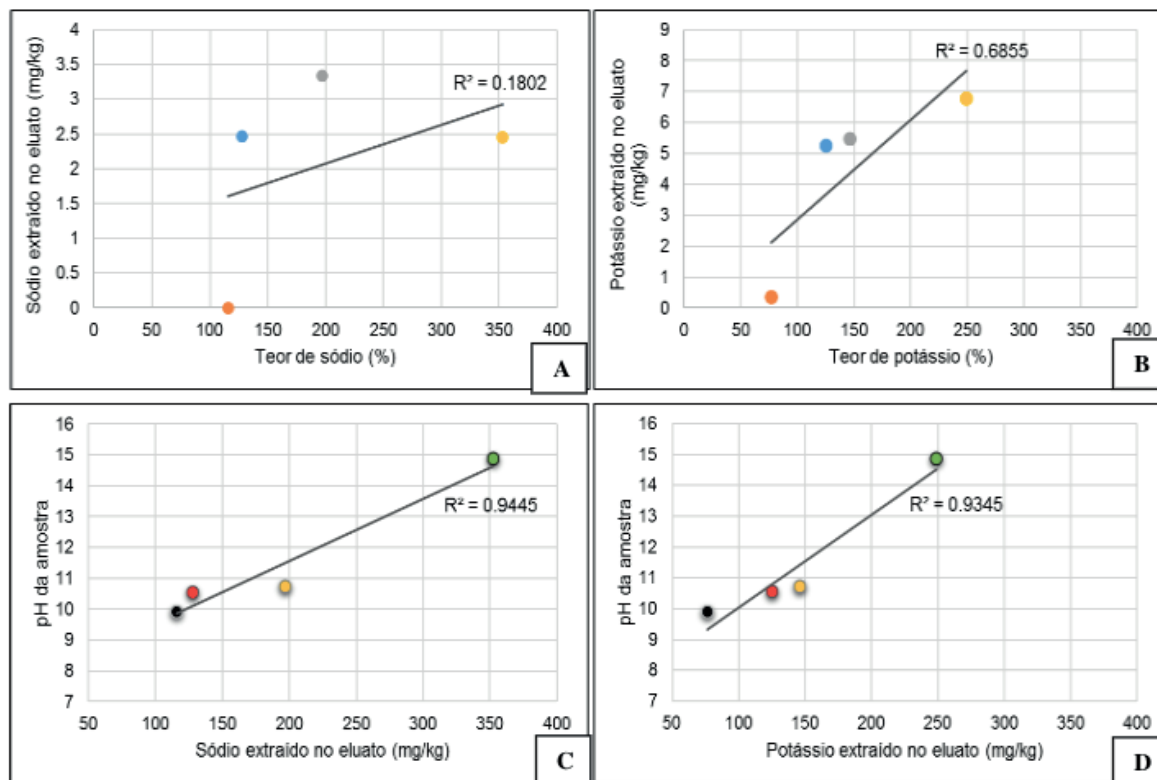


Figura 2: Correlação entre: A) teor de sódio total do resíduo e concentração de sódio obtido no ensaio de solubilização; B) teor de potássio total do resíduo e concentração de potássio obtido no ensaio de solubilização; C) sódio extraído no eluato e pH da amostra coletada; D) potássio extraído no eluato e pH da amostra coletada.

4 | CONCLUSÕES

Os resíduos provenientes da serragem de rochas ornamentais são compostos predominantemente por partículas de tamanho entre 0,125 e 0,044 mm. Essa característica é importante para a utilização destes materiais em outros processos produtivos, já que a energia que geralmente é dispendida na moagem pode ser economizada.

Os valores de pH do extrato solubilizado estão fora dos níveis que poderiam ser considerados corrosivos, embora sejam encontrados valores altos na amostragem dos resíduos.

A análise dos extratos solubilizados apresentou resultados significativos de sódio e potássio. O sódio está mais associado aos insumos utilizados no processo de beneficiamento do que com a mineralogia da rocha extraída, enquanto o potássio está relacionado com os minerais presentes, como muscovita e k-feldspato.

Recomenda-se a realização de novas extrações químicas utilizando diferentes meios extratores, como por exemplo Mehlich-1, ácido cítrico e digestão nítrica assistida em forno micro-ondas, e a quantificação de elementos-traços eventualmente presentes nesses materiais.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Bramagran - Brasileiro Mármore e Granitos Ltda pelo fornecimento dos materiais estudados neste trabalho.

REFERÊNCIAS

- ABIROCHAS - Associação Brasileira da Indústria de Rochas Ornamentais. **O Setor Brasileiro de Rochas Ornamentais**. Brasília, 34 p., 2018.
- ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 7217 – Agregados: Determinação da composição granulométrica**. Rio de Janeiro, 3 p., 1987.
- ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 10004 - Resíduos sólidos - classificação**. Rio de Janeiro, 77 p., 2004a.
- ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 10006 - Procedimentos para obtenção de extrato solubilizado de resíduos sólidos**. Rio de Janeiro, 3 p., 2004b.
- BACARJI, E; TOLEDO FILHO, R. D.; KOENDERS, E. A. B.; FIGUEIREDO, E. P.; LOPES, J. L. M. P. Sustainability perspective of marble and granite residues as concrete fillers. **Construction and Building Materials**, v. 45, p. 1–10, 2013.
- BARROS, R. J.; JESUS, C.; MARTINS, M.; COSTA, M. C. Marble stone processing powder residue as chemical adjuvant for the biologic treatment of acid mine drainage. **Process Biochemistry**, v. 44, p. 477–480, 2009.
- BLOTT, S. J.; PYE, K. GRADISTAT: a grain size distribution and statistics package for analysis of unconsolidated sediments. **Earth Surface Processes and Landforms**, v. 26, p. 1237-1248, 2001.
- BRAGA, F. S.; BUZZI, D. C.; COUTO, M. C. L.; LANGE, L. C. Caracterização ambiental de lamas de beneficiamento de rochas ornamentais. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 15, p. 237-244, 2010.
- MOREIRA, J. M. S.; FREIRE, M. N.; HOLANDA, J. N. F. Utilização de resíduo de serragem de granito proveniente do estado do Espírito Santo em cerâmica vermelha. **Cerâmica**, v. 49, n. 312, p. 262-267, 2003.
- NEVES, M. A.; NADAI, C.P.D.; FONSECA, A. B.; PRADO, A. C. A.; GIANNOTTI, J. G.; RAYMUNDO, V. pH e umidade dos resíduos finos de beneficiamento de rochas ornamentais. **Revista Escola de Minas**, v. 66, p. 239-244, 2013.
- NEVES, M. A.; DOMINGUES, L. V.; PESSOA, A. D.; BURAK, D. L.; GIANNOTTI, J. D.G. Ensaio em colunas de solo para estudo da influência dos resíduos finos de rochas ornamentais na qualidade da água. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 23, n. 6, p. 1111-1119, 2018.
- PRADO, A. C. A.; TAGUCHI, S. P.; NEVES, M. A.; SOARES, R. H.; FONSECA, A. B. Use of fine wastes from dimension stone industry in the manufacture of ceramic tile. **Materials Science Forum**, v. 727-728, p. 703-709, 2012.
- RAYMUNDO, V.; NEVES, M. A.; CARDOSO, M. S. N.; BREGONCI, I. S.; LIMA, J. S. S.; FONSECA, A. B. Resíduos de serragem de mármore como corretivo da acidez de solo. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental (Online)**, v. 17, p. 47-53, 2013.
- REIS, A. S.; DELLA-SAGRILLO, V. P.; VALENZUELA-DIAZ, F. R. Analysis of dimension stone waste addition to the clayey mass used in roof tile production. **Materials Research**, v. 18, p. 63-69, 2015.

SCARINCI, G.; BRUSATIN, G.; BARBIERI, L.; CORRADI, A.; LANCELLOTTI, I.; COLOMBO, P.; S. HREGLICH, S.; DALL'IGNA, R. Vitrification of industrial and natural wastes with production of glass fibres. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 20, p. 2485-2490, 2000.

TAGUCHI, S. P.; SANTOS, J. C.; GOMES, T. M.; CUNHA, N. A. Evaluation of technological properties of red ceramics incorporated with dimension stones waste from diamond wire loom. **Cerâmica**, v. 60, p. 291-296, 2014. ABNT

THEODORO, S. H.; LEONARDOS, O. H. The use of rocks to improve family agriculture in Brazil. **Anais da Academia Brasileira de Ciências**, v. 78, p. 721-730, 2006.

ANÁLISE DE IMAGENS EM ESCALAS UTILIZANDO A TRANSFORMADA WAVELET

Francisco Edcarlos Alves Leite

Universidade Federal Rural do Semi-Árido
(UFERSA)

Centro Multidisciplinar de Angicos (CMA)

Grupo de Análise e Processamento de Sinais e
Imagens (GAPSI)

CEP: 59515-000 – Angicos – RN – Brazil

edcarlos@ufersa.edu.br,

Marcos Vinícius Cândido Henriques

Universidade Federal Rural do Semi-Árido
(UFERSA)

Centro Multidisciplinar de Angicos (CMA)

Grupo de Análise e Processamento de Sinais e
Imagens (GAPSI)

CEP: 59515-000 – Angicos – RN – Brazil

viniciuscandido@ufersa.edu.br

RESUMO: O Processamento de sinais e imagem é importante e que sempre representa um desafio. Embora os sinais e imagens apresentem estruturas coerentes (ou não), sempre surgem sinais espúrios (ruídos) que dificultam interpretações adequadas nas imagens em seu formato original. Dentro deste contexto, uma metodologia de análise para sinais e imagens é apresentada. No método, a transformada wavelet é utilizada para realizar a Decomposição Multiescala da imagem. Esta decomposição gera vários padrões de imagens. Os resultados mostram que a imagem e os

padrões de imagens são melhores analisados em sua escala individual.

PALAVRAS-CHAVE: transformada wavelet; multiescala; escalograma

ABSTRACT: Signal and image processing is very important and represents a challenge. Although signals and images have coherent (or not) structures, spurious signals (noise) always appear that hamper adequate interpretations of the images in the original format. In this context, an analysis methodology for signals and images is presented. In the method, the wavelet transform is used to perform the Multiscale Decomposition of the images. This decomposition generates several patterns of images. The results show the the image and images patterns are better analyzed in their individual wavelet scales.

1 | INTRODUÇÃO

Em Processamento de Sinais e Imagens, faz-se uso de ferramentas da Física-Matemática e, principalmente, computacional, para se extrair informações adicionais, as quais não estavam presentes em seu formato original. Simulações são contextualizadas no sentido de processar uma imagem por meio de uma transformada matemática ou mudança de

base. Por exemplo, a Transformada de Fourier é uma ferramenta bastante conhecida. Quando se aplica a transformada de Fourier a um sinal $f(t) \in L^2(\mathbb{R})$ é obtida uma representação do sinal no domínio da frequência $f(\omega)$. Esta nova representação é completamente caracterizada por seu conteúdo na frequência e nenhuma informação temporal. Esta limitação na Transformada de Fourier encontra-se no fato de a mesma não permitir uma análise, em separado, de trechos diferentes dos sinais [Grossmann and Morlet 1984].

Devido a essa limitação na Transformada de Fourier fez surgir a Transformada Wavelet [Daubechies 1988], [Daubechies 1990], [Meyer 1993]. A Transformada Wavelet é a projeção de uma imagem em uma base formada por funções wavelets e que possui uma ampla aplicabilidade na análise de sinais e imagens bem como de fenômenos com transientes singulares [Deighan and Watts 1997]. Em particular, com a transformada wavelet é possível uma representação adequada de sinais e imagens em níveis de resoluções diferentes. Este fato foi convenientemente explorado por Mallat [Mallat 1989] e Meyer [Meyer 1990], que lhes permitiram sistematizar e formular o conceito de *Análise em Multiresolução*. Este método de Análise em Multiresolução constitui um enquadramento adequado que facilita aplicação da modelagem computacional e a construção de algoritmos baseados nas wavelets [Daubechies 1988]. Analisando pelo lado de processamento de sinais e imagens, os modelos arquitetados com as wavelets são algoritmos que permitem decompor uma imagem (imagem original) em padrões de imagens semelhantes a imagem original, porém, com níveis de resoluções inferiores e diferentes. Simultaneamente, nesses níveis de resoluções são obtidos os detalhes, os quais permitirão recompor a imagem inicial, partindo das informações contidas nos padrões da imagem decomposta com a Análise em Multiresolução. Os níveis de resoluções de mais baixas frequências são considerados os níveis de “aproximação” e os níveis de resoluções de mais altas frequências são considerados os níveis de “detalhes” ou níveis das wavelets.

2 | TRANSFORMADA WAVELET

A Transformada Wavelet de um sinal $f(t) \in L^2(\mathbb{R})$ é uma decomposição em uma base formada por funções wavelets Ψ a qual fornece uma representação dual no domínio espacial (escalas) e frequência [Moretin 2010]. Nesse sentido, a transformada wavelet nos traz a visão e ideia geral de um modelo de simulação e modelagem computacional com a Decomposição e Análise em Multiescala [Mallat 1989].

2.1 Transformada Wavelet Contínua

A Transformada Wavelet Contínua $d(s,u)$ de uma função $f(t) \in L^2(\mathbb{R})$ na escala s e tempo u é definida como sendo [Daubechies 1992],

$$d(s,u) = \langle f, \psi_{s,u} \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} f(t) \psi_{s,u}(t) dt \quad (1)$$

onde

$$\psi_{s,u}(t) = \frac{1}{\sqrt{|s|}} \psi\left(\frac{t-u}{s}\right) \quad (2)$$

são as funções que forma a base de wavelets. Os parâmetros s e u são números reais ($s \neq 0$) e que representam as dilatações e translações, respectivamente, da função wavelet Ψ .

2.2 Transformada Wavelet Discreta

A Transformada Wavelet Discreta é implementada com a discretização dos parâmetros de escala s e localização temporal u . Dessa forma, uma base wavelet discreta é formada escolhendo de $s = 2^j$ e $u = n 2^j$ com j e n inteiros [Daubechies 1992]. Para cada valor de 2^j o sinal (ou imagem) estará em uma escala j em um nível de resolução 2^j .

A correspondente wavelet discreta é definida como sendo:

$$\psi_{j,n}(t) = \frac{1}{\sqrt{2^j}} \psi\left(\frac{t - n2^j}{2^j}\right) \quad (3)$$

onde j e n são os parâmetros inteiros associados com as dilatação e translações das wavelets. Nesse sentido, existe uma base de wavelets discretas $\{\Psi_{j,n}\}$ tal que, uma função $f(t) \in L^2(\mathbb{R})$ pode ser expandida como uma combinação linear das funções de base wavelet:

$$f(t) = \sum_j \sum_n d_{j,n} \psi_{j,n}(t). \quad (4)$$

Os coeficientes wavelets d são calculados realizando o produto interno da função wavelet com a função $f(t)$. Esses coeficientes $d_{j,n}$ fornecem as informações sobre o comportamento da função $f(t)$ em seus níveis de resoluções 2^j para cada determinada escala j com localização temporal.

3 | METODOLOGIA

A Metodologia aqui apresentada faz uso da transformada wavelet e compreende em quatro etapas principais:

- I. *Decomposição Multiescalas*: realizar a Decomposição em Multiescala da imagem original utilizando a Transformada Wavelet Discreta. A imagem é bidimensional, porém a transformada wavelet é aplicada em cada uma das colunas da imagem. Dessa forma, obtêm-se vários padrões de imagens semelhantes, porém, em níveis de resoluções menores. Cada padrão sísmico está em uma determinada escala j e um nível de resolução 2^j . Isto significa que cada padrão será caracterizado por um “range” de frequência bem definido.
- II. *Atenuar Ruídos*: realizar o processo de atenuação (filtragem) de sinais espúrios (ruídos) considerando os níveis de escalas de resoluções adequadas. A atenuação dos sinais espúrios é realizada em cada padrão de imagem, o que corresponde a realizar da atenuação em cada escala j da wavelet.
- III. *Espectro na Frequência*: análise na frequência de todas as imagens (original, ruidosa, sem ruído e padrões). Esta análise é feita averiguando as colunas das imagens para análise dos comportamentos na frequência das escalas j das wavelets. Assim, é possível verificar o comportamento na frequência e comparar se a energia da imagem original foi pouco afetada.
- IV. *Escalograma em Cores*: construir o escalograma dos coeficientes $d_{j,n}$ da Transformada Wavelet para verificar nos mapas de cores em quais escalas as singularidades dos coeficientes das wavelets são predominantes. Este procedimento fornece em que localização dual de escala-tempo (frequência-tempo) a Transformada Wavelet atuou de forma coerente e desejável.

O algoritmo de Decomposição em Multiescala utilizando a Transformada Wavelet Discreta é implementado com a aplicação dos filtros h e g (passa-baixa e passa-alta) seguido por um operador de sub-amostragem ($\downarrow 2$) que reduz a quantidade de amostra à metade em cada iteração. Para a imagem aqui analisada, o índice de escala j varia de 1 a 11, pois a imagem possui 2048 amostras (pontos) em cada coluna. Essa quantidade de amostras representa o equivalente a 2^j para a Transformada Wavelet Discreta. Na representação em escala, o padrão de imagem caracterizada pela escala $j = 1$, significa que a imagem está em uma resolução “mais fina” (frequências maiores) e o padrão de imagem na escala $j = 11$, significa que está em uma resolução “mais grossa” com conteúdo nas frequências menores.

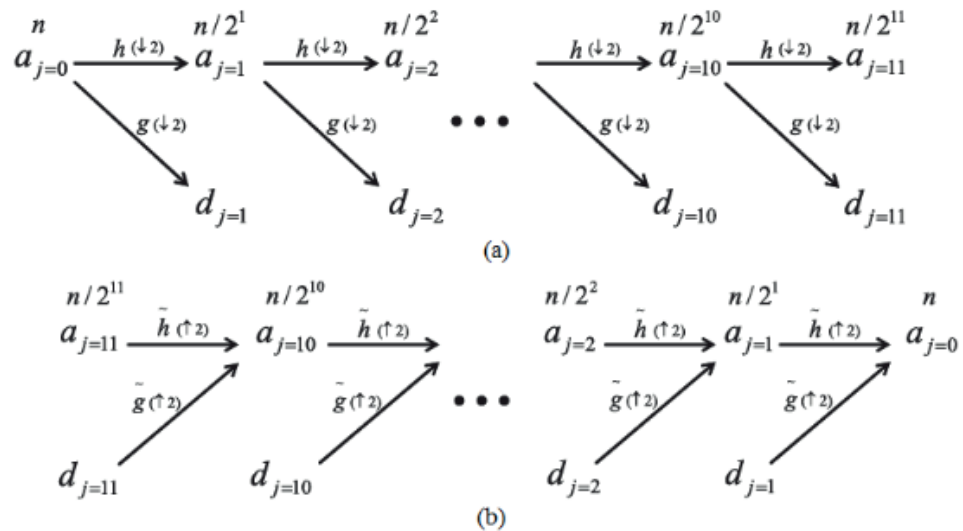


Figure 1. Representação em (a) do algoritmo de decomposição iterado com os filtros h e g , com sub-amostragem de fator 2. Em (b) o algoritmo de reconstrução iterado com a inserção de fator 2.

O algoritmo construído com os filtros h e g , para a decomposição multiescala, gera coeficientes a_j e d_j , possuindo metade das amostras devido a sub-amostragem. Os coeficientes d_j são mantidos e o processo de decomposição é aplicado aos coeficientes a_j . Esta nova decomposição gera os coeficientes a_2 e d_2 , possuindo um quarto da quantidade das amostras iniciais. Os coeficientes d_2 são mantidos e o processo de decomposição prossegue sobre os coeficientes a_j até o nível de escala $j = 11$.

A Figura 1(a) ilustra o processo de decomposição utilizando a transformada wavelet com os filtros h e g e com sub-amostragem. O processo inicia em $a_{j=0}$ (imagem original) com $n = 2048$. A transformada wavelet atua em cada coluna da matriz. Como temos 89 colunas na imagem, então a transformada wavelet é aplicada 89 vezes em cada imagem.

A Figura 1(b) ilustra o processo de reconstrução utilizando a transformada wavelet inversa. O processo inicia com os coeficientes $a_{j=11}$ e $d_{j=11}$ e ocorre a iteração com os filtros h e g seguidos de uma inserção ($\uparrow 2$) de fator 2.

4 | RESULTADOS E DISCUSSÕES

A imagem original aqui processada e analisada para se alcançar os objetivos deste trabalho está mostrada na Figura 2(a). É uma matriz $M^{m \times n}$ de valores reais, isto é, composta por m amostras (linhas) e por n colunas. Então, como podemos perceber na Figura 2(a), esta imagem é uma matriz formada por $m = 2048$ linhas e $n = 89$ colunas.

Na imagem original todas as frequências estão presentes. A imagem mostrada na Figura 2(b) é a imagem “limpa” e contém um range de frequência e na Figura

2(c) tem-se a “porção” que foi atenuada da imagem original. Esta imagem contém range de frequência para sinais espúrios (ruídos). A soma das energias contidas nas imagens (b) e (c) resulta na energia contida imagem original (a).

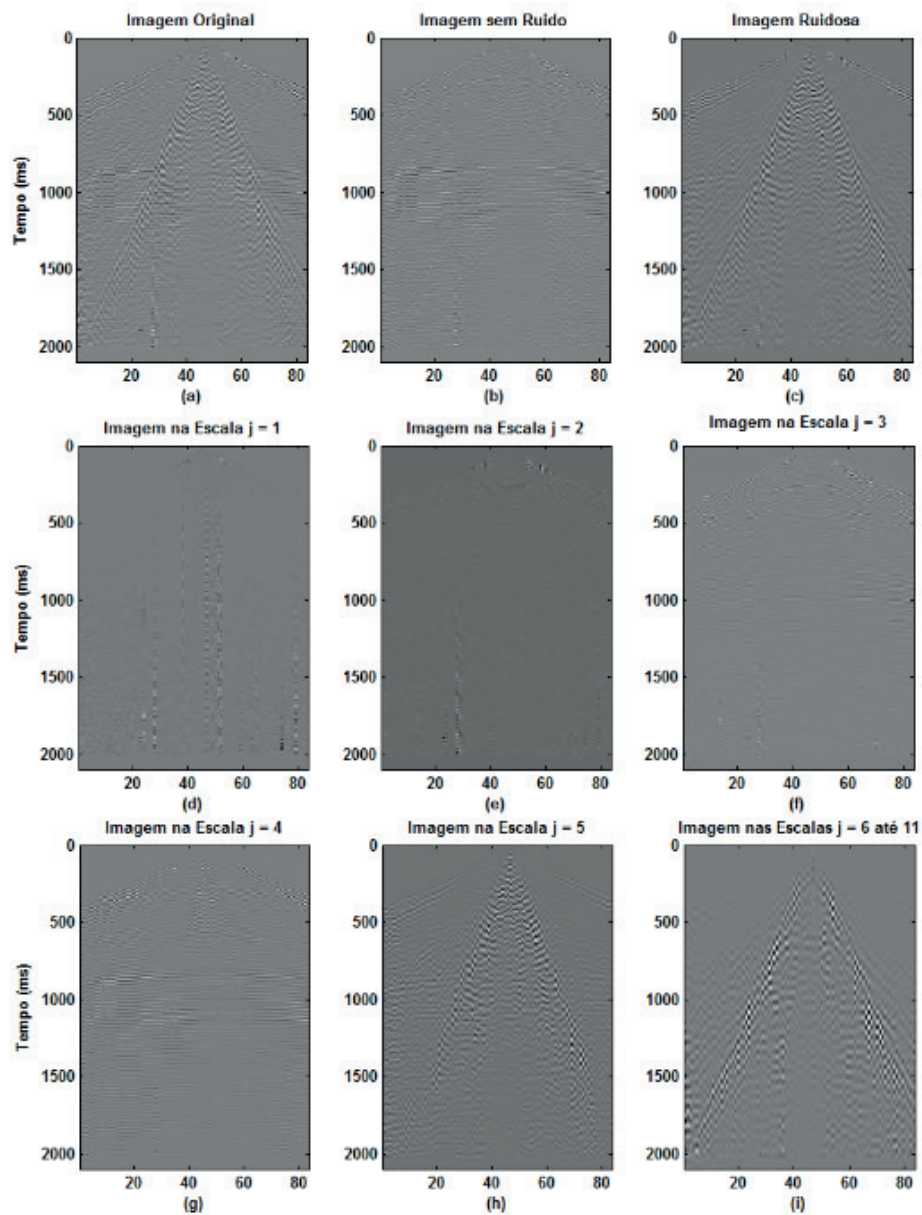


Figure 2. Imagem original (a), imagem limpa (b), imagem ruidosa (c), imagem na escala $j = 1$ (d), $j = 2$ (e), $j = 3$ (f), $j = 4$ (g), $j = 5$ (h) e $j = 6$ até 11 (i).

Na Figura 2(d) até 2(i) têm-se os padrões de imagens obtidas por meio da Decomposição Multiescala utilizando a transformada wavelet discreta. Cada imagem representa uma “porção” da imagem original e que esta fica representada em uma escala da decomposição. Na Figura 2(d) tem-se o padrão de imagem na primeira escala $j = 1$ para a wavelet. Na ordem, têm-se os padrões para as escala $j = 2$ (e), $j = 3$ (f), $j = 4$ (g), $j = 5$ (h) e $j = 6 - 11$ (i), respectivamente. A Figura 2(i) tem-se um conjunto de escalas de $j = 6, 7, 8, 9, 10$ e 11 sendo representado por um único padrão. Essa junção de escalas foi escolhida uma vez que esses padrões contêm somente sinais espúrios (ruídos).

Observando os padrões de imagens da Figura 2(d)-(i) percebe-se que torna-se bem visível as caracterizações das frequências (e amplitudes) das imagens para cada escala. Nas Figuras 2(h) e (i), aparecem fortemente um sinal espúrio bem característico em um formato de cone. Portanto, da escala $j = 5$ até a escala $j = 11$, tem-se uma caracterização bem definida na frequência para o sinal espúrio (ruidoso). Neste sentido, e como pode-se observar na Figura 2(d)-(g), as escalas $j = 1$ até a escala $j = 4$ tem-se as imagens para as frequências maiores com pequenas amplitudes.

Para a reconstrução da imagem da Figura 2(b) foi considerado somente os padrões de imagens nas escalas $j = 1, 2, 3$ e 4. Isto significa atribuir valores zeros para os padrões de imagens nas escalas $j = 5, 6 - 11$. A reconstrução é realizada em outro processo de reconstrução da transformada wavelet inversa. Esta reconstrução está mostrada na Figura 2(c).

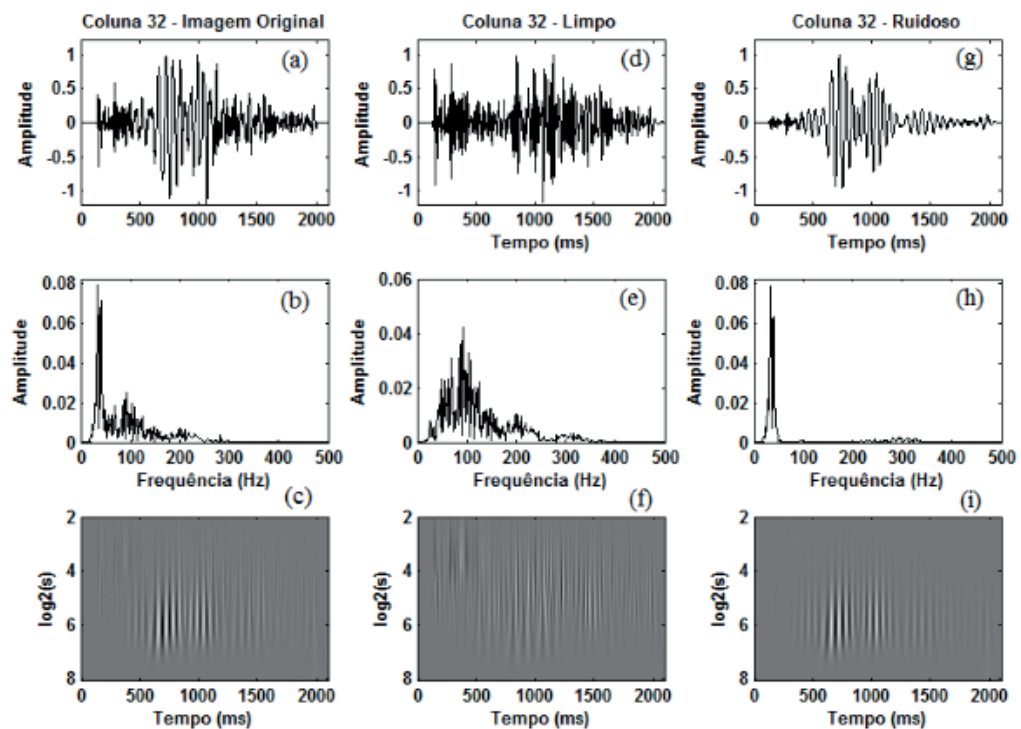


Figure 3. Coluna 32 da imagem original (a), limpa (d) e ruidosa (g).

Para ilustrar em mais detalhes o efeito da ação de decomposição e caracterização de singularidades da transformada wavelet nas imagens é apresentado uma análise na frequência, utilizando a Transformada de Fourier, e uma análise da coerência wavelet. Esta última análise é realizada através de um mapa de cores (escalograma) e que relaciona o grau de correlação entre a imagem em suas determinadas escalas para a Decomposição Multiescala. Querendo não causar repetições nas análises, mostra-se somente para uma coluna de cada imagem da Figura 2(a)-(i). A coluna (traço) escolhida para tais análises de cada imagem foi a coluna 32. Neste sentido, realiza-se o Espectro de Frequência e o Escalograma para

a coluna 32 das imagens mostradas na Figura 2.

Nas Figuras 3 e 4, tem-se o sinal (coluna 32) em seu formato original (Amplitudes \times Tempo), seguida de seu Espectro de Fourier e do seu Escalograma (mapa cinza) dos coeficientes wavelets em suas determinadas escalas. O Espectro de Fourier fornece informações sobre as frequências do sinal (coluna). Dessa forma, é possível saber o conteúdo na frequência para cada imagem e assim descobrir a frequência em cada escala para a decomposição em wavelets. O Escalograma relaciona os coeficientes

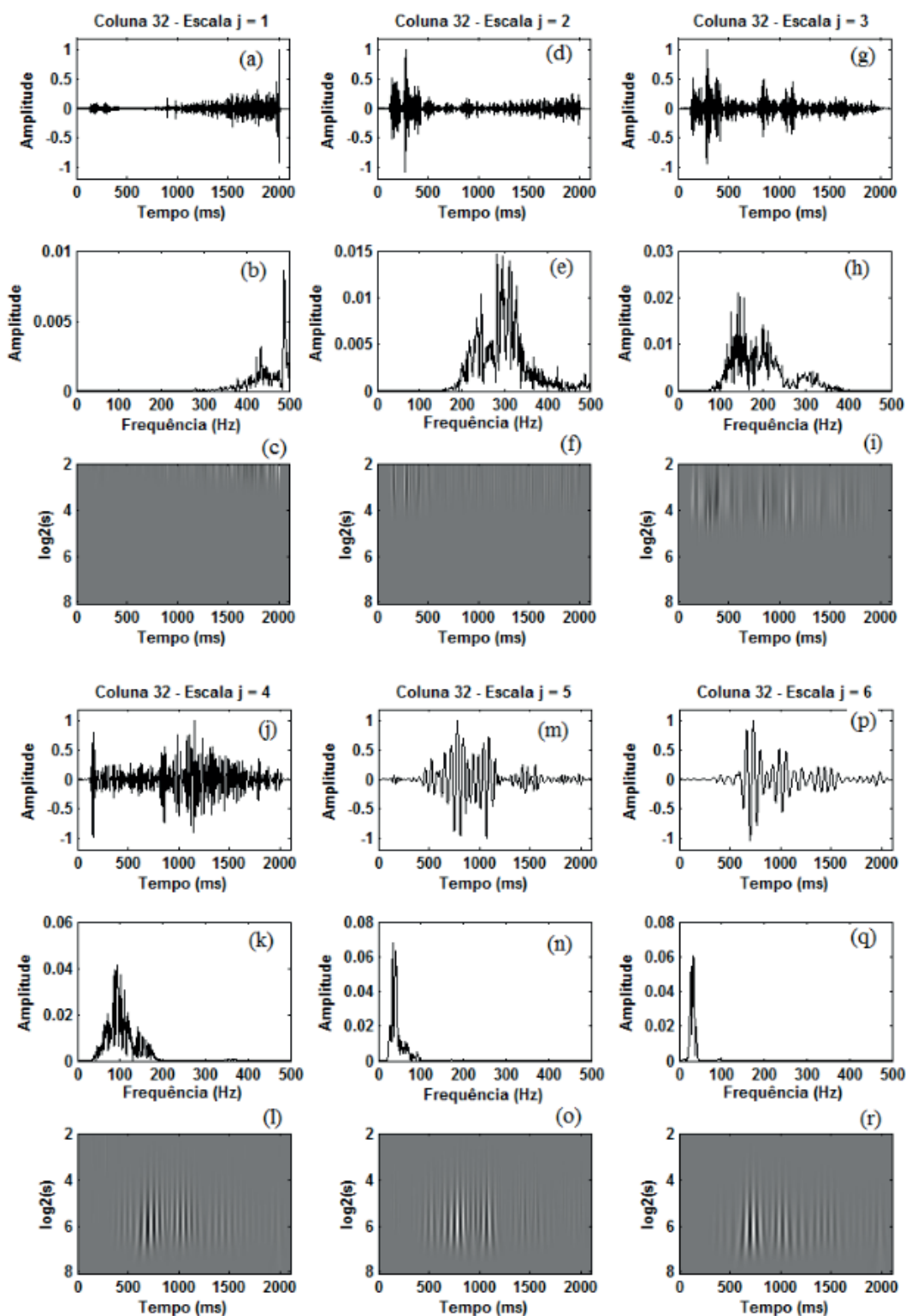


Figure 4. Coluna 32 dos padrões de imagens.

wavelets (em cinza) em suas escalas. Para cores mais próximas do vermelho, significa que o sinal possui frequências menores, o que caracteriza o sinal ruidoso.

A Figura 3 mostra, respectivamente, a coluna 32 em seu formato convencional, o Espectro de Fourier e o Escalograma para as imagens apresentadas na Figura 2(a)-(c). Em (a), tem-se o sinal da imagem original onde percebe-se que existem amplitudes dominantes (espaçadas) no intervalo de tempo entre 550 *ms* e 1200 *ms*. Em seu escalograma da Figura 3(c), os coeficientes wavelets revelam que esta região domina todo o espectro de energia do sinal. Para esta afirmação basta observar no escalograma da Figura 3(f) onde os coeficientes wavelets estão mais “distribuídos” em uma região temporal muito maior. Isto porque este escalograma é da coluna 32 da imagem mostrada na Figura 2(b), o qual é o sinal da imagem após atenuação do sinal espúrio. Na

Figura 3(i), tem-se somente o escalograma da coluna 32 da imagem ruidosa e mostrada na Figura 2(c). Desta, percebe-se que o escalograma é semelhante ao escalograma do sinal da imagem original, confirmando que o sinal espúrio domina completamente a energia na imagem original. Analisando os espectros de Fourier da Figura 3(b), (e) e (h), tira-se a conclusão que o sinal espúrio apresenta conteúdo para frequências menores e o sinal sem ruído apresenta conteúdo para frequências maiores.

Para a Figura 4(a)–(r), tem-se a coluna 32 dos padrões de imagens mostradas na Figura 2(d)-(i). Torna-se mais evidente a caracterização do ruído nas escalas maiores observando a concentração dos coeficientes wavelets (em cores) no escalograma.

5 | CONCLUSÕES

Os resultados obtidos com a metodologia deste trabalho mostraram que a transformada wavelet pode ser utilizada na decomposição de imagens e assim caracterizar de forma eficiente as características dos seus padrões de imagens em cada escala das wavelets. O escalograma é uma alternativa eficaz para visualizar a coerência dos coeficientes e assim predizer em quais escalas a energia do sinal predomina.

REFERÊNCIAS

Daubechies, I. (1988). “Orthonormal bases of compactly supported wavelets”. *Communication on Pure and Applied Mathematics*, 41, p. 909 – 996.

Daubechies, I. (1990). “The wavelet transform, time-frequency localization and signal analysis”. *IEEE Transactions on Information Theory*, 36, p. 961 – 1005.

Daubechies, I. (1992). "Ten lectures on wavlets". Society for Industrial and Applied Mathematics. Philadelphia.

Deighan, A. J. and Watts, D. R. (1997). "Ground-roll suppression using the wavelets transform". Geophysics, (62)(6), p. 1896 – 1903.

Grossmann, A. and Morlet, J. (1984). "Decomposition of hardy function into square integrable wavelets of constant shape". SIAM Journal on Mathematical Analysis, 15(4), p. 723 – 736.

Mallat, S. (1989). "A Theory for Multiresolution Signal Decomposition: the Wavelet Representation". IEEE Transaction on Pattern Analysis and Machine Intelligence, 11(7), p. 674 – 693.

Meyer, Y. (1990). "Ondelettes". Hermann. New York.

Meyer, Y. (1993). "Wavelets: algorithms and aplications". Society for Industrial and Applied Mathematics. Philadelphia. SIAM.

Moretin, P. A. (2010). "Ondas e Ondaletas: da Análise de Fourier à Análise de Ondaletas". Edusp, São Paulo.

ESTUDO DE IMPACTOS AMBIENTAIS COM ÊNFASE EM MEIO FÍSICO NA IMPLANTAÇÃO DE UMA BARRAGEM EM ATERRO PARA ABASTECIMENTO DE ÁGUA NO MUNICÍPIO DE VIÇOSA/MG

Gian Fonseca dos Santos

Universidade Federal de Viçosa
Viçosa-MG

Anderson Nascimento Milagres

Universidade Federal de Viçosa
Viçosa-MG

Yann Freire Marques Costa

Faculdade de Ciências e Tecnologia de Viçosa
Viçosa-MG

Danilo Segall César

Faculdade de Ciências e Tecnologia de Viçosa
Viçosa-MG

Klinger Senra Rezende

Faculdade de Ciências e Tecnologia de Viçosa
Viçosa-MG

Adonai Gomes Fineza

Faculdade de Ciências e Tecnologia de Viçosa
Viçosa-MG

RESUMO: A construção de uma barragem para abastecimento urbano é importante para a população, mas afeta a flora (vegetação) e a fauna (animais), todavia, estes elementos têm íntima dependência com diversos fatores abióticos (não bióticos, físicos). Neste contexto, a avaliação de impacto ambiental é de suma importância para antever possíveis problemas. O objetivo principal deste trabalho foi realizar um estudo de impacto ambiental, gerado

pela construção de uma barragem em aterro para abastecimento de água no município de Viçosa-MG, frente ao contexto hídrico em que a região se encontra. O trabalho terá ênfase em caracterização de meio físico, através de levantamentos geológicos, geomorfológicos, pedológicos, climatológicos e recursos hídricos. A metodologia utilizada para a realização do diagnóstico dos possíveis impactos ambientais proveniente da implantação da barragem baseou-se em coleta de dados primários e pesquisa bibliográfica de dados secundários. O Estudo analisou e levantou os impactos negativos mais importantes decorrentes da implantação e operação de uma barragem e indicou as medidas necessárias para a mitigação dos principais impactos negativos levantados no estudo.

PALAVRAS-CHAVE: Caracterização, população, mitigadora, segurança

STUDY OF ENVIRONMENTAL IMPACTS
WITH EMPHASIS ON PHYSICAL
IMPLANTATION OF A LANDFILL DAM FOR
WATER SUPPLY IN THE MUNICIPALITY OF
VIÇOSA / MG

ABSTRACT: The construction of a dam for urban supply is important for the population,

but it affects the flora (vegetation) and the fauna (animals), however, these elements are closely dependent on several abiotic (non-biotic, physical) factors. In this context, environmental impact assessment is of paramount importance in anticipating potential problems. The main objective of this work was to carry out an environmental impact study, generated by the construction of a dam in a landfill for water supply in the municipality of Viçosa-MG, in front of the water context in which the region is located. The work will focus on characterization of physical environment, through geological, geomorphological, pedological, climatological and water resources surveys. The methodology used to carry out the diagnosis of possible environmental impacts from the dam implementation was based on the collection of primary data and bibliographic research of secondary data. The study analyzed and raised the most important negative impacts resulting from the implementation and operation of a dam and indicated the necessary measures to mitigate the main negative impacts of the study.

KEYWORDS: Description, population, mitigation, safety

1 | INTRODUÇÃO

A água é um recurso natural essencial, seja como componente bioquímico de seres vivos, como meio de vida de várias espécies vegetais e animais, como elemento representativo de valores sociais e culturais e até como fator de produção de vários bens de consumo final e intermediário (GOMES, 2011).

A construção de uma barragem afeta a flora (vegetação) e a fauna (animais), todavia, estes elementos têm íntima dependência com diversos fatores abióticos (não bióticos, físicos), tais como: solo, clima, água. Neste contexto, a avaliação de impacto ambiental é de suma importância para antever possíveis problemas, sendo constituída de uma série de procedimentos legais, institucionais e técnico-científicos que visam identificar os possíveis impactos decorrentes da futura instalação da barragem e prever a sua magnitude, bem como avaliar sua importância, mensurada por meio do grau de significância, considerando dois cenários: um com a implantação do barramento e outro sem a implantação do empreendimento (VIEIRA et al, 2011).

O objetivo deste trabalho é realizar um estudo de impacto ambiental, gerado pela construção de uma barragem em aterro para abastecimento de água no município de Viçosa-MG, frente ao contexto hídrico em que a região se encontra. O trabalho terá ênfase em caracterização de meio físico, através de levantamentos geológicos, geomorfológicos, pedológicos, climatológicos e recursos hídricos.

2 | MATERIAL E MÉTODOS

A metodologia utilizada para a realização do diagnóstico dos possíveis impactos ambientais provenientes da implantação da barragem baseou-se em coleta de dados primários, ou seja, levantamento de informações no campo e, além disso, realizou-

se o levantamento de dados secundários, que foram os estudos prévios realizados na Área de Influência Direta, em órgãos do governo estadual (Instituto Mineiro de Gestão das Águas - IGAM, Fundação Estadual do Meio Ambiente - FEAM e SEMAD-MG) ou federal (EMBRAPA, Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais - CPRM, Instituto Nacional de Meteorologia - INMET etc.) e instituições de ensino e pesquisa.

O que norteou a avaliação dos impactos ambientais da construção da barragem foi à coleta de dados primários, com isso foi possível caracterizar adequadamente os aspectos do meio físico na Área de Influência Direta (AID). Assim realizaram-se os caminhamentos para o levantamento dessas informações em campo em abril de 2017, esses dados foram levantados ao longo das drenagens e em áreas alagáveis pós-construção da barragem. A Área Diretamente Afetada (ADA) foi considerada como sendo formada pelas áreas inundáveis pelas duas barragens que serão construídas como mostra a Figura 1.



Figura 1 - Detalhe do limite da Área Diretamente Afetada (ADA) (Fonte: Google Earth, 2017).

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

Durante a fase de implantação das barragens haverá a movimentação de terra e conseqüentemente utilização de máquinas para realizar esta atividade, estas máquinas e o solo de empréstimo causará emissões atmosféricas, além de outras alterações no ambiente como ruídos, alterações da compactação do solo e modificação da qualidade da água.

3.1 Alteração da qualidade do ar

As emissões atmosféricas nas fases de implantação e operação estarão associadas à movimentação de caminhões e máquinas, que ocasionarão no aumento das emissões de gases veiculares (principalmente CO₂) e de material particulado do solo, abrangendo principalmente a Área Diretamente Afetada (ADA) e a Área de Influência Direta (AID) do empreendimento. Apresenta-se a seguir a avaliação do impacto ambiental em função das atividades geradoras do mesmo.

Apresenta-se a seguir a avaliação do impacto ambiental em função das atividades geradoras do mesmo.

NATUREZA						
Positiva			Negativa			
			X			
INCIDÊNCIA			OCORRÊNCIA			
Direta		Indireta	Certa		Provável	
X			X			
PRAZO		FORMA			DURAÇÃO	
Curto	Médio/Longo	Contínua	Descontínua	Cíclica	Temporária	Permanente
X		X			X	
REVERSIBILIDADE		MAGNITUDE			ABRANGÊNCIA	
Reversível	Irreversível	Baixa	Média	Alta	ADA	Fora da ADA
X		X				X

Tabela 1 – Avaliação dos impactos ambientais decorrentes da alteração da qualidade do ar

- **Negativo:** Durante as obras de implantação das barragens espera-se a alteração da qualidade do ar nas áreas de entorno, decorrente, principalmente, da emissão de material particulado, por ressuspensão, e outras emissões relacionadas aos gases veiculares (queima de combustível fóssil). Ainda que não se ultrapassem os padrões estabelecidos pela legislação brasileira, as emissões atmosféricas podem alterar negativamente a qualidade do ar;
- **Direto:** O impacto é direto, derivado da circulação de veículos e das partículas de solo em suspensão causando emissões atmosféricas;
- **Certo:** As emissões são inerentes à implantação das barragens, portanto, certamente ocorrerão;
- **Curto:** O impacto é de curto prazo e se desenvolverá a partir das obras de implantação das barragens, através da movimentação de veículos e movimentação de terra;
- **Contínuo:** As emissões e seus respectivos impactos se darão de forma contínua, principalmente com relação à movimentação de veículos, ainda que os quantitativos de emissão possam variar ao longo da implantação, devido às atividades executadas para o processo de implantação;
- **Temporária:** Este impacto ocorrerá durante somente a fase de implantação das barragens;

- **Reversível:** Uma vez terminado a implantação, as emissões deixariam de ocorrer e, deste modo, também as alterações na qualidade do ar da região;
- **Baixa Magnitude:** Mesmo considerando que a qualidade do ar permanecerá dentro dos padrões estabelecidos legalmente, haverá alteração não expressiva da qualidade ambiental na área;
- **Fora da ADA:** Os impactos ultrapassam os limites do empreendimento (ADA) e se estenderão à sua Área de Influência Direta (AID).

Tendo em vista as características acima descritas, este impacto, foi considerado como **SIGNIFICATIVO**.

Medidas mitigadoras e compensatórias alteração da qualidade do ar: Manutenção de vias de circulação com a aspersão de água; manutenção periódica visando à boa qualidade da frota de veículos utilizados; visando assim a adequação das emissões atmosféricas aos padrões de lançamento já prescritos na Resolução CONAMA 382/2006.

3.2 Risco de contaminação do solo e coleções hídricas

O risco de contaminação do solo e coleções hídricas em decorrência do lançamento de efluentes de banheiros químicos destinado aos funcionários em serviço e possíveis derramamentos de óleos e combustíveis de veículos utilizados para implantação, é passível de ocorrência, se medidas mitigadoras e de controle não forem adotadas.

A baixa probabilidade de ocorrência deste impacto se deve às diversas medidas mitigadoras usualmente adotadas em empreendimento desse porte no estado de Minas Gerais. Medidas de monitoramento da qualidade da água podem servir como controle do mesmo.

Apresenta-se a seguir a avaliação desse impacto ambiental em função das atividades geradoras do mesmo.

NATUREZA						
Positiva			Negativa			
			X			
INCIDÊNCIA			OCORRÊNCIA			
Direta		Indireta	Certa		Provável	
X					X	
PRAZO		FORMA			DURAÇÃO	
Curto	Médio/Longo	Contínua	Descontínua	Cíclica	Temporária	Permanente
X			X		X	
REVERSIBILIDADE		MAGNITUDE			ABRANGÊNCIA	
Reversível	Irreversível	Baixa	Média	Alta	ADA	Fora da ADA
X			X			X

Tabela 2 - Avaliação dos impactos ambientais decorrentes da contaminação do solo e coleções hídricas

- **Negativo:** Caso ocorra o derramamento ou disposição de efluentes e resí-

duos no solo ou cursos d'água de forma descontrolada, as alterações em sua qualidade podem resultar em impedimentos ao uso, processos de salinização do solo e em redução da capacidade de suporte à vida aquática, portanto, em perdas expressivas da qualidade ambiental;

- **Direto:** Caso ocorra, a contaminação será relacionada diretamente à acidentes ou à disposição inadequada;
- **Provável:** Não haverá lançamento de efluentes, mesmo tratados, em corpos d'água e todas as medidas preventivas necessárias para a não ocorrência deste impacto serão adotadas no empreendimento;
- **Curto:** A alteração da qualidade da água e do solo se dá de forma imediata, no caso de aporte dessas substâncias às drenagens naturais;
- **Descontínuo:** Considerando que se trata de impacto passível de ocorrência, não possuindo ocorrência certa, a alteração da qualidade das águas superficiais/subterrâneas e do solo poderá se dar apenas episodicamente, portanto, de forma descontínua;
- **Temporário:** O impacto cessará após o encerramento do aporte das substâncias poluidoras e de sua diluição no corpo d'água ou remediação/tratamento para o solo contaminado;
- **Reversível:** Tanto os corpos hídricos quanto o solo, podem ser tratados e apresentam, dependendo do impacto, recuperação natural de forma a adquirirem as características originais;
- **Média Magnitude:** No caso de ocorrência desse impacto, a perda de qualidade ambiental poderá ser expressiva, com efeitos sobre a fauna aquática e sobre os usuários da água;
- **Fora da ADA:** Caso ocorra, este impacto poderá ter abrangência espacial na Área de Influência Direta.

Tendo em vista as características descritas, o impacto foi avaliado como **SIGNIFICATIVO**.

Medidas mitigadoras e compensatórias a risco de contaminação do solo e coleções hídricas: As medidas a serem adotadas para a disposição final dos efluentes e resíduos no empreendimento apresentam-se como medidas de controle para minimizar/evitar os impactos ambientais durante a etapa de implantação, especialmente em relação à gestão dos efluentes, de maneira a se evitar possíveis contaminações de solo e água.

3.3 Redução da disponibilidade hídrica

A redução da disponibilidade hídrica poderá ser ocasionada pela utilização de recursos hídricos através da atividade de compactação, contribuindo desta maneira para a redução deste recurso natural nas áreas de captação.

Apresenta-se a seguir a avaliação do impacto ambiental em função do consumo de água para fins de implantação.

NATUREZA						
Positiva			Negativa			
			X			
INCIDÊNCIA			OCORRÊNCIA			
Direta		Indireta	Certa		Provável	
X			X			
PRAZO		FORMA			DURAÇÃO	
Curto	Médio/Longo	Contínua	Descontínua	Cíclica	Temporária	Permanente
X		X			X	
REVERSIBILIDADE		MAGNITUDE			ABRANGÊNCIA	
Reversível	Irreversível	Baixa	Média	Alta	ADA	Fora da ADA
X		X				X

Tabela 3- Avaliação dos impactos ambientais decorrentes da Redução da Disponibilidade Hídrica.

- **Negativo:** Este impacto poderá reduzir a disponibilidade hídrica na região do empreendimento;
- **Direto:** O impacto é direto derivado da captação de água superficial;
- **Certa:** A captação de água é essencial para a correta compactação, sendo certa de ocorrer;
- **Curto prazo:** Os impactos são causados apenas na fase de compactação do solo, devendo evitar principalmente em épocas de forte estiagem;
- **Contínuo:** A captação de água irá ocorrer durante toda a etapa de implantação;
- **Temporária:** Será utilizada apenas na fase de implantação das barragens;
- **Reversível:** Uma vez cessada a captação d'água, a redução da disponibilidade deixa de existir;
- **Baixa Magnitude:** Com base nos volumes usualmente consumidos em empreendimentos semelhantes estima-se que os cursos d'água existentes na região têm capacidade suficiente para fornecimento de água;
- **Fora da ADA:** A redução da disponibilidade hídrica poderá afetar a AID.

Tendo em vista as características acima descritas e levando em conta que o empreendimento é proposto para que se tenha uma maior disponibilidade hídrica, este impacto, foi considerado como **POUCO SIGNIFICATIVO**.

Medidas mitigadoras e compensatórias a redução da disponibilidade hídrica: O empreendimento utilizara de forma racional para a correta compactação do solo, de forma a reduzir a vazão captada.

4 | CONCLUSÕES

O Estudo de Impacto Ambiental-EIA analisou e levantou os impactos positivos e negativos mais importantes decorrentes da implantação e operação de uma

barragem em aterro para abastecimento de água em Viçosa, além disso, indicou as medidas necessárias para a mitigação dos principais impactos negativos levantados no estudo. Todas as medidas mitigadoras e compensatórias deverão ser implementadas para redução dos impactos gerados.

REFERÊNCIAS

GOMES, M. A. F. **Água: sem ela seremos o planeta Marte de amanhã.** EMBRAPA, 2011.

VEIRA, C. F. C. et al. **Estudo de impacto ambiental da barragem do rio colônia eia/rima.** Secretaria de Desenvolvimento Urbano - Bahia. 2011.

APLICAÇÃO DA JUNÇÃO DA PLATAFORMA LIVRE SCILAB E ARDUINO PARA CONTROLE DE PH

Annanda Alkmim Alves

IFNMG, Engenharia Química
Montes Claros-MG

Luiz Fernando Gonçalves Pereira

IFNMG, Engenharia Química
Montes Claros-MG

Letícia Lopes Alves

IFNMG, Engenharia Química
Montes Claros-MG

Saulo Fernando dos Santos Vidal

IFNMG, Engenharia Química
Montes Claros-MG

Daniel Rodrigues Magalhães

IFNMG, Engenharia Química
Montes Claros-MG

RESUMO: Neste trabalho, um módulo experimental foi construído para controlar o pH através da plataforma Arduino, juntamente com o software Scilab, utilizando a ferramenta Xcos. O objetivo principal foi avaliar o desempenho do sistema de neutralização de uma solução tampão, usada como efluente, após variações de ácido e base através da injeção de HCl e NaOH. O controle foi feito manipulando as bombas de ácido e base através de um controlador PID. Este foi testado ao realizar novas variações no sistema com ácido e base, e a técnica se apresentou realmente eficiente para promover a neutralização do efluente utilizado devido às

suas características de tamponante, dentro da faixa estabelecida pela resolução CONAMA nº 357 de 2005.

PALAVRAS-CHAVE: Controle de feedback, neutralização de pH, Xcos, Arduino.

APPLICATION OF THE SCILAB AND ARDUINO FREE PLATFORM JOINT FOR PH CONTROL

ABSTRACT: In this work, an experimental module was built to control pH through the Arduino platform, along with the Scilab software, using the Xcos tool. The main goal was to evaluate the performance of the neutralization system of a buffer solution, used as an effluent, after acid and base variations through the injection of HCl and NaOH. Control was made manipulating the acid and base pumps through a PID controller. The control was tested when performing new variations in the system with acid and base, and the technique presented itself as really efficient to promote the neutralization of the effluent used because of its buffering characteristics, inside the range established by CONAMA resolution no. 357 from 2005.

KEYWORDS: Feedback control, pH neutralization, Xcos, Arduino.

1 | INTRODUÇÃO

O monitoramento e o controle do pH, comumente chamado de neutralização, é de extrema importância em várias etapas do processo de tratamento de água, no tratamento de efluentes industriais, na indústria alimentícia nos processos fermentativos e em muitos outros processos que dependem desse parâmetro. Dentre eles, se destacam os processos de condicionamento de águas residuais industriais, em que sistemas de controle de pH são amplamente utilizados, principalmente para finalidades a jusante, como segundo Cavalcanti (2012), são as correções do pH antes da descarga em um corpo d'água receptor, da descarga em sistemas públicos de esgoto sanitário, de sistemas de tratamento físico-químico e processos eletroquímicos ou oxidativos.

Em um controle do processo de neutralização, são necessários cuidados especiais, visto que, com Mallmann e Pereira (2016), a característica fortemente não-linear do pH introduz dificuldades no projeto de sistemas de controle automático com parâmetros fixos.

A implantação de um sistema automático de ajuste de pH, é de fundamental importância em sistemas de fluxo contínuo de vazão (CAVALCANTI, 2012). Nesse caso, um sistema automatizado de pH permite a adição controlada de uma base ou ácido em proporções indicadas por um eletrodo inserido no sistema, o sensor, conforme as variações de pH sofridas com a entrada de um afluente.

Quando se trata de processos que envolvem pH de uma determinada solução é desejável que esta variável não altere sob qualquer perturbação. Visto que, em processos de tratamento de efluente é necessário que o pH fique dentro dos padrões regidos pelas legislações. Desta forma, deve-se ter como critérios de escolha do controlador a ausência de *offset*, sua rápida resposta e permanência de ordem e estabilidade do processo. A partir destes critérios, o uso do controlador PID é o mais indicado, já que este apresenta as características necessárias. Entretanto, dois problemas são gerados com a implantação do PID, a estabilidade do sistema diminui devido ao termo integrativo, gerando o chamado *windup*, que ocorre devido à integração, que ao tentar corrigir o erro, pode integrar acima de 100% frente a uma perturbação grande. Além disso, o sistema pode gerar uma espécie de acúmulo de erro, no qual após uma segunda perturbação, seja necessário muito tempo para a sua eliminação, e assim, o controle responda da forma esperada. Já o termo derivativo faz o sistema passar a ter uma resposta transitória mais lenta e com mais ruído (GUERRA, 2009).

O Arduino é um meio de controlar projetos e protótipos construídos de uma forma mais acessível do que outros sistemas disponíveis no mercado (SILVA *apud* CAVALCANTE, 2014). Segundo Santos (2017), o Arduino é uma plataforma *open-source* de prototipagem baseada em *hardware* e *software* flexíveis de fácil utilização. Ainda, de acordo com Cavalcante (2014), essa ferramenta permite adicionar

diversos tipos de componentes eletrônicos direcionados e programados para uma determinada atividade.

Devido aos problemas que podem ser causados com utilização de um controle PID, quando utilizado junto ao Arduino, pode ser utilizado experimentalmente um sistema P, que, de acordo com Filho (2014), tem a vantagem de que quando não se tem possibilidade de uma abordagem analítica (não se conhece o modelo matemático da planta, como nesse projeto), é possível a obtenção de sintonia dos parâmetros por meio de abordagens experimentais. Para esse caso específico de controle de pH, a presença de offset não gera problema, desde que, ele esteja na faixa estabelecida, permitindo a utilização do controle apenas proporcional.

Esse trabalho tem como objetivo a construção de um módulo experimental para controle de pH, em que um código de programação em malha fechada e feedback deve ser desenvolvido, o sistema sintonizado e testado a fim de verificar a eficiência do projeto proposto.

2 | MATERIAIS E MÉTODOS

O módulo utilizado neste trabalho foi construído com o intuito de simular um sistema contínuo, em que sempre há entrada do efluente e a saída dele neutralizado. O efluente que chega ao tanque de neutralização, encontra-se com o pH fora da faixa estabelecida pela Resolução nº 357 do CONAMA, e assim o sistema deve realizar sua neutralização. O esquema do módulo construído se apresenta na Figura 1 abaixo.

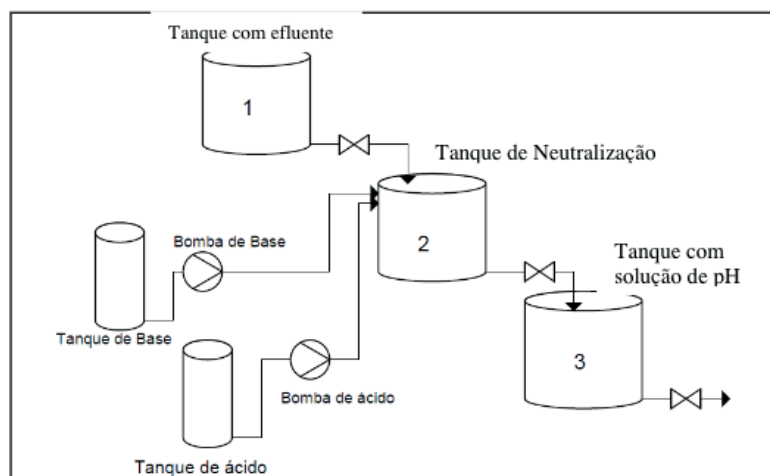


Figura 1- Fluxograma do Módulo Experimental.

Basicamente, este sistema é constituído por três tanques: o Tanque 1, com o efluente com pH próximo a 4, o Tanque 2, de neutralização, onde são realizadas as correções do pH, e o Tanque 3, com o efluente com o pH neutralizado. Há também dois tanques menores, um com ácido e outro com base, necessários para realizar as

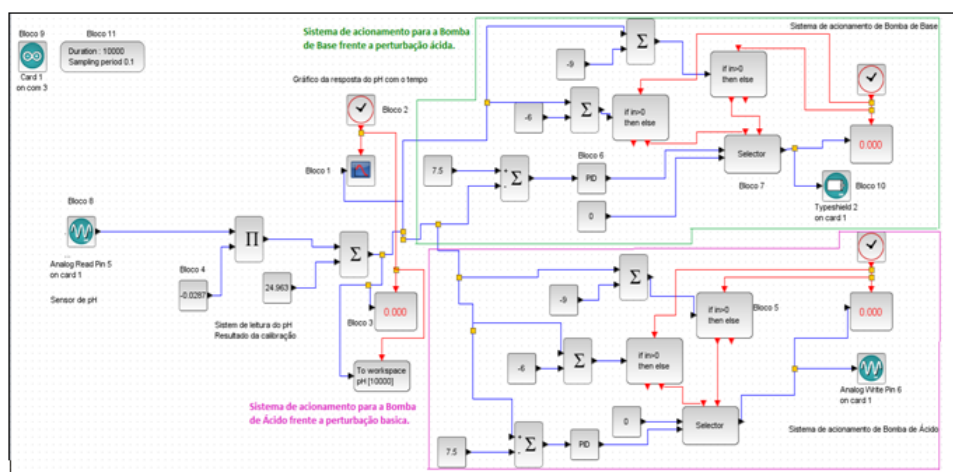
correções do pH, e duas bombas, que levam a base e o ácido por meio de mangueiras dentro do Tanque 2. Para conectar as bombas ao sistema foram utilizadas duas pontes H, que fazem parte do sistema Arduino utilizado, além de duas fontes para alimentar as bombas. Um agitador também foi necessário e esse era alimentado por outra fonte. A leitura do pH dentro do Tanque 2 foi realizada utilizando um sensor de pH, com saída analógica, conectado a uma placa Arduino UNO, que envia os dados obtidos ao computador. O sistema recebe esses dados e realiza as comparações necessárias com o setpoint, estabelecido por meio de um programa criado no Xcos, uma ferramenta do Scilab, e então esse programa envia o comando às bombas que, caso necessário, são acionadas.

A sintonia do processo para o sistema perturbado tanto com base quanto com ácido foi feita pelo método de Ziegler e Nichols I.

O sistema de controle finalizado está apresentado na Figura 2.

Para avaliar a funcionalidade da malha de controle proposta foram realizadas perturbações no sistema, onde inicialmente tinha-se a solução de Fosfato de Sódio com Ácido Cítrico, um tampão com pH de 4,12, a ser neutralizada no Tanque 2. O controle foi ligado e foram criados três distúrbios com Ácido Clorídrico de concentração 1 mol/L, com 5, 10 e 15 mL respectivamente. Logo após foram realizadas perturbações com 5, 25 e 35 mL de Hidróxido de Sódio com concentração de 1 mol/L. Para cada perturbação, havia condições iniciais diferentes. As respostas do sistema foram obtidas através dos gráficos gerados. Durante todo o experimento a temperatura da solução foi monitorada.

A solução tampão foi escolhida, pois segundo Oliveira, Silva e Tófani (2010), às variações de pH ocorridas nas soluções tamponadas são insignificantes quando comparadas a de soluções não tamponadas e por isso, são utilizadas para manter constante o pH de um sistema. A dificuldade em causar variações no pH de uma solução tamponante foi um dos motivos para a escolha dessa solução, visto que, após gerados os distúrbios, corrigir o pH de um tampão é mais difícil devido as suas propriedades características.



3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

Esse controle foi construído para a manutenção do valor de um pH na faixa de 6 a 9, que através da sua média, 7.5, é feita a determinação do desvio em relação ao valor desejado, e da utilização deste para se gerar e aplicar uma ação de controle capaz de reduzir ou anular esse desvio.

Essa malha de controle é do tipo feedback, pois de acordo com Ogata (1997), nesse tipo de regulação automática, a ação de correção é produzida como função das diferenças entre a variável do processo e o set-point. A correção não mudará o seu sinal até que o desvio não mude. A correção é cessada quando $PV=SP$.

Para a construção da malha de controle fechada, o set point, pH de 7.5, foi mantido constante, e assim o objetivo do controle é minimizar os efeitos de distúrbios no sistema, como entrada de ácido ou base. Segundo Filho (2014), essa é uma característica de um sistema com problema regulatório, em que a tarefa do sistema de controle é unicamente contra-agir os efeitos dos distúrbios, buscando manter a saída no *set-point* estabelecido.

As figuras de 3 a 8 mostram os gráficos das respostas do pH versus o tempo, diante dos distúrbios e a ação do controle realizadas pelo sistema. Em cada experimento a solução inicial era o resultado da anterior.

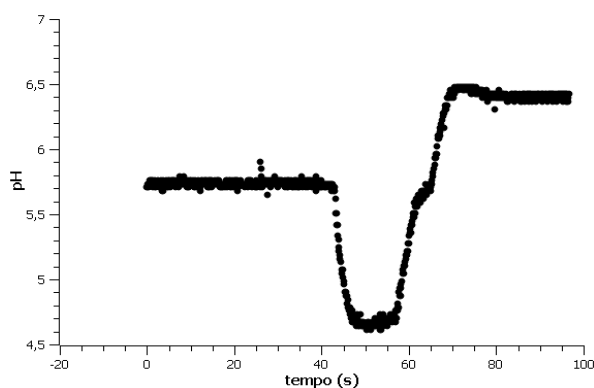


Figura 3 – Gráfico da atuação do controle ao ser adicionado 5 mL de HCl (1 mol/L)

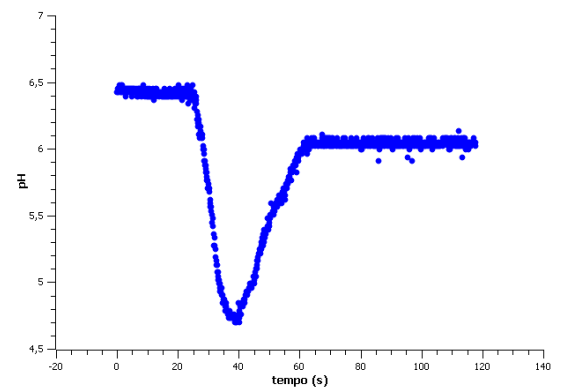


Figura 4 - Gráfico da atuação do controle ao ser adicionado 10 mL de HCl (1 mol/L)

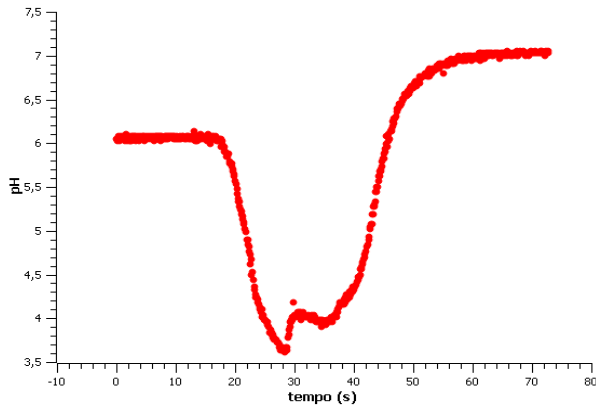


Figura 5 - Gráfico da atuação do controle ao ser adicionado 15 mL de HCl (1 mol/L).

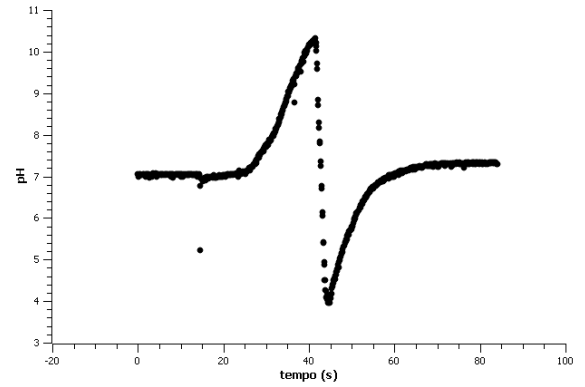


Figura 6 - Gráfico da atuação do controle ao ser adicionado 5 mL de NaOH (1 mol/L).

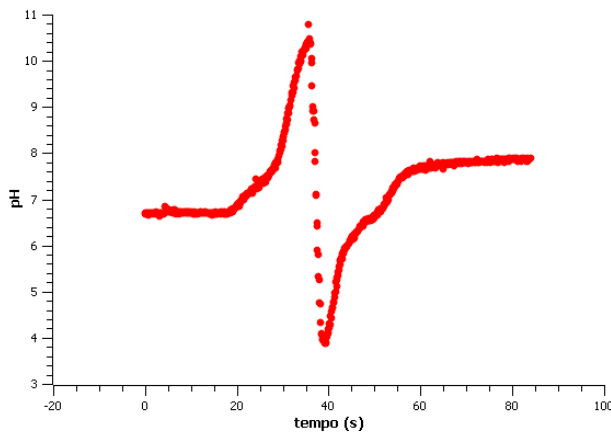


Figura 7 - Gráfico da atuação do controle ao ser adicionado 25 mL de NaOH (1 mol/L).

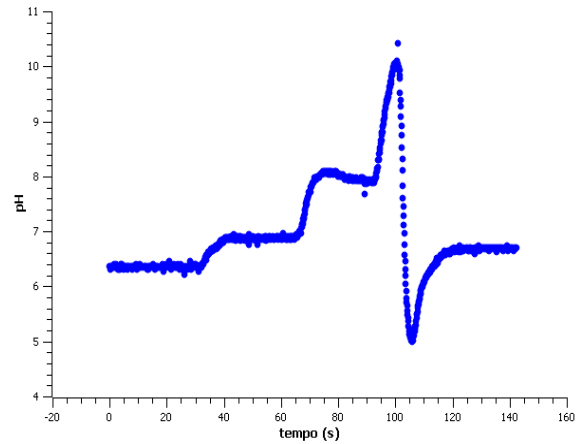


Figura 8 - Gráfico da atuação do controle ao ser adicionado 30 mL de NaOH (1 mol/L).

No gráfico da Figura 3, é possível ver claramente como o controle funciona, o efluente inicialmente estava com o pH a 5,7 a temperatura de 21 °C e a partir do tempo de 40 segundos a perturbação de ácido foi detectada e assim, depois de um tempo morto, o controle ativou a bomba de base, que foi ligada injetando no Hidróxido de Sódio no Tanque 2. A partir de 58 segundos, quando a base entrou no sistema, o pH começou a se elevar até que a bomba de base foi desligada quando o pH atingiu a faixa estabelecida, nesse caso, devido ao tempo morto para desligar a bomba, o pH resultante foi 6,5.

Assim como o gráfico da Figura 3, as Figuras 4 e 5 mostram as respostas do controle a distúrbios de volumes ainda maiores de ácido. Na Figura 4, para o pH inicial do efluente de 6,5 a temperatura de 21 °C, o tempo de resposta do sistema foi de aproximadamente 20 segundos, assim, a bomba de base foi ligada próximo aos 40 segundos e só desligou após o pH atingir a faixa estabelecida. De forma similar, a Figura 5 mostra como o controle atuou ao corrigir o pH, que inicialmente estava a 6,05 a 21°C, e aos 14 segundos foi adicionado 15 mL de ácido, que gerou um tempo de resposta do sistema de aproximadamente 14 segundos, no qual a bomba de base foi acionada aos 28 segundos. Nessa figura é possível observar uma pequena oscilação no tempo de 30 a 35 segundos, isso pode ter ocorrido devido a

falha do sensor de pH, comportamento da solução tampão utilizada como efluente e até mesmo uma agitação não eficiente. No entanto, o pH final obtido, por volta de 7, está dentro da faixa estabelecida.

Os gráficos das Figuras 6, 7 e 8 mostram as respostas dos sistemas frente a perturbações de base. Na Figura 6, para o efluente com pH inicial de 7, a 21 °C, o distúrbio com 5 mL de Hidróxido de Sódio foi realizado próximo aos 25 segundos, para esse caso, também houve uma demora na resposta do sistema por volta de 15 segundos, e assim, aos 40 segundos, a bomba de ácido foi acionada. No entanto, a bomba de ácido lançou uma quantidade muito grande de HCl no sistema, o que causou um decréscimo muito grande no pH, como pode ser visto no gráfico entre 40 e 45 segundos, isso levou o sistema a desligá-la e acionar a bomba de base que corrigiu esse problema e só desligou quando o pH da solução atingiu a faixa estabelecida, em um pH de 7, aproximadamente. Na Figura 7 foi possível observar um comportamento bem similar ao descrito para a o gráfico da Figura 6, o valor do pH da solução inicialmente estava próximo a 6,8, a 21 °C, e aos 20 segundos foi feita a perturbação com 25 mL de base. O sistema ligou a bomba de ácido aos 38 segundos e posteriormente a bomba de base, devido ao mesmo comportamento descrito para a Figura 6. O pH final obtido foi de 7,4 aproximadamente, também dentro da faixa. Por fim, na Figura 8, foi realizada uma perturbação de 30 mL de base em um sistema com pH inicial de 6,3 a 21 °C. Para esse caso, foi possível observar aumentos graduais no pH, isso porque a base para o distúrbio foi acrescentada de 10 em 10 mL, pois o sistema não saiu com o pH fora da faixa com menos de 30 mL nessas condições iniciais. Assim como as Figuras 6 e 7, a bomba de ácido foi desligada logo após ser acionada devido ao decréscimo rápido e significativo do pH, e nesses casos a bomba de base foi acionada pelo sistema e o pH obtido no final ficou dentro da faixa estabelecida, com o valor de 6,4 aproximadamente.

Em todas as perturbações realizadas foi possível perceber um tempo de resposta do sistema, além disso, a agitação realizada foi lenta frente à quantidade de base e ácido acrescentadas, o que pode ter levado a uma demora até o eletrodo captar a variação de pH. Ademais, a solução tampão utilizada tem comportamento diferente quando recebe volumes diferentes de ácido ou base, o que pode justificar o comportamento dos gráficos obtidos, principalmente o da Figura 8 que não sofreu grandes variações de pH ao se adicionar mais de 20 mL de base.

4 | CONCLUSÃO

Obeve-se êxito com o módulo acerca dos objetivos experimentais, pois a simplicidade e eficácia do funcionamento deste proporcionaram resultados dentro da faixa de pH estabelecida e a comprovação da funcionalidade do projeto. O controle P implementado em malha fechada se mostrou muito eficiente visto que para esse

projeto um offset de 1,5 era permitido, devido à faixa do CONAMA 357/2005 utilizada como limites do controle.

O controle ainda permite a utilização de outras faixas de pH, diminuindo-se essa escala de variação, deixando-o mais criterioso. No entanto, ao se diminuir o erro, o controle P não poderá ser utilizado, devido ao offset gerado por ele, e assim o PID deve ser implementado para esse caso. Então, um sistema anti-*windup* deverá ser construído, além de trocar a plataforma Arduino por outra que permita a presença de ruídos devido a utilização do termo derivativo.

REFERÊNCIAS

Cavalcante, M.M. et al (2014), “**A Plataforma Arduino para fins didáticos: Estudo de caso com recolhimento de dados a partir do PLX-DAQ**”. *XXXIV Congresso da Sociedade Brasileira de Computação*, Brasília, vol.1, 1687-1696.

Cavalcanti, J. E. (2012), “**Manual de Tratamento de Efluentes Industriais**”, 3ª ed, LTDA, São Paulo.

Guerra, W. A. (2009), “**Implementação de Controle Proporcional, Integral e Derivativo Digital em Controladores Lógico Programáveis**”. Tese de Doutorado, CTG/UFP, Recife.

Filho, M.D (2014), “**Síntese de Controlador PID para controle de pH em um reator com otimização via algoritmos genéticos**”. Tese de Doutorado, UENF, Campos dos Goytacazes.

Mallmann, C. Pereira, R. (2016), “**Simulação Dinâmica em microcontrolador do controle de pH em reator CSTR**”, *XXV Congresso Brasileiro de Ciência e Tecnologia de Alimentos*. Gramado.

Ogata, K. (1997), “**Engenharia de Controle Moderno**”, 3º ed. Pearson Education do Brasil, São Paulo.

Oliveira, I.M.F; Silva, M.J; Tófani, S.B (2010), “**Fundamentos de Química Analítica. Curso de Licenciatura em Química, Modalidade a Distância**”. UFMG, Belo Horizontes. Disponível em: <http://www.quimica.ufpr.br/nunesgg/CQ108/Equilibrio%20em%20solu%C3%A7%C3%A3o%20aquosa/solucao%20tampao.pdf>. Acesso: 17/07/2018.

Santos, E.N.M. Minatel, M.G. Santoro, B.F (2017), “**Controle de pH em Tratamento de Efluente utilizando Dióxido de Carbono**” . *XII Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica*, São Paulo, vol.1, 5-10.

APROVEITAMENTO DE RESÍDUOS DA CERVEJA PARA A ADSORÇÃO DO CORANTE ÍNDIGO CARMIM EM EFLUENTE AQUOSO

Ana Paula Fonseca Maia de Urzedo

Universidade Federal de São João Del Rei –
Departamento de Química, Biotecnologia e
Engenharia de Bioprocessos – Ouro Branco - MG

Taynara Mara Vieira

Universidade Federal de São João Del Rei –
Departamento de Engenharia Química – Ouro
Branco – MG

Rodinei Augusti

Universidade Federal de Minas Gerais –
Departamento de Química – Belo Horizonte - MG

Kelly Beatriz Vieira Torres Dozinell

Universidade Federal de São João Del Rei -
Departamento de Física e Matemática – Ouro
Branco – MG

Ana Cláudia Bernardes Silva

Universidade Federal de São João Del Rei –
Departamento de Química, Biotecnologia e
Engenharia de Bioprocessos – Ouro Branco - MG

Cristiane Medina Finzi Quintão

Universidade Federal de São João Del Rei –
Departamento de Engenharia Química – Ouro
Branco – MG

RESUMO: O corante índigo carmim é um corante sintético de cor azul amplamente utilizado nas indústrias farmacêutica, têxtil e alimentícia. Tem como característica uma estrutura química estável, o que lhe confere uma persistência no meio aquoso, sendo difícil sua remoção pelos métodos tradicionais de

tratamento de efluentes. O resíduo da cerveja é um resíduo industrial abundante no Brasil e no presente trabalho, aborda-se a utilização deste material como bioissorvente alternativo de baixo custo para a remoção do índigo carmim em solução aquosa. A biomassa proveniente da fabricação da cerveja foi utilizada in natura, na forma de biocarvão e como biocarvão submetido a tratamento químico com HCl. Estes três bioissorventes foram testados na remoção do corante em solução. Para os testes de adsorção, realizou-se um planejamento fatorial, em que as variáveis avaliadas foram o tempo e o pH do meio. Todos os bioissorventes foram efetivos na remoção do índigo carmim em solução. Entretanto, o biocarvão tratado com HCl mostrou-se mais eficiente no processo de adsorção. Verificou-se que em menores valores de pH, maiores porcentagens de adsorção ocorreram, o que já era previsto, uma vez que o índigo carmim é um corante aniônico.

PALAVRAS-CHAVE: corante índigo carmim; resíduo de cerveja; adsorção.

INDIGO CARMINE DYE REMOVAL FROM AQUEOUS SOLUTIONS USING BEER RESIDUE AS BIOSORBENT

ABSTRACT: The indigo carmine dye is a blue color synthetic dye widely used in

pharmaceutical, textile and food industries. Its characteristic is a stable chemical structure, which gives it a persistence in the aqueous medium, making it difficult to be removed by traditional methods of effluent treatment. The residue of beer is an abundant industrial residue in Brazil and in this present work, the use of this material as a low cost alternative biosorbent to remove indigo carmine in the aqueous medium. The biomass from the brewing was used in natura, in the form of biochar and as biochar under chemical treatment with HCl. These three biosorbents were tested on the removal of the dye in the solution. To the adsorption test, a factorial planning was made, in which the evaluated variables were the time and pH of the medium. All the biosorbents were effective on removing indigo carmine out of the medium. However, the biochar treated with HCl proved to be more efficient in the adsorption process. It was found that at lower pH values, highest percentages of adsorption occurred, which was already predicted, since indigo carmine is an anionic dye.

KEYWORDS: indigo carmine dye; beer residue; adsorption.

1 | INTRODUÇÃO

O corante Índigo é um importante corante utilizado nas indústrias têxteis, de alimentos, cosméticos e eletrônicos. Apresenta grande empregabilidade, devido a sua baixa solidez, boa resistência à abrasão, à lavagem e ao alvejamento. Grandes quantidades do índigo são perdidas durante a produção industrial tendo como destino final o meio ambiente (Guaratini et. al., 2000). Entretanto, sua estrutura molecular complexa (Figura 01) o torna estável quimicamente e mais resistente aos processos de biodegradação e remoção empregados comumente no tratamento de efluentes (Andrade et al., 2016).

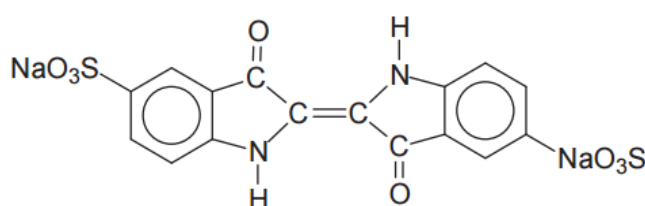


Figura 01 – Estrutura molecular do corante índigo carmin

Diversos problemas existem nos efluentes contendo corantes, especialmente a dificuldade de remoção da cor intensa ocasionada pela presença dos mesmos. Recentemente têm surgido pesquisas para tratamento de efluentes de forma sustentável. Um dos mais satisfatórios processos de tratamento de efluentes aquosos, incluindo baixo custo, facilidade operacional e alta seletividade, é a adsorção. Os processos adsortivos podem manter grandes vazões e produzir efluentes de alta qualidade. (Procópio, 2017; Santos, 2013; Oliveira et al., 2019).

Durante o processo de fabricação da cerveja, ocorre a etapa de filtração do mosto, que compreende a separação do bagaço – parte sólida – da parte líquida do

mosto. O bagaço, desta forma, é separado, já sem utilidade para a fabricação de novas cervejas. Parte deste bagaço pode ser usado na culinária, para a obtenção de pães, roscas e outros quitutes. Entretanto, mesmo utilizando este bagaço para alimentação, grande parte do mesmo é descartado como rejeito pelas cervejarias. Deste modo, este trabalho propõe utilizar os resíduos cervejeiros para avaliar sua capacidade de remoção do corante índigo carmim em meio aquoso, agregando maior valor residual a este subproduto.

2 | MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Preparo da biomassa de cerveja

Os resíduos sólidos da cerveja artesanal produzida no Campus Alto Paraopeba da Universidade Federal de São João Del Rei, foram secos em estufa por 24h a 90°C. Subseqüentemente, estes resíduos foram macerados com auxílio de grau e pistilo e divididos em 2 partes: uma deixada in natura e outra pirolisada em forno a 800°C por uma hora na ausência de oxigênio para formação de biocarvão. Posteriormente, parte do biocarvão formado foi tratado quimicamente por HCl. Para isso, 5 g do biocarvão foram pesados e mantidos sob agitação por 24 h em quantidade suficiente de HCl concentrado para a agitação. Após este processo, o material foi filtrado em papel de filtro e lavado com água destilada até atingir o pH entre 5 e 6, e logo após, levado à estufa sob temperatura de 50 °C para a retirada de toda umidade

2.2 Caracterizações físico químicas dos bioissorventes

Foram realizadas as seguintes caracterizações físico químicas: densidade, cinzas, ponto de carga zero e pH.

2.2.1 Densidade

Para o cálculo da densidade pesou-se uma proveta de 1,00mL em uma balança analítica previamente tarada. Em seguida, acondicionou-se o bioissorvente na proveta de forma com que as partículas ocupassem todo o espaço presente neste volume. Novamente pesou-se a proveta, obtendo-se assim a massa de biomassa em um volume de 1,00mL. A densidade foi calculada pela relação massa do bioissorvente dividido pelo volume total (Medeiros, 2005).

2.2.2 Cinzas

Para determinar o teor de cinzas, pesou-se 1g de bioissorvente em um cadinho de porcelana previamente tarado. Logo após, o material foi calcinado em mufla a temperatura de 800°C por 1 h. Sequencialmente, o material foi colocado em um

dessecador, até que o mesmo resfriasse e atingisse a temperatura ambiente. Logo após, pesou-se o cadinho com a massa de resíduo restante, obtendo-se o teor de cinzas de acordo com a Equação 1 (Guimarães, 2006):

$$C_z = \frac{R}{M_{bc}} X(100)$$

(Equação 01)

Tem-se:

Cz = teor de cinzas (%)

R = massa do resíduo após calcinação (g)

Mbc = massa do biocarvão (g)

2.2.3 PH

Para medir o comportamento iônico do biocarvão pesou-se 1 g do bioissorvente em um béquer e posteriormente foram adicionados 100 mL de água destilada. O material foi aquecido até a ebulição, permanecendo por 10 minutos. Após a ebulição, o material foi resfriado até a temperatura ambiente, sendo então adicionados mais 100 mL de água destilada e só então foi medido o pH da suspensão com pHmetro digital (Del Lab – modelo DLA-PH).

2.2.4 PCZ

A metodologia empregada para determinar o PCZ é denominada de “experimento dos onze pontos”. O experimento consistiu em fazer uma mistura de 50 mg do bioissorvente e 50 mL de água destilada com diferentes valores de pH inicial (1, 2, 3, 4, 5, 6, 8, 9, 10, 11 e 12). Os valores iniciais de pH foram ajustados com soluções 0,1 mol L⁻¹ de NaOH ou HCl. O sistema foi deixado em repouso por 24h antes do pH final ser determinado. Com os dados de pH finais construiu-se o gráfico de pH final versus pH inicial. Neste gráfico observa-se uma faixa de pH em que os valores de pH final são próximos ou constantes, independentemente do valor inicial de pH. Fez-se a média aritmética desses valores e tem-se o PCZ, que corresponde o pH ao qual a superfície comporta-se como um tampão (Guilarduci et al., 2006)

2.3 Experimentos de adsorção

Para a realização dos experimentos de adsorção, 20 mg dos bioissorventes foram colocados sob agitação com 20 mL da solução de corante índigo carmim na concentração de 30 mg.L⁻¹. Utilizou-se o um planejamento fatorial do tipo 2³, ou seja, três variáveis estudadas em 2 níveis (+1) e (-1) e a repetição de três pontos centrais (0), totalizando 11 experimentos, como mostram as tabelas 01 e 02. As variáveis

estudadas foram o tempo e o pH.

Experimentos	Tempo	pH
1	-1,00000	-1,00000
2	-1,00000	1,00000
3	1,00000	-1,00000
4	1,00000	1,00000
5	-1,41421	0,00000
6	1,41421	0,00000
7	0,00000	-1,41421
8	0,00000	1,41421
9 (C)	0,00000	0,00000
10 (C)	0,00000	0,00000
11 (C)	0,00000	0,00000

Tabela 01: Matriz do planejamento experimental efetuado

Variáveis estudadas	Níveis				
	-1,41	-1	0	+1	+1,41
pH	1,4	3	7	11	12,6
Tempo (horas)	7	12	24	36	41

Tabela 02: Variáveis e valores dos níveis estudados

3 | RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 Densidade total, teor de cinzas e pH

Os resultados obtidos são apresentados na tabela 03 abaixo:

Amostra	Densidade(g.mL ⁻¹)	Teor de cinzas(%)	pH
Biomassa in natura	0,7233	22,49%	8,02
Biocarvão	0,5801	19,20%	7,55
Biocarvão tratado com HCl	0,4796	16,97%	3,86

Tabela 03: Densidade total, teor de cinzas e pH dos biossorventes

Os resultados estão coerentes com o que já se esperava. A biomassa in natura apresenta maior densidade e teor de cinzas. O biocarvão (biomassa submetida à pirólise) apresentou menor densidade do que a biomassa in natura, pois provavelmente ocorreu a volatilização de alguns grupos funcionais devido a pirólise. Finalmente, o biocarvão tratado com ácido apresenta as menores porcentagens de densidade e teor de cinzas, pois a lavagem com HCl é capaz de remover resíduos dos poros, diminuindo a densidade do material, aumentando o número de sítios

ativos, e, provavelmente, aumentando a área superficial dos mesmos.

3.2 PCZ

O PCZ é um parâmetro de grande importância, pois o pH da solução influencia diretamente no processo de adsorção. Quando o pH da solução é maior que o PCZ ocorre adsorção de cátions, e quando o pH da solução é menor que o valor de PCZ ocorre adsorção de ânions (Zanella, 2012; Rocha, 2006). Realizando a média aritmética dos valores que se apresentam constantes no pH final, após 24 horas obteve-se 9,5; 9,0 e 7,0 para a biomassa in natura, biocarvão e biocarvão tratado com HCl, respectivamente, como evidenciado pela Figura 02.

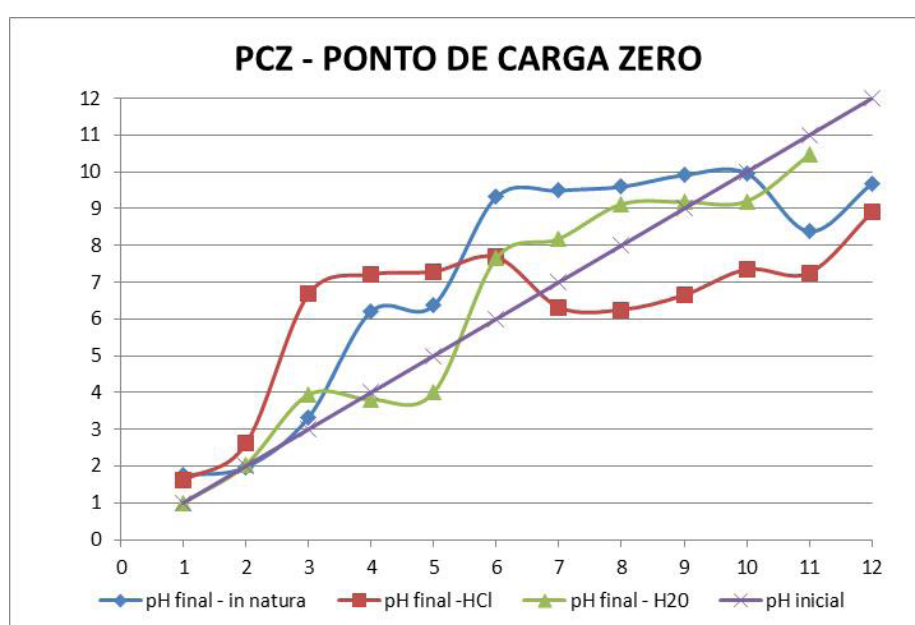


Figura 02: Ponto de carga zero dos biossorventes

Os resultados de PCZ mostraram que os biossorventes possuem valores de pH menores que os valores de PCZ, portanto, apresentam melhor capacidade de adsorverem moléculas negativas, o que é ideal para este trabalho, uma vez que o corante índigo carmim é aniônico.

3.3 Resultados da adsorção

Na tabela 04 podemos encontrar os resultados de adsorção obtidos com os planejamentos fatoriais efetuados.

Ensaio	% de adsorção		
	Biomassa in natura	Biocarvão	Biocarvão tratado com HCl
1	50,60	40,53	99,34
2	59,04	75,55	86,56

3	44,82	65,42	70,84
4	44,10	99,12	99,04
5	31,06	42,71	98,07
6	54,41	98,90	96,26
7	81,45	56,83	75,42
8	97,80	86,12	99,04
9	31,28	45,37	99,04
10	29,96	34,14	98,80
11	30,62	39,87	98,80

Tabela 04: Porcentagem de adsorção para os biossorventes

Ao analisarmos a tabela 04 podemos notar que o biocarvão tratado com HCl teve maior capacidade de remover o corante da solução aquosa. Ao realizar o tratamento com ácido, foram retirados resíduos dos poros do biocarvão, pois como evidenciado pela tabela 03, este biocarvão teve sua densidade reduzida em relação aos demais. Dessa forma, provavelmente um maior número de poros ativos ficaram expostos, aumentando a área superficial, e conseqüentemente, proporcionando uma maior adsorção. Um estudo mais detalhado do biocarvão tratado quimicamente é mostrado abaixo. A tabela 05 mostra os dados da análise de variância obtida (ANOVA):

Variáveis	Graus de liberdade	Estatística – F	P - Valor
(1)Tempo (Linear)	1	2,56592	0,170090
Tempo (Quadrático)	1	0,93349	0,378332
(2)pH (Linear)	1	17,68584	0,008445
pH (Quadrático)	1	14,76630	0,012091
1L * 2L	1	24,91555	0,004135
Erro	5		
Total SS	10		

Tabela 05: Tabela ANOVA obtida a partir do planejamento fatorial

A partir dos dados de análise de variância, foi possível traçar a tabela 06 de análise de regressão:

	SQ	GL	SQM	Fcal
Regressão	1009,822	3	366,6073	30,476
Resíduo (erro)	84,204	7	12,02914	
Total	1094,026	10		

Tabela 06: Análise de regressão e confiabilidade dos experimentos

* SQ= Soma Quadrática;GL= Grau de liberdade=n° experimento-1;SQM= Média Quadrática;Fcal= F calculado.

A tabela de porcentagem da distribuição de Fisher (F) a 5%, mostra um valor

de $F_{tabelado} (1;10;0,05)$ igual a 4,35. A tabela 06 indica que o valor de F_{cal} é aproximadamente sete vezes maior que o $F_{tabelado}$, indicando que se trata de um experimento estatisticamente significativo.

Pela análise da tabela ANOVA pode-se afirmar que, entre as variáveis testadas, o pH foi significativo para processo, bem como a combinação tempo*pH. Entretanto, a variável tempo, isoladamente, não se mostrou significativa, uma vez que o seu valor-P foi superior a 0,05. Resultados da literatura mostram efeito contrário em sistemas similares (Martins et al., 2015). Considerou-se a hipótese de que os níveis estabelecidos para a variável tempo não foram adequados, inviabilizando a detecção da flutuação dessa variável nos experimentos. O gráfico de Pareto apresentado na figura 03 corrobora com estas informações.

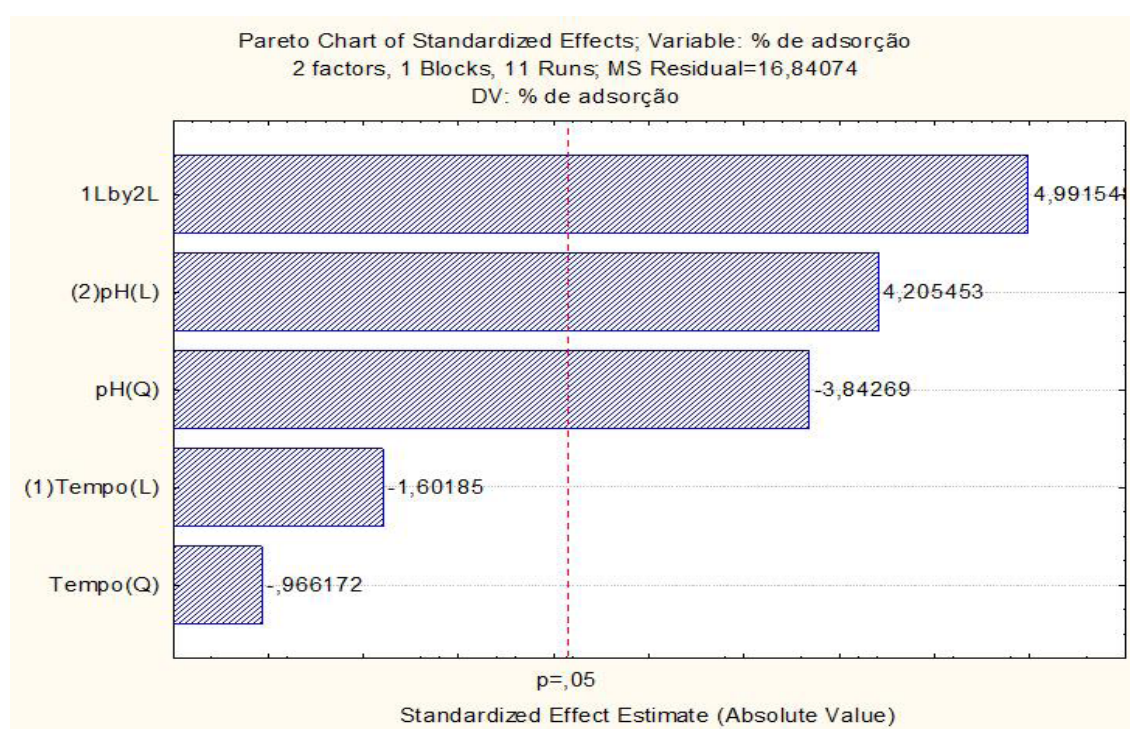


Figura 03: Gráfico de Pareto referente à amostra de biocarvão tratado com HCl.

Pode-se observar que a variável pH, bem como a interação pH*tempo, nos níveis estudados, foram significativas a 95% de confiança, uma vez que encontram-se à direita da linha de *Lenth*. O efeito sobre a variável pH é negativo, indicando que os maiores teores de adsorção são obtidos quando se trabalha na região de menor valor (-1) do planejamento fatorial, ou seja, menores valores de pH contribuem para a adsorção do índigo carmim, que é uma molécula aniônica. Já o efeito da interação pH*tempo foi positivo, indicando que maiores tempos favorecem uma maior adsorção. O gráfico de superfície de resposta apresentado na figura 04 ilustra exatamente estes efeitos.

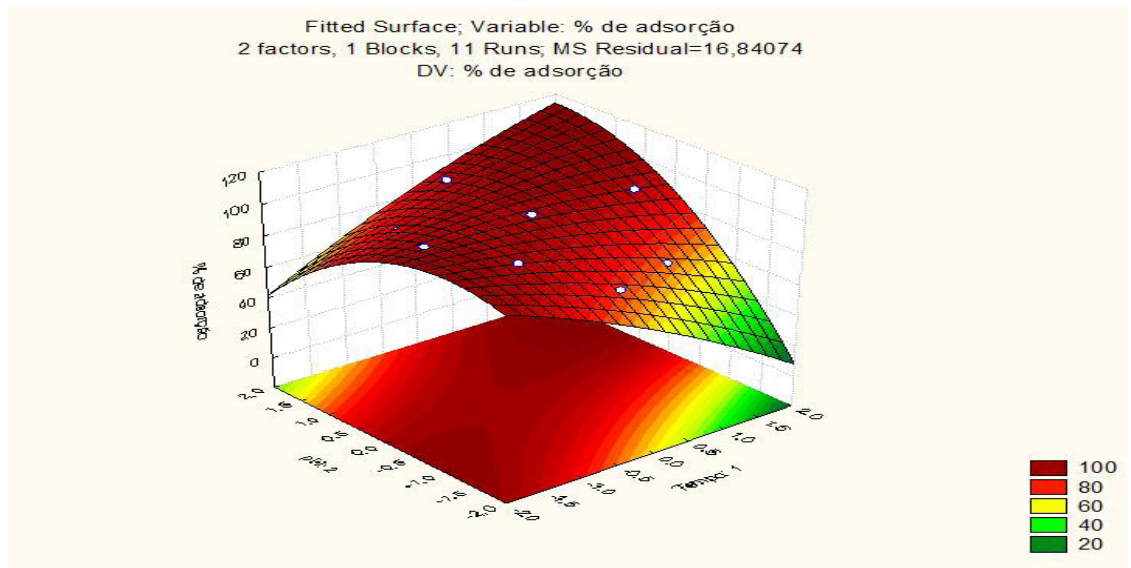


Figura 04: Gráfico de superfície de resposta – pH versus tempo

Variáveis	Efeitos	Erros-padrão	Valores-t	P-valor	Coefficientes
Mean/Interc.	98,8755	2,369300	41,73196	0,000000	98,87550
(1)Tempo (L)	-4,6482	2,901787	-1,60185	0,170090	-2,32411
Tempo (Q)	-3,3370	3,453818	-0,96617	0,378332	-1,66849
(2)pH (L)	12,2033	2,901787	4,20545	0,008445	6,10167
pH (Q)	-13,2720	3,453818	-3,84269	0,012091	-6,63598
1Lby 2L	20,4841	4,103747	4,99155	0,004135	10,24203

Tabela 07: Estimativa dos efeitos, erros padrão, teste t de Student para a porcentagem de remoção do índigo carmim de acordo com o planejamento fatorial efetuado

A Tabela 07 reúne os dados da análise dos efeitos, estimativa do erro padrão e o teste t de Student para a porcentagem de remoção do corante índigo carmim. O coeficiente de determinação (R^2) foi de 0,92, informando que os dados observados se ajustaram bem aos dados preditos, como mostrado na figura 05. O modelo para a adsorção do corante índigo carmim pelo biocarvão tratado com HCl é expresso pela equação 01, onde y é a porcentagem de corante adsorvido, x1 e x2 representam o pH e o tempo, respectivamente.

$$y = 98,88 + 6,10 \cdot [x_1] + (6,64) \cdot [x_1]^2 + 10,24 \cdot [x_1] \cdot [x_2] \text{ (equação 01)}$$

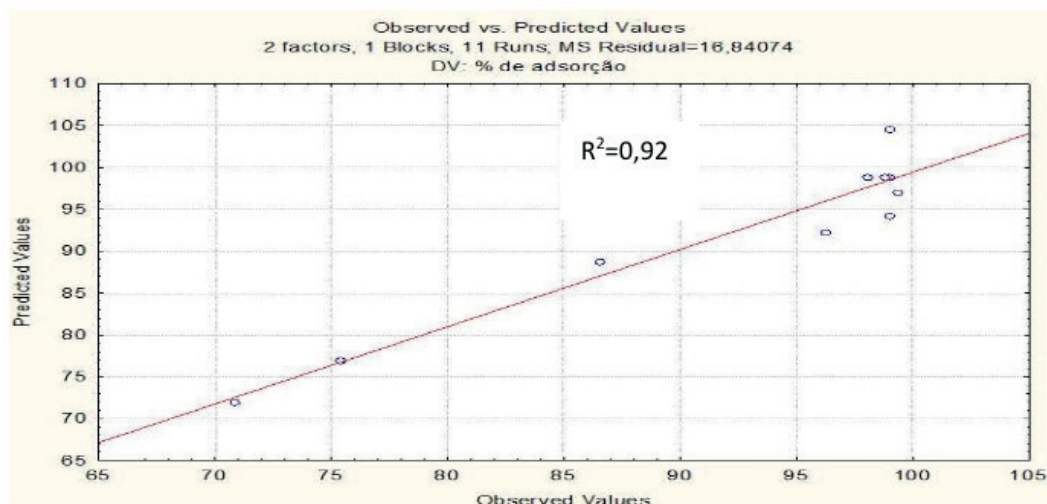


Figura 05:Gráfico de valores previstos versus observados

4 | CONCLUSÕES

Os resultados mostraram que os biossorventes formados a partir da biomassa de resíduos da fabricação da cerveja foram eficientes na remoção do corante índigo carmim em solução. O teste de PCZ evidenciou que os mesmos são adequados à adsorção de moléculas aniônicas, como é o caso do corante estudado neste trabalho. Dentre os tratamentos pelos quais a biomassa foi submetida, o tratamento com ácido foi o mais eficiente, proporcionando uma maior limpeza nos poros disponíveis para o processo de adsorção, aumentando sua área superficial. O planejamento fatorial efetuado mostrou que o pH foi a variável que influenciou no processo de adsorção, indicando que trabalhando-se com menores valores de pH, maiores porcentagens de adsorção são obtidas.

5 | AGRADECIMENTOS

Agradecemos ao projeto CNPq/FAPEMIG (SICONV-793988/2013) e CAPES e UFSJ pelo apoio a pesquisa.

REFERÊNCIAS

ANDRADE, F.V.; LOPES, E.N. Estudo de estabilidade do corante índigo carmim em condições de degradação forçada. **Revista Brasileira de Ciências da Vida**, [S.l.], v. 3, n. 2, mar. 2016. ISSN 2525-359X. Disponível em: <<http://jornal.faculdadecienciasdavid.com.br/index.php/RBCV/article/view/80>>. Acesso em: 15 maio 2019.

GUARATINI, C. C. I.; ZANONI, M. V. B. **Corantes Têxteis**. Química Nova, v.23, p. 71-75, 2000.

GUILARDUCI, V.V.S.; MESQUITA, J. P.; MARTELLI, P. B.; GORGULHO, H. F. **Adsorção de fenol sobre carvão ativado em meio alcalino**. Química Nova, vol. 29, n. 6, p. 1226-1232, 2006.

GUIMARÃES, I. S. **Oxidação de carvões ativados de endocarpo de coco da baía com soluções de HNO₃ e uma investigação sobre o método de Boehm.** 2006. 63 p. Dissertação (Mestrado - Programa de Pós-Graduação em Química) - Centro de Ciências Exatas e da Natureza da Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2006.

MARTINS, W. A.; OLIVEIRA, A. M. B. M.; MORAIS, C. E. P.; COELHO, L. F. O.; MEDEIROS, J. F. **Reaproveitamento de resíduos agroindustriais de casca banana para tratamento de efluentes.** Revista Verde de Agroecologia e Desenvolvimento Sustentável, v. 10, n. 1, p. 96-102, 2015.

MEDEIROS, L. L. **Obtenção de carvão ativado via oxidação química, a partir de resíduos lignocelulósicos para estocagem de gás natural.** Relatório de atividades para o CNPQ. Fevereiro, 2005.

OLIVEIRA, K.S.G.C.; CABRAL, P.H.T.D.; SILVA, R.R.M.; DIAS, C.T.; GUIMARÃES, J.R.; URZEDO, A.P.F.M. Utilização de resíduos para o tratamento de efluentes. In: VOIGT, C.L. (Org.) **Impactos das tecnologias na engenharia química 3.** Paraná: Atena Editora, 2019.

PROCÓPIO, A. M. S. **Avaliação da eficiência de remoção do hormônio 17 α - etinilestradiol (EE2) em águas utilizando como biossorvente um resíduo agroindustrial.** 2017. 117 f. Dissertação (Mestrado). Curso de Química, Programa de Pós-graduação Multicêntrico em Química, Universidade Federal de Itajubá, Itajubá, 2017

ROCHA, W. D. **Carvão ativado a partir de resíduos agrícolas e suas aplicações na adsorção de íons metálicos.** 2006. 106 p. Dissertação (Mestrado - Pós-Graduação em Engenharia Mineral), Departamento de Engenharia de Minas da Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2006.

SANTOS, D. **Tratamento de efluente têxtil utilizando a técnica de adsorção em casca de café.** 2013. 37 f. Trabalho de Conclusão de curso (Curso de Tecnologia de Processos Químicos) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Apucarana, 2013.

ZANELLA, O. **Sorção de nitrato em carvão ativado tratado com CaCl₂: Estudo de ciclos de sorção/ Regeneração.** 135 p. Dissertação (Mestrado - Programa de PósGraduação em Engenharia Química) - Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2012.

REAÇÕES DE BIOTRANSFORMAÇÃO PROMOVIDAS PELO FUNGO ENDOFÍTICO *Aspergillus Flavus*

Lourivaldo Silva Santos

Universidade Federal do Pará, Programa de Pós-graduação em Química
Belém-Pará

Marivaldo José Costa Corrêa

Universidade Federal do Pará, Programa de Pós-graduação em Química
Belém-Pará

Williams da Siva Ribeiro

Universidade Federal do Pará, Programa de Pós-graduação em Química
Belém-Pará

Manoel Leão Lopes Junior

Universidade Federal do Pará, Programa de Pós-graduação em Química
Belém-Pará

Ráilda Neyva Moreira Araújo Cabral

Escola Estadual de Ensino Médio Agostinho
Morais de Oliveira
Inhangapi – Pará

Fabiane da Trindade Pinto

Universidade Federal do Pará, Programa de Pós-graduação em Química
Belém-Pará

Giselle Maria Skelding Pinheiro Guilhon

Universidade Federal do Pará, Programa de Pós-graduação em Química
Belém-Pará

Haroldo da Silva Ripardo Filho

Universidade Federal do Pará, Programa de Pós-graduação em Química

Belém-Pará

Carlos Vinicius Machado Miranda

Universidade Federal do Pará, Programa de Pós-graduação em Química
Belém-Pará

Jéssica de Souza Viana

Universidade Federal do Pará, Faculdade de Química
Belém-Pará

RESUMO: O fungo *Aspergillus flavus* isolado como endofítico da espécie vegetal *Paspalum maritimum* Trin. foi avaliado quanto ao seu potencial de aplicação em reações de biotransformação. Os compostos (2E)-1-fenil-1-(4-metoxifenil)-prop-2-en-1-ona (1), (2E)-1-fenil-1-(2-metoxifenil)-prop-2-en-1-ona (2) e acetofenona (3) foram biotransformados, respectivamente, em (2E)-1-fenil-1-(4-metoxifenil)-propan-1-ona (4), (2E)-1-fenil-1-(2-metoxifenil)-propan-1-ona (5) e feniletanol (6). As estruturas destes compostos foram determinadas por análises de RMN uni e bidimensionais.

PALAVRAS-CHAVE: Biotransformação, *Aspergillus flavus*, chalconas, diidrochalconas.

Aspergillus Flavus

ABSTRACT: The fungus *Aspergillus flavus* Trin. isolated as endophytic of the plant species *Paspalum maritimum* Trin. was evaluated for its potential of application in biotransformation reactions. The compounds (2E)-1-phenyl-1-(4-methoxyphenyl) prop-2-en-1-one (1), (2E)-1-phenyl-1-(2-methoxyphenyl) prop-2-en-1-one (2) and acetophenone (3) were biotransformed, respectively, in (2E)-1-phenyl-1-(4-methoxyphenyl)propan-1-one (4), (2E)-1-phenyl-1-(2-methoxyphenyl)-propan-1-one (5) and phenylethanol (6). The structures of these compounds were determined by uni and bidimensional NMR analysis.

KEYWORDS: biotransformation, *Aspergillus flavus*, chalcones, dihydrochalcones.

1 | INTRODUÇÃO

Biotransformação ou biocatálise é um processo biotecnológico que permite obter uma série de compostos para diagnóstico, controle e tratamento de doenças, pela modificação de um composto orgânico em outro por enzimas isoladas ou presentes em células íntegras de organismos vivos, como microrganismos ou plantas (BIANCHINI et al., 2015).

No processo de biotransformação, uma substância (substrato) é convertida em outra (produto) por meio de um sistema enzimático (enzimas isoladas, microrganismos de animais, culturas de células ou células íntegras) que atua como catalisador em um número limitado de etapas. A atuação das enzimas nos processos vitais já é muito conhecida, pois muitas delas atuam para o metabolismo celular normal e para a reprodução do organismo (GIRI et al., 2001).

As biotransformações são frequentemente utilizadas para a obtenção de intermediários químicos de sínteses orgânicas específicas, de uso corrente em indústrias farmacêuticas. Essas reações oferecem vantagens em relação à síntese convencional, pois podem ser enantiosseletivas e regioseletivas, sendo realizadas em temperatura ambiente e pressão atmosférica, evitando assim a utilização de condições mais extremas, que poderiam causar problemas como isomerização, racemização, epimerização e rearranjo. Células microbianas e enzimas são os biocatalisadores mais utilizados, pois podem ser reutilizados por muitos ciclos (PATEL, 2008). Além das vantagens já citadas das biotransformações, pode-se ainda acrescentar que essa técnica se enquadra dentro da “química verde” ou “*green chemistry*” que é definida como a concepção, desenvolvimento e aplicação de processos e produtos químicos para reduzir ou eliminar o uso ou a geração de substâncias perigosas à saúde humana e ao meio ambiente (HAI-FENG et al., 2008). Essa área tem desenvolvido novas ferramentas para melhorar a precisão e ampliar processos de produção que reduzam os gastos de energia e de matérias-primas,

bem como reduzam resíduos tóxicos (LENARDÃO et al., 2003).

Os catalisadores, químicos ou biológicos, diminuem a energia de ativação das reações químicas e conseqüentemente, aumentam a velocidade da conversão de reagentes a produtos. Entretanto, a otimização de processos químicos tem se fundamentado cada vez mais na possibilidade de aumentar o rendimento das reações, diminuir o tempo e os custos operacionais, além de amenizar os impactos ambientais, considerando que a maioria das transformações químicas convencionais requerem o uso de reagentes químicos, muitas vezes, nocivos ao meio ambiente (GHANEM, 2007).

O reconhecimento da biotransformação como importante ferramenta de fabricação aumentou nas indústrias química e farmacêutica nos últimos anos (KHOJASTEH et al., 2018). Os biocatalisadores podem simplificar ou, em alguns casos, até permitir o processo de produção de produtos químicos complexos e intermediários de drogas. Eles podem adicionar estereoespecificidade ao processo, eliminando a necessidade de etapas complicadas de separação e purificação. A capacidade dos biocatalisadores de produzir seletivamente produtos úteis sob condições relativamente brandas, em comparação com a sua contraparte de catalisador químico, torna os biocatalisadores uma ferramenta eficaz e poderosa (HEGAZY et al., 2015). Avanços recentes na tecnologia aumentaram consideravelmente a capacidade da indústria de descobrir novos biocatalisadores e otimizar seu desempenho. Esses avanços estão chegando em um momento em que ambas as indústrias química e farmacêutica estão enfrentando uma pressão crescente para produzir produtos naturais mais eficazes e torná-los mais eficientes (KHOJASTEH et al., 2018).

A estrutura química de uma determinada substância orgânica pode ser modificada através de uma reação específica, acompanhada ou não de clivagem na cadeia carbônica, portanto, a transformação microbiológica de substâncias naturais e sintéticas, como cetonas aromáticas e chalconas oferecem novos horizontes para modificações estruturais destinadas ao atendimento de diversos objetivos, desde introdução de grupos funcionais a rearranjos moleculares (FERSHT, 1998; FABER, 2004). Essas reações de biotransformação podem ser programadas para a obtenção de produtos com maior e melhor potencial de atividade biológica, além de oferecer a oportunidade de preparação de substâncias com menores efeitos colaterais indesejáveis (GIRI e NARASU, 2000).

Chalconas são definidas como cetonas α,β -insaturadas, onde os grupos carbonílico e olefínico estão ligados a um anel aromático (Figura 1). Além de possuírem potenciais bioatividades (CORRÊA et al., 2010), essa classe de compostos é intermediário chave para a síntese de flavonóides.

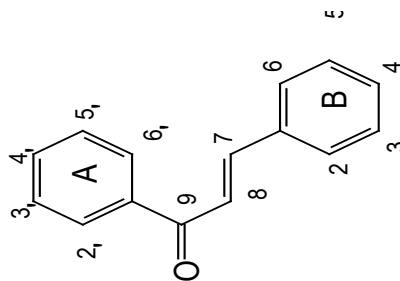


Figura 1. Estrutura fundamental das chalconas

As chalconas podem sofrer reações de biotransformação promovidas por fungos como biocatalisadores, para a obtenção de uma variedade de produtos, dentre os quais os produtos de hidrogenação (Figura 2), hidroxilação, metilação, ciclização, entre outras.

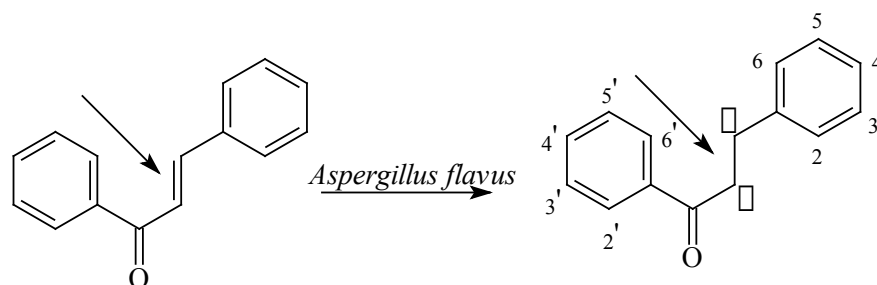


Figura 2. Reação de biorredução da chalcona promovida pelo fungo *Aspergillus flavus*.

Dessa forma, os microrganismos endofíticos devem ser enfatizados em programas de bioprospecção na busca de protótipos para o desenvolvimento de novas substâncias bioativas, seja a partir de estudos para a produção de metabólitos secundários (OLIVEIRA, 2011), quanto em estudos de biotransformação. Assim, este trabalho teve como o objetivo a investigação do potencial de biotransformação do fungo endofítico *Aspergillus flavus* isolado da espécie vegetal *Paspalum maritimum* Trin.

2 | MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Espécie Vegetal

As folhas de *Paspalum maritimum* foram coletadas em janeiro de 2009 na reserva florestal da EMBRAPA- Amazônia Oriental em Belém, Estado do Pará, Brasil. Uma exsicata da espécie encontra-se depositada no herbário desta instituição sob o código IAN 183337.

2.2 Micro-organismo e cultura

O micro-organismo utilizado neste trabalho foi o fungo isolado das folhas de *Paspalum maritimum* Trin.sob o código FEFLPM3D1(CORRÊA, 2010; CORRÊA, *et al.*, 2011). Esse fungo foi identificado como a espécie *Aspergillus flavus* pela Dra. Maria Inês de Moura Sarkis (Laboratório de Coleção de fungos/Instituto Oswaldo Cruz/FIOCRUZ-RJ). Os micélios do fungo encontram-se preservados em água estéril na micoteca do Laboratório de Bioensaios e Química de Microorganismos (LaBQuiM) da Universidade Federal do Pará.

2.3 Ativação e desenvolvimento do micro-organismo

A cepa do micro-organismo foi ativada em placa de Petri com o meio BDA (Batata, dextrose, Agar) industrializado. Para o preparo do meio foram solubilizados 39 g de BDA em água destilada e aferido para 500 mL. A solução foi esterilizada em autoclave por 15 minutos a 121°C. Cerca de 20 mL da solução foi distribuída para 3 placas de Petri e deixada em repouso a temperatura ambiente para que o meio ficasse semissólido. Em seguida, foi inoculado em capela de fluxo laminar um pequeno fragmento do micélio em cada placa e deixadas em estufa BOD a 27°C por 7 dias para o desenvolvimento das hifas. Na figura 3 é mostrado o fungo endófito em placa de Petri com 5 dias de crescimento.

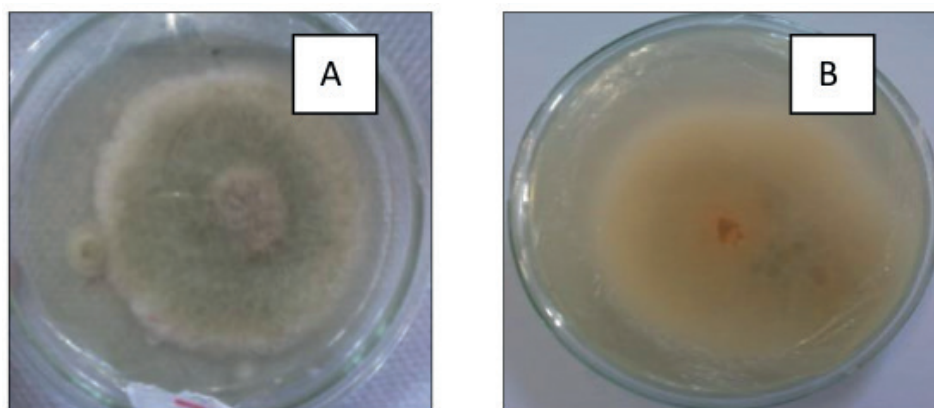


Figura 3. *A. flavus* em placa de Petre, (A) frente, (B) verso. (Fotos: W. Ribeiro)

2.4 Síntese das substâncias utilizadas nas reações de biotransformação

(2E)-1-fenil-1-(4-metoxifenil)prop-2-en-1-ona (**1**) e (2E)-1-fenil-1-(2-metoxifenil)prop-2-en-1-ona (**2**):

Em balão de 120 mL de fundo chato e boca esmerilhada, colocado em banho de gelo, foram adicionados na seqüência: o solvente (15 mL de MeOH), a cetona (10mmol), o catalisador (15 mL de solução de NaOH 10%) e o derivado do benzaldeído (11 mmol, excesso de 10%). A mistura de reação foi mantida em agitação magnética à 40 °C por 40 minutos. Posteriormente, foi resfriada e deixada em freezer durante 48h. Após esse período foi feito uma filtração a vácuo. O produto

obtido foi recristalizado em metanol (BITENCOURT et al., 2007).

A acetofenona (3) foi adquirida comercialmente junto a SIGMA.

2.5 Procedimentos gerais para as reações de biotransformação

Inicialmente o fungo já isolado das folhas e raízes de *Paspalum maritimum* Trin. (três discos de 5 mm de diâmetro) foi retirado diretamente da placa de Petri onde já se encontrava o fungo repicado em meio de cultura Sabouraud, e este contendo o inóculo foi transferido de forma asséptica para seis frascos de Erlenmayer de 500 mL, cada um contendo 250 mL do meio de cultura Sabouraud (reduzido a fonte de carbono em 50 %), previamente autoclavados a 121°C durante 15 minutos. Em seguida foram adicionadas os substratos: 50 µg se líquido e 50 mg se sólido nos frascos de Erlenmayer, os quais ficaram sob agitação em shaker orbital (160 rpm, 28 °C), por um período de dez dias. Após este período, o material foi filtrado, obtendo-se o filtrado e o micélio. O filtrado foi submetido à partição líquido-líquido com acetato de etila. Ao micélio, foi acrescentado metanol, e após cinco horas foi filtrado e concentrado. Os procedimentos foram realizados em triplicata.

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

No estudo do potencial de biotransformação do *Aspergillus flavus* foi utilizado o meio de cultivo Sabouraud. Nesse trabalho foi possível identificar os produtos: (2E)-1-fenil-1-(4-metoxifenil)-propan-1-ona (4), (2E)-1-fenil-1-(2-metoxifenil)-propan-1-ona (5) e 1-feniletanol (6). A figura 4 apresenta as estruturas para as substâncias identificadas.

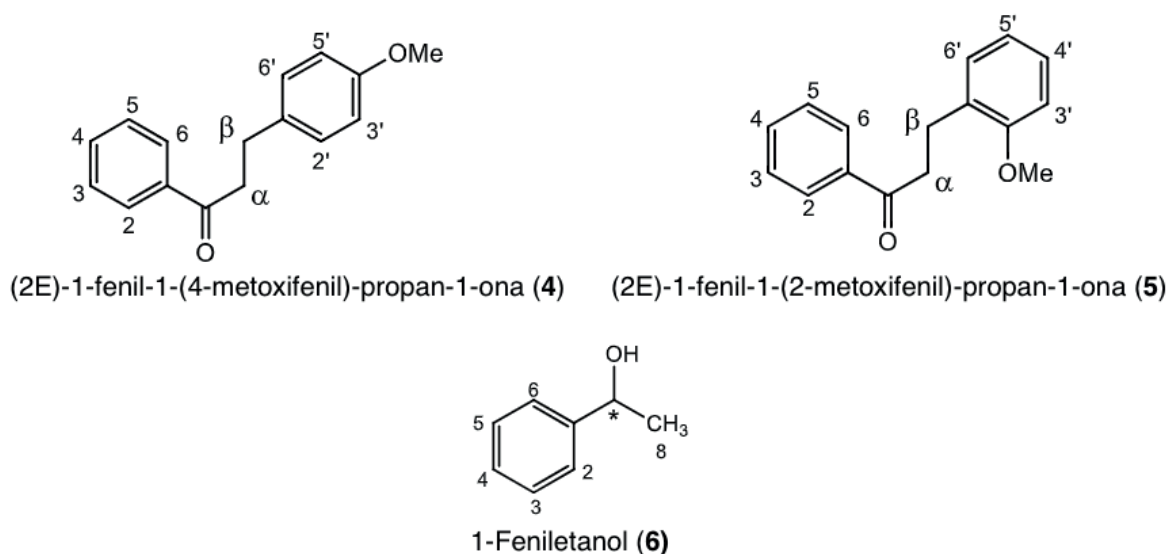


Figura 4. Produtos obtidos nas reações de biotransformações.

O fungo *Aspergillus flavus* promoveu a biorredução da dupla ligação C=C (α/β)

do sistema enona das chalconas (2E)-1-fenil-1-(4-metoxifenil)-prop-2-en-1-ona (**1**) e (2E)-1-fenil-1-(2-metoxifenil)-prop-2-en-1-ona (**2**), produzindo as respectivas diidrochalconas: (2E)-1-fenil-1-(4-metoxifenil)-propan-1-ona (**4**) (Figura 5) e (2E)-1-fenil-1-(2-metoxifenil)-propan-1-ona (**5**) (Figura 6), além de realizar também a biorredução do substrato acetofenoa (**3**) no álcool benzílico 1-feniletanol (**6**) (Figura 7).

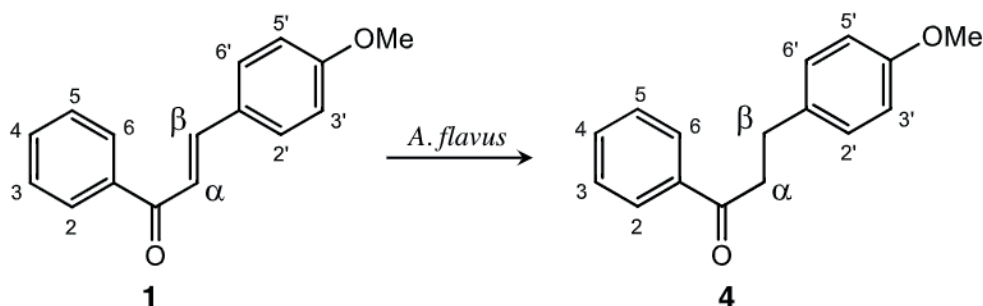


Figura 5. Reação de biotransformação 1: substrato (2E)-1-fenil-1-(4-metoxifenil)-prop-2-en-1-ona (**1**)

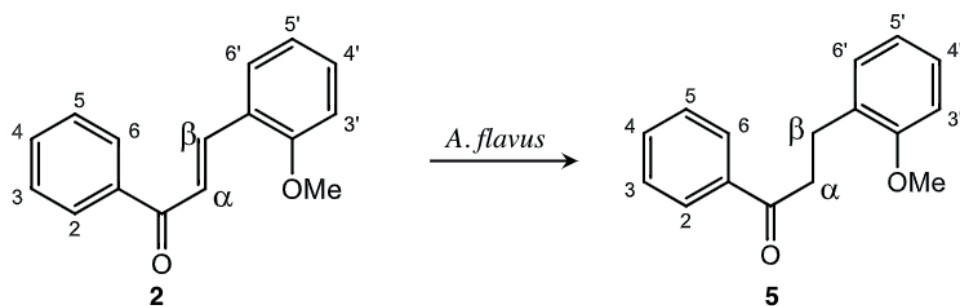


Figura 6. Reação de biotransformação 2: substrato (2E)-1-fenil-1-(2-metoxifenil)-prop-2-en-1-ona (**2**)

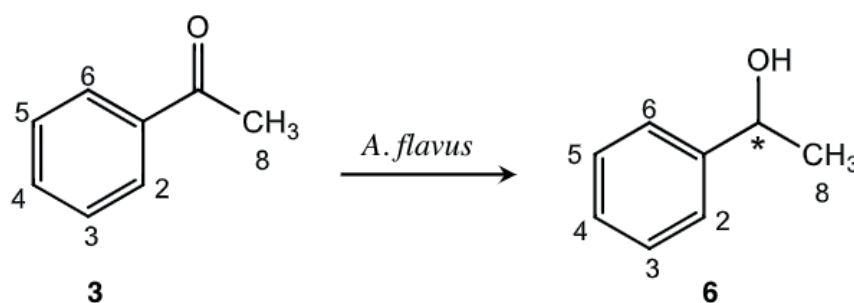


Figura 7. Reação de biotransformação 3: substrato acetofenoa (**3**)

Reação de biotransformação 1

O espectro de RMN ^1H do substrato (2E)-1-fenil-1-(4-metoxifenil)-prop-2-en-1-ona (**1**) apresenta entre outros sinais de hidrogênios, um sinal simples em δ_{H} 3,85 referente aos hidrogênios da metoxila, um sinal duplete no intervalo em δ_{H} 7,82-7,77 (d , $J=15,6$ Hz, 1H-a) referente ao hidrogênio α -carbonilado e outro sinal duplete no

intervalo em δ_{H} 7,49-7,44 (*d*, $J=15,6$ Hz, 1H-*b*) referente ao hidrogênio β -carbonilado.

A confirmação da ocorrência da reação de biorredução foi realizada com base no espectro de RMN de ^1H do produto obtido, a diidrochalcona (2*E*)-1-fenil-1-(4-metoxifenil)-propan-1-ona (**4**), principalmente nos sinais dos hidrogênios olefínicos (H α e H β) da dupla ligação que originalmente eram dois dupletos, e no produto formado se apresentam como dois tripletos, δ_{H} 3,01 (*t*, $J= 7,65$ Hz, 2H- β) e 3,27 (*t*, $J= 7,65$ Hz, 2H- α).

Nas reações de biotransformação é recomendado que o fungo desenvolva-se por um determinado período, para então o substrato ser adicionado. A adição do substrato junto com o fungo pode inibir o crescimento fúngico e assim prejudicar o desenvolvimento do experimento. O tempo ideal para a adição do substrato deve ser estabelecido de acordo com o crescimento do fungo utilizado. Entretanto, como o fungo selecionado neste trabalho desenvolve-se com rapidez, optou-se em adicionar o substrato junto com o fungo, e foi observado que não ocorreu interferência (Figura 8).

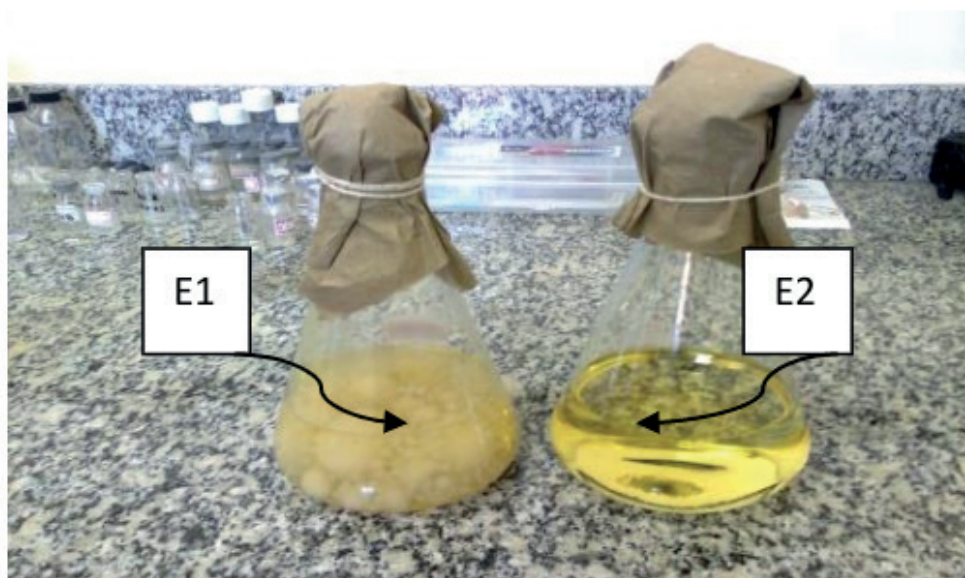


Figura 8. Reação de biorredução da chalcona 1: (E1=Meio+fungo+substrato; E2=meio de cultura).

(Foto: W. Ribeiro)

Reação de biotransformação 2

Na comparação entre os espectros de RMN de ^1H do substrato (2*E*)-1-fenil-1-(2-metoxifenil)-prop-2-en-1-ona (**2**) e do produto obtido (2*E*)-1-fenil-1-(2-metoxifenil)-propan-1-ona (**5**) são observadas diferenças significativas que asseguram a ocorrência da reação de biorredução na produção do produto **5** promovido pelo fungo *A. flavus*. Para substância **5** é observado um sinal simpleto em δ_{H} 3,83 referente aos hidrogênios do grupo metoxílico (*s*, 3H-OCH $_3$), um sinal tripleto em δ_{H} 3,05 referente aos hidrogênios metilênicos β -carbonilado (*t*, $J= 8,1$ Hz, 2H- β), outro

sinal tripleto em δ_H 3,27 referente aos hidrogênios metilênicos α -carbonilado (t , $J=8,1$ Hz, 2H- α). O aparecimento desses sinais em relação ao espectro do substrato **2** confirmam a ocorrência da reação de redução da ligação dupla C=C α -carbonilada.

Novamente foi observado que a adição do substrato junto com o fungo não inibiu o crescimento fúngico na reação de biorredução **2** (Figura 9).

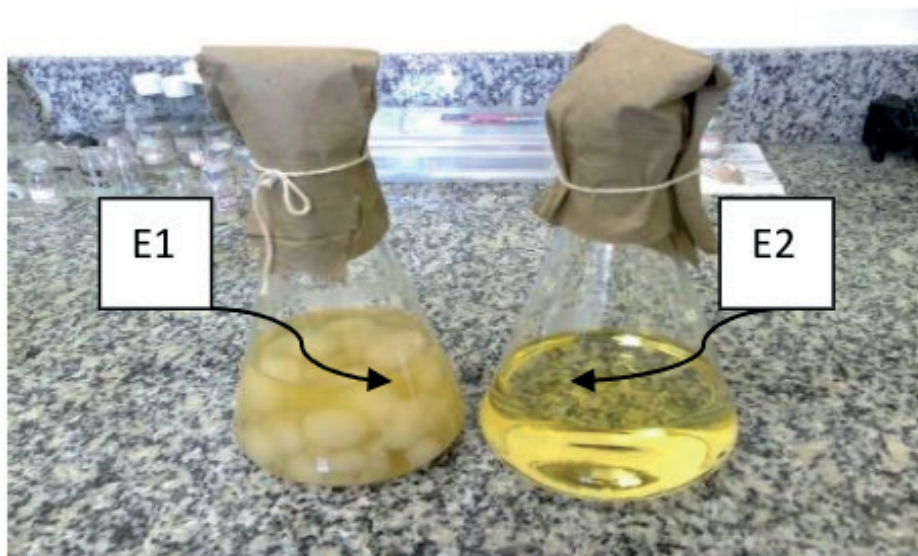


Figura 9. Reação de biorredução da chalcona **2**: (E1=Meio+fungo+substrato; E2=meio de cultura).

(Foto: W. Ribeiro)

Reação de biotransformação **3**

Na reação de biorredução da cetona aromática acetofenona (**3**) na formação do álcool benzílico 1-feniletanol (**6**), quando comparados os seus espectros de RMN de ^1H são observadas diferenças significativas que confirmam a ocorrência da reação de biorredução. O espectro de RMN ^1H do produto de reação **6** apresenta um sinal quarteto em δ_H 4,93 (1H, q , $J=6,3$ Hz) referente ao hidrogênio oximetínico, um sinal duplete em δ_H 1,50 (3H, d , $J=6,3$ Hz) referente aos hidrogênios metílicos, que confirmam a reação de biorredução (Figura 10).

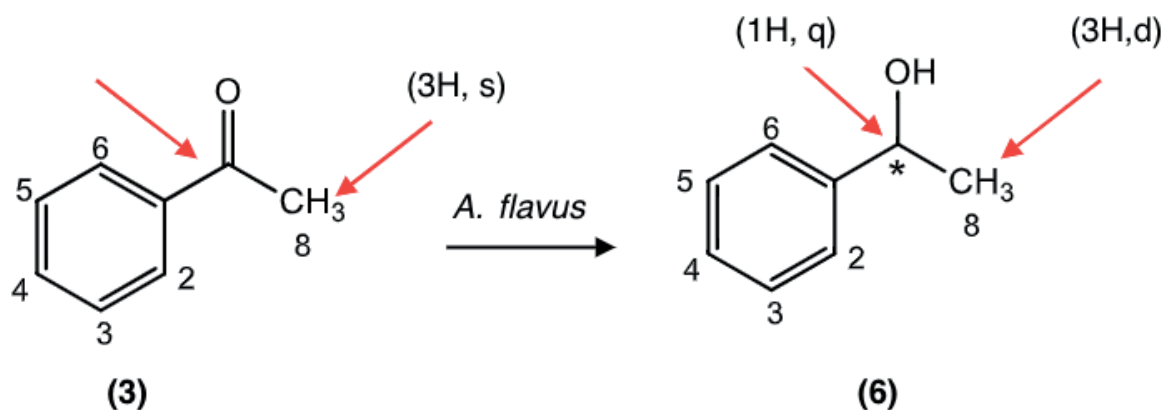


Figura 10. Reação de biorredução da acetofenona (3).

4 | CONCLUSÃO

A utilização do micro-organismo *Aspergillus flavus* na reação de biorredução de chalconas evidenciou a redução da dupla ligação entre os carbonos C- α e C- β das chalconas, indicando um caminho seguro para a obtenção de diidrochalconas, evitando a utilização de solventes nocivos à saúde e ao ambiente e também o uso de catalisadores, normalmente de valores econômicos elevados. As reações das chalconas foram régio e estereosseletivas, pois somente a ligação dupla C=C sofreu redução, não ocorrendo redução da ligação dupla C=O. Na reação da cetona aromática ao álcool benzílico, não foi observado a formação de produtos de oxidação Baeyer-Villiger (formação de éster). Os resultados indicaram também que à medida que as chalconas são substituídas por grupos metoxilas, o rendimento da biorredução decresce significativamente, o que pode ser explicado pela dificuldade da assimilação destas substâncias pelo fungo, provavelmente devido a baixa permeabilidade nas membranas celulares e/ou a efeitos tanto estéricos, quanto eletrônicos provocados por esses substituintes.

5 | AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à CAPES e ao CNPq pelo apoio financeiro

REFERÊNCIAS

BIANCHINI, L.F. et al. **Microbial Biotransformation to Obtain New Antifungals**. *Frotiers in Microbiology*, v. 6, p. 1433-1454, 2015.

BITENCOURT, H. R.; SANTOS, L. S.; e SOUZA FILHO, A. P. S. **Allelopathic Activity of Synthetic Chalcones, Its Precursors and of Related etones and Aldehydes**. *Planta Daninha*, v. 25, n. 4, p.747-753, 2007.

CORRÊA, M. J. C. ***Paspalum maritimum* Trin.: Estudo Químico, Isolamento de Endofíticos,**

Biotransformações, Sínteses e Atividade Alelopática. 194f. Tese de doutorado (Programa de Pós-Graduação em Química). Instituto de Ciências Exatas e Naturais, Universidade Federal do Pará, Belém-PA, 2010.

CORRÊA, M. J. C. et al. **Biotransformation of Chalcones by the Endophytic Fungus *Aspergillus flavus* Isolated from *Paspalum maritimum* Trin.** Journal of the Brazilian Chemical Society, v. 22, p. 1333 – 1338, 2011.

FABER, K. **Biotransformation in Organic Chemistry.** A Textbook, 5^a ed. Springer, Berlin, Germany, p. 454, 2004.

FERSTL, A. **Structure and mechanism in protein science: a guide to enzyme catalysis and protein folding.** W. H. Freeman and Company, p. 381, 1998.

GIRI, A. e NARASU, M.L. **Transgenic hairy roots: recent trends and applications.** Biotechnology Advances, v. 18, p. 1-22, 2000.

KHOJASTEH, C. S.; MILLER, G. P.; MITRA, K e RIETJENS, I. M. C. M. (2018) **Biotransformation and bioactivation reactions** – 2017 literature highlights, Drug Metabolism Reviews, v. 50, n. 3, p. 221-255, 2017.

MOHAMED-ELAMIR F. HEGAZY et al. **Microbial biotransformation as a tool for drug development based on natural products from mevalonic acid pathway,** A review. Journal of Advanced Research. v. 6, Issue 1, p. 17-33, 2015.

OLIVEIRA, M. N. et al. **Novel anthraquinone derivatives produced by *Pestalotiopsis guepinii*, an endophyte of the medicinal plant *Virola michelii* (Myristicaceae).** Journal of the Brazilian Chemical Society. v. 22, p. 993-996, 2011.

REDLIN, S. C.; CARRIS, L. M. **Endophytic Fungi in Grass and evolution.** Journal of the Torrey Botanical Society, v. 124, n. 2, p. 216, 1996.

AUTOMETÁTESE DO DL-KAVAIN, RELAÇÃO ENTRE ATIVIDADE CATALÍTICA E IMPEDIMENTO ESTÉRICO DO SUBSTRATO

Thais Teixeira da Silva

Universidade Estadual do Piauí
Teresina - PI

Vanessa Borges Vieira

Universidade Estadual do Piauí
Teresina - PI

Aline Aparecida Carvalho França

Universidade Federal do Piauí
Teresina – PI

Talita Teixeira da Silva

Universidade Estadual do Piauí
Teresina - PI

Mayrla Letícia Alves de Oliveira

Universidade Estadual do Piauí
Teresina - PI

Roberta Yonara Nascimento Reis

Universidade Estadual do Piauí
Teresina – PI

Maria de Sousa Santos Bezerra

Universidade Estadual do Piauí
Teresina – PI

Fabiana Matos de Oliveira

Universidade Federal do Piauí
Teresina – PI

José Milton Elias de Matos

Universidade Federal do Piauí
Teresina – PI

Benedito dos Santos Lima Neto

Instituto de Química de São Carlos
São Carlos - SP

José Luiz Silva Sá

Universidade Estadual do Piauí
Teresina – PI

Francielle Aline Martins

Universidade Estadual do Piauí
Teresina - PI

RESUMO: A molécula de Kavain é o componente majoritário entre as cavalactonas presente em *Piper methysticum* G. Forster, apresenta atividades farmacológicas tais como: anticonvulsivas, analgésicas, ansiolíticas, antiepilépticos, antitrombóticas, anti-inflamatórias, antioxidante e mecanismos de ação psicotrópica. O que leva ao interesse de sintetizar compostos a partir desta molécula, que poderão apresentar uma atividade melhorada. Dado seu amplo interesse pela medicina, este trabalho propôs sintetizar, via metátese de olefinas, estes compostos. As sínteses foram realizadas utilizando o catalisador de Grubbs 2ª geração sob condições variáveis de temperatura, tempo e proporções de catalisador:Kavain. Os resultados foram analisados por Ressonância Magnética Nuclear (RMN) e Cromatografia Gasosa acoplada a Espectrometria de Massas (CG-EM). Observaram-se os produtos esperados com proporção de catalisador:substrato de 1:1

mol, nas condições de 50°C por 48 e 96h. A conversão de substrato para a formação do estilbeno foi maior que para formação do bis(4-metoxi-6-vinil-2H-pirona), os dois produtos obtidos. É possível que o baixo rendimento do bis(4-metoxi-6-vinil-2H-pirona), ocorreu devido a reatividade dos grupos oxigenados da parte metoxi-pirona do Kavain que ao aproximar-se do metal-carbeno, coordenou-se ao centro metálico simultaneamente à olefina. Formando um intermediário mais estável e menos favorável a formação do produto. A catálise deste trabalho foi interpretada relacionando às características do catalisador e substrato, especialmente eletrônicas e estéricas.

PALAVRAS-CHAVE: Kavain, metátese, cavalactonas, catálise.

SELF METATHESIS OF DL-KAVAIN, RELATION BETWEEN CATALYTIC ACTIVITY AND STERIC IMPEDIMENTO OF THE SUBSTRATE

ABSTRACT: The Kavain molecule is the major component among the cavalactones present in Kava (*Piper methysticum* G. Forst), exhibits different pharmacological activities, including: anticonvulsive, analgesic, anxiolytic, antiepileptic, antithrombotic, anti-inflammatory, antioxidant and pscycotropic action mechanisms. What brings us to the interest of synthesizing compounds from this molecule, which may present an improved activity. Given its wide interest in medicine, this work proposed synthesizing, via olefin metathesis, these compounds. The syntheses were performed using the Grubbs 2nd generation catalyst under variable conditions of temperature, time and proportions of catalyst: Kavain. The results were analyzed by Nuclear Magnetic Resonance (NMR) and Gas Chromatography coupled to Mass Spectrometry (GC-MS). The expected products with catalyst: substrate proportion of 1: 1 mol were observed under conditions of 50 ° C for 48 and 96 hours. The conversion of substrate to the formation of stilbene was higher than for formation of bis (4-methoxy-6-vinyl-2H-pyrone), the two products obtained. It is possible that the low yield of bis (4-methoxy-6-vinyl-2H-pyrone), it was due to the reactivity of oxygen groups of the methoxy-pyrone part of Kavain which, when approaching metal-carbene, was coordinated to the metal center simultaneously with the olefin. Forming a more stable intermediate and less favorable formation of the product. The catalysis of this work was interpreted relating to the characteristics of the catalyst and substrate, mainly electronic and steric.

KEYWORDS: Kavain, metathesis, kavalactones, catalysis.

1 | INTRODUÇÃO

Desde os primórdios das civilizações mais antigas, o homem busca nas plantas recursos terapêuticos para tratar suas enfermidades. O conhecimento e manejo dessas plantas pela população proporcionou o surgimento dos medicamentos fitoterápicos, dentre essas, destaca-se o *Piper methysticum* G. Forster, popularmente conhecido como Kava, Kava-Kava, raiz-Kava, awa, entre outras denominações

(BARBOSA et al., 2013; MARTIN et al., 2014; SHOWMAN et al., 2015).

Kava, é uma planta cultivada no Pacífico Sul, pertencente à família *Piperaceae* (MARTIN et al., 2014; SHOWMAN et al., 2015). Inicialmente usada apenas em rituais religiosos, devido sua capacidade de tornar as pessoas mais relaxadas, porém nos anos 80, foi introduzida nas comunidades aborígenes da Austrália onde tornou-se uma droga de abuso pela ausência de um controle ritualístico de seu consumo, sendo assim usada para fins espirituais, medicinais e recreativos (SINGH e SINGH, 2002). Entre os anos de 1999 a 2002, esteve entre os 10 medicamentos fitoterápicos mais vendidos no Brasil, sendo utilizado no tratamento de ansiedade e insônia, é conhecido como Ansiopax®, Laitan®, Kavasedon® (CORDEIRO et al., 2005; TUROLA e NASCIMENTO, 2006).

No rizoma desta planta estão presentes as cavactonas, os principais componentes responsáveis pelos efeitos farmacológicos de Kava. Embora Kava possua 18 cavactonas conhecidas, 96% da atividade biológica é atribuída a seis destas: Kavain, Dihidrocavain, Metisticina, Dihidrometisticina, langonina e a Desmetoxiangonina (LEBOT e LÉVESQUE, 1989). Entre os seis componentes majoritários, Kavain (Figura 1) se destaca por estar presente em maior quantidade nos extratos de Kava (CHUA et al., 2016).

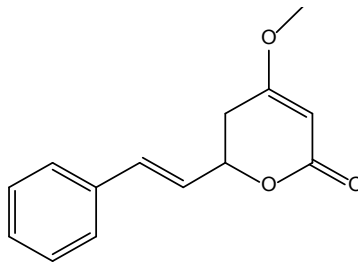


Figura 1. Estrutura química da cavactona Kavain. Fonte: CHUA et al., 2016.

Estudos *in vivo* e *in vitro* demonstraram que atividades farmacológicas e mecanismos de ação da Kavain apresentam propriedades anticonvulsivas (GLEITZ et al., 1996), analgésicas (KORMAN et al., 2012), ansiolíticas (SMITH et al., 2001; CHUA et al., 2016), antiepilépticas (GRUNZE et al., 2001), antitrombóticas (GLEITZ et al., 1997) e potencial uso no tratamento de doenças osteolíticas (GUO et al., 2018). Além dessas propriedades, estudos recentes de Sing et al. (2018), demonstraram efeitos anti-inflamatórios e antioxidantes de Kavain e enfatizam a ação protetora contra a adipogênese a partir da diminuição dos níveis de citocinas pró-inflamatórias, especificamente TNF- α (Fator de Necrose Tumoral Alfa), e redução do estresse oxidativo associado à formação de espécies reativas de oxigênio (ERO). Tang e Amar (2016), também realizaram estudos que demonstraram a propriedade anti-inflamatória de Kavain em diferentes tipos de células inclusive em macrófagos primários.

Diante do potencial farmacológico da Kavain, é de grande interesse sintetizar compostos a partir dessa molécula que poderão apresentar maior atividade biológica. Na última década, a metátese de olefinas tornou-se um importante método sintético para produção de compostos insaturados a partir da formação de ligações duplas entre duas moléculas contendo ligações duplas carbono-carbono (IVIN e MOL, 1997; FREDERICO et al., 2005). O desenvolvimento de novos compostos de forma simples, eficiente e em menor número de etapas, faz das reações de metátese uma atraente alternativa, além da grande variedade de materiais de partida e atividade dos catalisadores, sendo assim uma reação muito utilizada em sínteses orgânicas, na química medicinal e na química de polímeros (HOVEYDA e ZHUGRALIN, 2007; JOHNS et al., 2016).

Entre os tipos de reações de metátese, temos a autometátese, que permite a produção de olefinas altamente funcionalizadas de cadeias maiores a partir da reação entre duas moléculas de alqueno idênticas, esse processo é catalisado por compostos carbênicos de metais de transição, como por exemplo o catalisador de Grubbs de 2ª geração, também conhecido como 'G2', ilustrado na Figura 2 (GRUBBS, 2004; SWIFT, 2004). Esse catalisador apresenta maior estabilização à espécie catalítica rutênio-fosfina, sendo assim mais ativo para olefinas tri e tetrasubstituídas quando comparados aos complexos da primeira geração (GRUBBS, 2004; THOMAS e MARVEY, 2016).

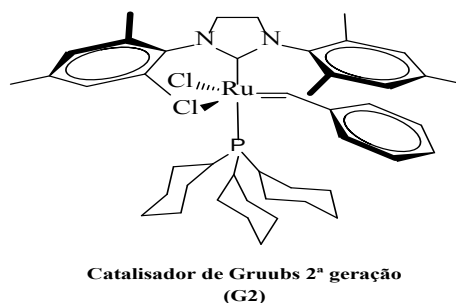


Figura 2. Catalisador de Grubbs de segunda geração.

Fonte: GRUBBS, 2004.

Dado enorme potencial da Kavain na medicina, o presente estudo propôs realizar à autometátese dessa molécula com intuito de obter novos compostos com maior/igual propriedades/potencial farmacológicas.

2 | METODOLOGIA

2.1 Autometátese

Todas as reações aconteceram em atmosfera de Nitrogênio (N₂). Em um balão

de 50 mL foi adicionado DL-Kavain e solubilizada em clorofórmio PA. Em seguida o sistema foi acondicionado por técnica de Shlenk. Então, adicionou-se o catalisador de Grubbs 2^o geração (G2). A mistura reacional permanece em agitação constante sob sistema de refluxo num banho de óleo termostátizado. Após determinado tempo, a mesma foi terminada pela adição de etilvinil éter para desativação do catalisador. O produto foi analisado por RMN de ¹H e CG-EM conforme for necessário. Inicialmente as reações aconteceram à temperatura ambiente (TA), com relações equivalentes de catalisador:substrato e tempo de 24 h. Em outros ensaios, houveram variações de condições reacionais.

2.2 Caracterizações

2.2.1 Cromatografia Gasosa acoplada ao espectrômetro de massa (CG-EM)

As análises de CG-EM foram realizadas em um cromatógrafo Shimadzu QP2010-SE equipado com uma coluna Rtx®-5MS de 30m. Como gás de arraste utilizou-se o Hélio. A análise com o detector de massa foi realizada, com o tempo de aquisição de 40 min, o programa utilizado foi o *GCMS solutions* que possui uma biblioteca para detecção do composto.

2.2.2 Espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN)

Os espectros de RMN de ¹H, foram obtidos utilizando o equipamento Bruker DRX- 400 de 9.4 T. Os deslocamentos químicos obtidos foram reportados em PPM relativo ao TMS. As amostras foram preparadas em atmosfera inerte, utilizando clorofórmio deuterado CDCl₃ como solvente.

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

A metátese de olefina da DL-Kavain (tratado aqui como Kavain) foi realizada utilizando o catalisador de Grubbs de 2^a geração (G2). Na Figura 3 está ilustrada a reação de metátese da Kavain (**1**) e os dois produtos esperados, denominados bis(4-metoxi-6-vinil-2H-pirona) (**2**) e o estilbeno (**3**).

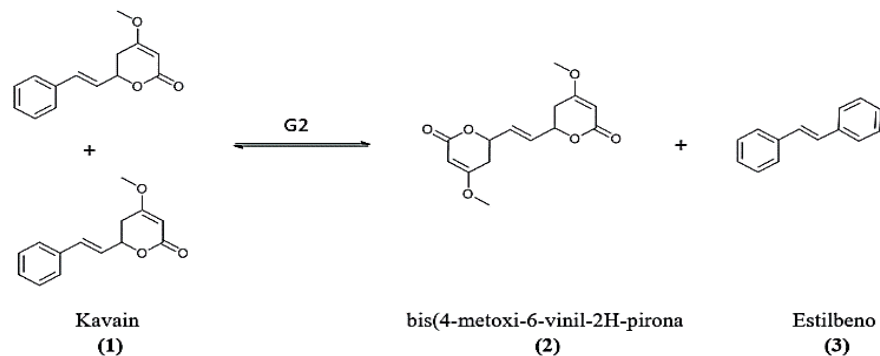


Figura 3. Reação de autometátese da Kavain.

Fonte: Própria dos autores.

As reações de sínteses foram aperfeiçoadas por modificações no processo catalítico, tais como: temperatura de reação, razão catalisador:substrato, tempo e volume do solvente, assim como mostrado na Tabela 1.

Catalisador:substrato (mol)	Temperatura	Tempo	Produto formado/ Rendimento %
1:10	25°C	24h	--
	50°C		--
1:100	25°C	24h	--
	50°C		--
	25°C	48h	--
	50°C		--
1:1	25°C	24h	--
	50°C		--
	25°C	48h	--
	50°C		bis(4-metoxi-6-vinil-2H-pirona) / 10% e o estilbeno/25%
	25°C		--
	50°C	96h	bis(4-metoxi-6-vinil-2H-pirona) / <15% e o estilbeno/35%

Tabela 1. Variações das condições reacionais e produtos formados.

As sínteses realizadas com proporção catalisador:substrato de 1:10 e 1:100 mol não apresentaram produtos desejados, somente o pico referente ao substrato.

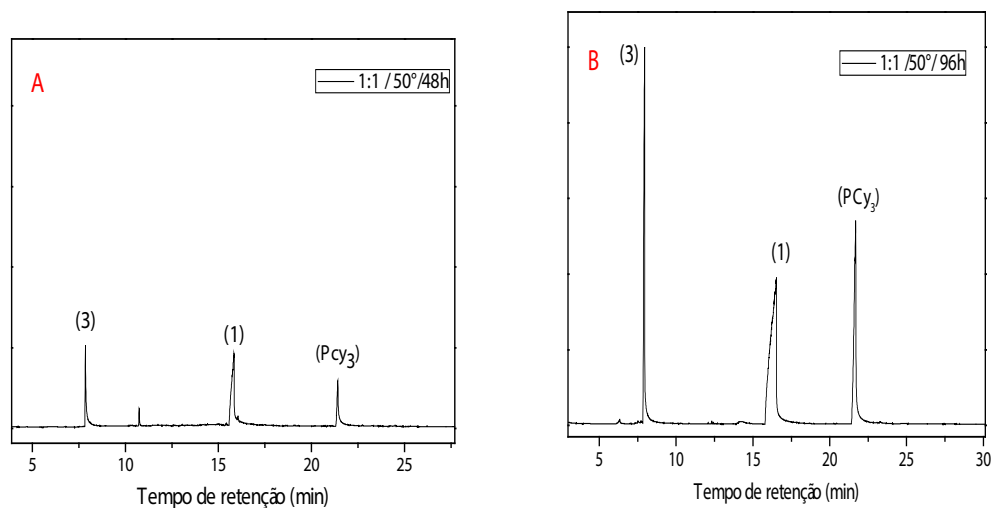


Figura 4. Cromatograma de CG-EM da mistura resultante a partir da metátese da Kavain, condições de: substrato/catalisador 1:1 mol, 50°C por 48h (A) e 50°C por 96h (B).

Na síntese realizada a 50°C por 48h e razão 1:1 mol, Figura 4 (A), os picos em cerca de 8, 16 e 21 min são referentes ao estilbeno (3), Kavain (1) e triciclohexilfosfina (PCy_3), respectivamente. A PCy_3 é um ligante do catalisador G2, que devido seu tamanho exerce impedimento estérico tal que ocasiona sua descoordenação do centro metálico, gerando um sítio ligante para a coordenação da olefina; iniciando a reação de metátese. Por isso um dos sinais observados no cromatograma é da própria PCy_3 .

Por 48h, estilbeno (3) aparece com cerca de 24% e Kavain (1) com cerca de 75% de rendimento. Mantendo-se a temperatura de 50°C e razão de 1:1 mol, nas reações por 96h, Figura 4 (B), pode-se observar que estilbeno (3) e Kavain (1) aparecem com cerca de 32% e 68% na mistura, respectivamente. A análise de CG-EM da reação de metátese da Kavain a 50 °C e proporção 1:1 mol, por menores tempos reacionais que 48h, não apresentaram picos de nenhum produto. O produto bis(4-metoxi-6-vinil-2H-pirona) (2) não foi observado nas análises por cromatografia em nenhuma condição estudada.

Na Figura 5 está ilustrado o mecanismo da reação de autometátese da Kavain por G2.

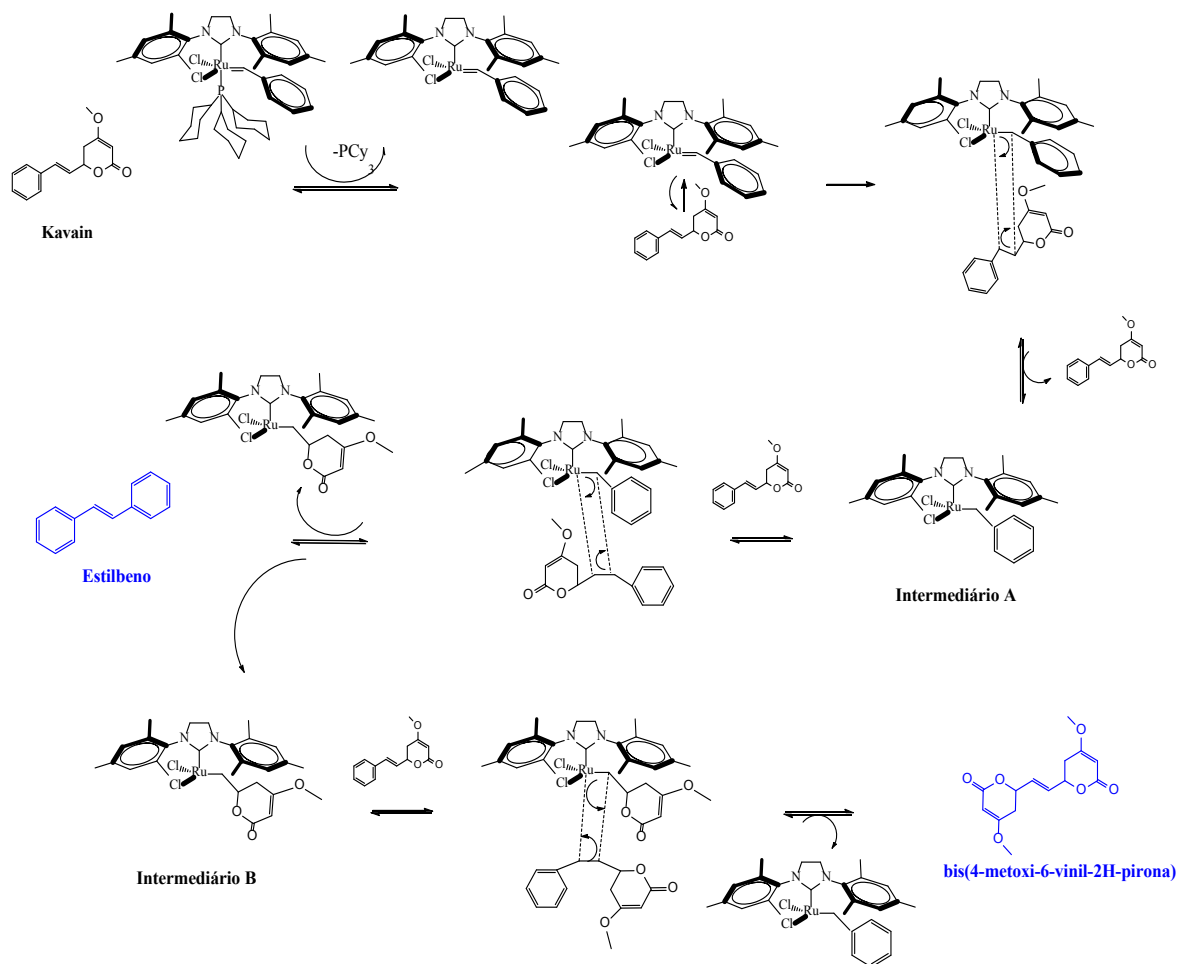


Figura 5. Esquema reacional do mecanismo de autometátese da Kavain catalisado por G2.

Ao observar o esquema mostrado na Figura 5, de fato, nota-se que a formação do estilbeno está ligada à metátese da Kavain, a partir do cruzamento da parte referente ao estireno desta molécula. Ou seja, a formação do metal-carbeno a partir da coordenação da parte do estireno da molécula de Kavain produz um intermediário (A) que favorece a continuidade da reação e síntese do estilbeno. Afim de investigar se houve formação do bis (4-metoxi-6-vinil-2H-pirona) (2) nas sínteses ilustradas nos cromatogramas na Figura 4 (A-B), na qual tivemos a formação do estilbeno (3), foi realizada análise por Ressonância Magnética Nuclear (RMN).

Na Figura 6, está representada os espectros de RMN de ^1H da Kavain pura (azul), e as sínteses sob condições de catalisador: substrato 1:1 mol e 50°C por 48 h (verde) e 50°C por 96h (vermelho).

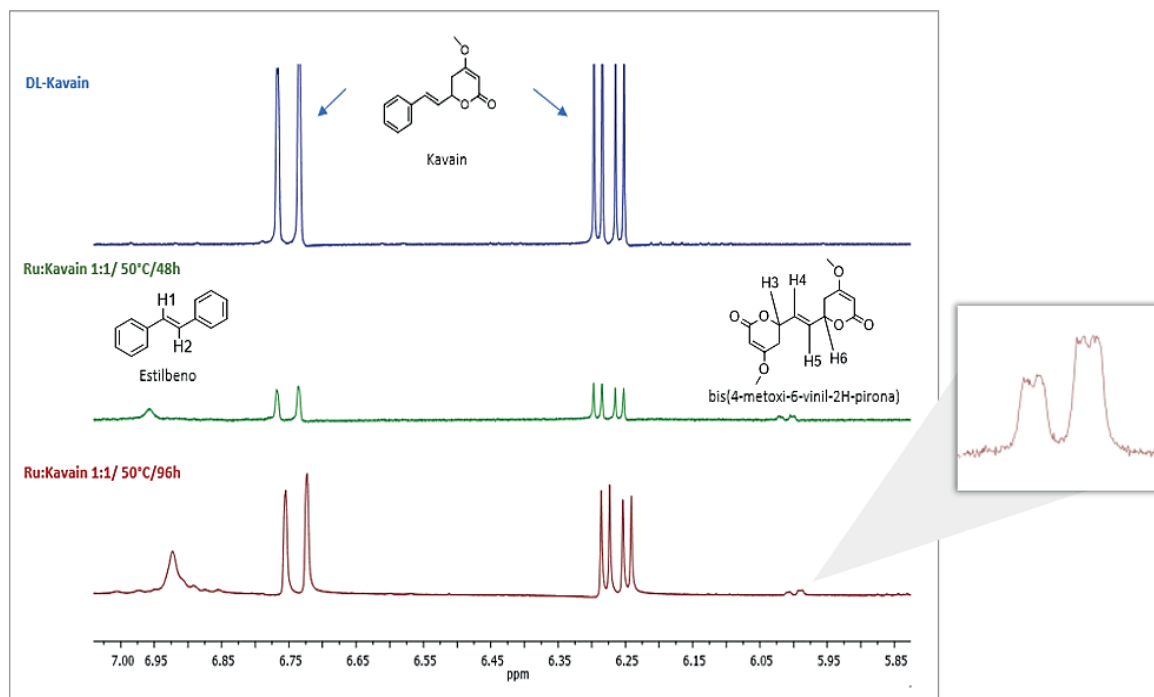


Figura 6. Espectros de RMN de ^1H da Kavain pura (azul) e da mistura resultante da metátese da Kavain sob condições de substrato:catalisador 1:1 mol e 50°C por 48h (verde) e 50°C por 96h (vermelho).

A fim de monitorar a parte olefínica dos produtos, analisou-se o gráfico na região entre 5 e 7 ppm. Apresentaram-se nos espectros em verde e vermelho, sínteses com proporção 1:1 mol a 50°C por 48h e 96h, respectivamente. O singlete em 6,95 ppm é referente à molécula de estilbeno, que aparece com uma base mais alargada ocasionada pelo equilíbrio dinâmico cis/trans dos hidrogênios da olefina, e localizada a esquerda do espectro em campo baixo, devido ao efeito anisotrópico causado pelos anéis fenis. O sinal em 6,00 ppm do bis(4-metoxi-6-vinil-2H-pirona), dois duplos dubletos, é referente ao acoplamento do H4 com H3 e H5, e o segundo duplo dubleto é formado pelo acoplamento de H5 com H4 e H6.

A síntese com proporção 1:1 mol a 50°C , por 48h (verde) apresentou rendimento de 25% e 10% para estilbeno e bis(4-metoxi-6-vinil-2H-pirona), respectivamente. Já a síntese sob condições 1:1 mol a 50°C por 96h, obteve-se rendimento de 35% e <15% para estilbeno e bis(4-metoxi-6-vinil-2H-pirona), respectivamente.

Diante dos resultados vimos que, a conversão de substrato para a formação do estilbeno foi maior que para formação do bis(4-metoxi-6-vinil-2H-pirona) o qual apareceu apenas com traço observados por RMN ^1H . Isso nos leva a sugerir que o intermediário metal-carbeno formado a partir da porção metoxi-pirona (Figura 7- caminho B) da molécula de Kavain, parece formar um intermediário mais estável e menos propício à formação do bis(4-metoxi-6-vinil-2H-pirona), produto (2).

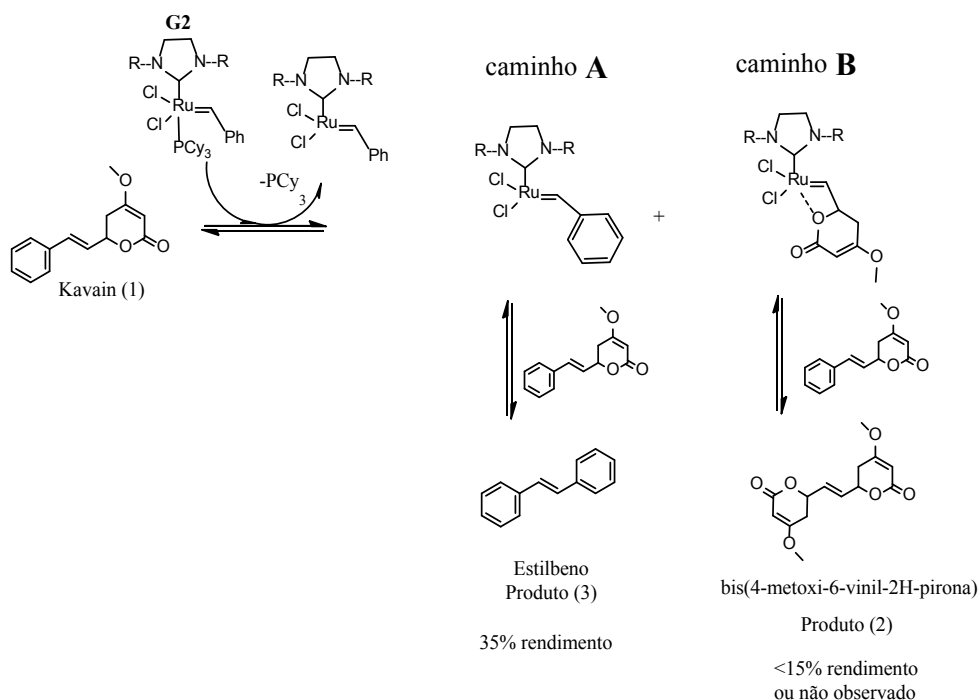


Figura 7. Esquema reacional para formação do estilbeno (Produto 3) e bis(4-metoxi-6-vinil-2H-pirona) (Produto 2); rendimentos da mistura resultante da síntese sob condições de: substrato/ catalisador 1:1 mol e 50°C por 96h.

Como mostrado na Figura 7 - caminho B, acredita-se que houve coordenação do oxigênio (C-O) ao metal simultaneamente à coordenação da olefina, o que levaria a um sistema estabilizado. A reatividade dos grupos oxigenados da porção metoxi-pirona pode ocasionar um provável efeito quelante, dificultando a metátese de olefinas, uma vez que o sistema perde mobilidade, formando um intermediário mais estável, ocasionando estacionamento na formação do bis(4-metoxi-6-vinil-2H-pirona) (GRUBBS, 2004; GRUBBS, 2006).

Além da dupla coordenação entre oxigênio e catalisador, a isomerização da ligação dupla pode ser outro fator que ocasionou baixo rendimento do bis(4-metoxi-6-vinil-2H-pirona). Em estudos realizados por Tunzun e colaboradores (2016), a reação de metátese de olefina é falha no caso do derivado com cadeia alifática mais curta devido à extensa isomerização da ligação dupla, entretanto para cadeias alifáticas mais longas, à autometátese de olefinas produz os dímeros desejados em excelentes rendimentos (TUNZUM et al., 2016). Dessa forma, a estereoquímica do substrato ao se aproximar do metal-carbêno pode influenciar na formação do bis(4-metoxi-6-vinil-2H-pirona) (BURDETT et al., 2003).

4 | CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os dois produtos esperados da autometátese da Kavain bis(4-metoxi-6-vinil-2H-pirona), e estilbeno foram sintetizados com rendimentos diferentes: <15% e 35%, respectivamente. Em todas as condições reacionais o bis(4-metoxi-6-vinil-2H-pirona), derivado da pirona, foi observado em menor quantidade. Desta forma, este

estudo sugere que o produto desejado não é sintetizado com alto rendimento por que o metal-carbeno intermediário nas reações é mais estável, dificultando a catálise.

5 | AGRADECIMENTOS

Agradecimentos a Universidade Estadual do Piauí (UESPI), Programa de Pós-Graduação em Química (PPGQ) e Laboratório de Pesquisa - Geração de Novas tecnologias – Geratec e ao Instituto de Química de São Carlos (IQSC).

Às agências de fomento CAPES e FAPEPI (Edital 06/2018 FAPEPI/CAPES) pelas concessões de bolsa de estudo e suportes à pesquisa.

REFERÊNCIAS

BARBOSA, D. R.; LENARDON, L.; PARTATA, A. K. **KAVA-KAVA (*Piper methysticum*): Uma revisão geral**. Revista Científica do ITPAC, Araguaína, v.6, n.3, 2013.

BURDETT, K.A.; HARRIS, L.D.; MARGL, P.; MAGHON, B.R.; MOKHTAR-ZADEH, T.; SAUCIER, P.C.; WASSERMAN, E.P. **Renewable monomer feedstocks via olefin metathesis: fundamental mechanistic studies of methyl oleate ethenolysis with the first generation Grubbs catalyst**. Organometallics, v.23, n.9, p.2027- 2047, 2003.

CHUA, H. C.; CHRISTENSEN, E. T.H.; JESEN, K. H.; HARTIADI, L. Y.; RAMZAN, I.; JESEN, A. A., ABSALOM, N. L.; CHEBIB, M. **Kavain, the Major Constituent of the Anxiolytic Kava Extract, Potentiates GABAA Receptors: Functional Characteristics and Molecular Mechanism**. PLoS ONE, v.11, n.6, 2016.

CORDEIRO, C. H. G.; CHUNG, M. C.; SACRAMENTO, L. V. S. **Interações medicamentosas de fitoterápicos e fármacos: *Hypericum perforatum* e *Piper methysticum***. Revista Brasileira de Farmacognosia, v.15, n.3, p.272-278, 2005.

FREDERICO, D.; BROCKSOM, U.; BROCKSOM, T.M. **A Reação de Metátese de Olefinas: Reorganização e Ciclização de Compostos Orgânicos**. Química Nova, v. 28, n. 4, p. 692-702, 2005.

GLEITZ, J.; BEILE, A.; WILKENS, P.; AMERI, A.; PETERS, T. **Antithrombotic Action of the Kava Pyrone (+)-Kavain Prepared from *Piper methysticum* on Human Platelets**. Planta Medica, v. 63, p. 27-30, 1997.

GLEITZ, J.; FRIESE, J.; BEILE, A.; AMERI, A.; PETERS, T. **Anticonvulsive action of (±)-kavain estimated from its properties on stimulated synaptosomes and Na⁺ channel receptor sites**. Eur J Pharmacol, 1996.

GRUBBS, R. H. **Olefin-metathesis catalysts for the preparation of molecules and materials (Nobel Lecture)**. Angewandte Chemie International Edition, v. 45, p. 3760-3765, 2006.

GRUBBS, R. H. **Olefin metathesis**. Tetrahedron, v. 60, p. 7117-7140, 2004.

GRUNZE, H.; LANGOSCH, J.; SCHIRRMACHER, K.; BINGMANN, D.; VON WEGERER, J.; WALDEN, J. **Kava pyrones exert effects on neuronal transmission and transmembraneous cation currents similar to established mood stabilizers – A review.**, Prog. Neuro-Psychopharmacol. & Biol. Psychiat, v. 25, p. 1555—1570, 2001.

- GUO, Q.; CAO, Z.; WU, B.; CHEN, F.; TICKNER, J.; WANG, Z.; QUI, H.; WANG, C.; CHEN, K.; TAN, R.; GAO, Q.; XU, J. **Modulating calcium-mediated NFATc1 and mitogen-activated protein kinase deactivation underlies the inhibitory effects of kavain on osteoclastogenesis and bone resorption.** *J. Cell. Physiol.*, v. 234, p. 789-801, 2018.
- HOVEYDA, A. H.; ZHUGRALIN, A. R. **The remarkable metal-catalysed olefin metathesis reaction.** *Nature*, v. 450, p. 243-251, 2007.
- IVIN, K. J.; MOL, J. C. **Olefin Metathesis and Metathesis Polymerization**, Academic Press, New York, 1997.
- JOHNS, A. M.; AHMED, T. S.; JACKSON, B. W.; GRUBBS, R. H.; PEDERSON, R. L. **High Trans Kinetic Selectivity in Ruthenium-based Olefin Cross Metathesis Through Stereoretention.** *Organic Letters*, p. 772-775, 2016.
- KORMANN, E. C.; AMARAL, P. A.; DAVID, M.; LIMA, V. L. E.; FILHO, V. C.; BUZZI, F. C. **Kavain analogues as potential analgesic agents.** *Pharmacological reports*, v. 64, p. 1419-1426, 2012.
- LEBOT, V.; LÉVESQUE, J. **The origin and distribution of Kava (*Piper Methysticum* Forst. F., piperaceae): a Phytochemical approach.** *Allertonia*, v.5, n. 2, p. 223-281, 1989.
- MARTIN, A.C.; JOHNSTON, E.; XING, C.; HEGEMAN, A.D. **Measuring the Chemical and Cytotoxic Variability of Commercially Available Kava (*Piper methysticum* G. Forster).** *PLOS One*, 2014.
- SHOWMAN, A. F.; BAKER, J. D.; LINARES, C. NAEOLE, K. C.; BORRIS, R.; JOHNSTON, E.; KONANUI, J.; TURNER, H. **Contemporary Pacific and Western perspectives on `awa (*Piper methysticum*) toxicology.** *Phytoterapia*, v.100, 2015.
- SINGH, S. P., HUCK, O., ABRAHAM, N. G., AMAR, S. **Kavain Reduces *Porphyromonas gingivalis*-Induced Adipocyte Inflammation: Role of PGC-1 α Signaling.** *J. Immunol.*, v. 201, n. 5, p.1491-1499, 2018.
- SINGH, Y. N., SINGH, N. N. **Therapeutic Potential of Kava in the Treatment of Anxiety Disorders.** *CNS Drugs*, v.16, n. 11, 731-743, 2002.
- SMITH, K. K.; DHARMARATNE, H. R. W.; FELTENSTEIN, M. W.; BROOM, S. L.; ROACH, J. T.; NANAYAKKARA, N. P. D.; KHAN, I. A.; SUFKA, K. J. **Anxiolytic effects of kava extract and kavalactones in the chick social separation-stress paradigm.** *Psychopharmacology(Berl)*, v. 155, p 86- 90, 2001.
- SWIFT, K. A. D. **Catalytic transformations of the major terpene feedstocks.** *Topics in Catalysis*, v. 27, p. 143-155, 2004.
- TANG, X.; AMAR, S. **Kavain inhibition of LPS-induced TNF- α via ERK/LITAF.** *Toxicology Res.*, n. 5, p. 188-196, 2016.
- THOMAS, P.A.; MARVEY, B.B. **Room Temperature Ionic Liquids as Green Solvent Alternatives in the Metathesis of Oleochemical Feedstocks.** *Molecules*, v.184, 2016.
- TUROLLA, M. S.; NASCIMENTO, E. S. **Informações toxicológicas de alguns fitoterápicos utilizados no Brasil.** *Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas*, v. 42, n. 2, p. 289-306, 2006.
- TUZUN, A.; LLIGADAS, G.; RONDA, J. C.; GALIÀ, M.; CÁDIZ, V. **Castor oil-derived benzoxazines: Synthesis, self-metathesis and properties of the resulting thermosets.** *European Polymer Journal*, v.75, p.56–66, 2016.

BIOPROSPECÇÃO DE ENZIMAS PRODUZIDAS POR FUNGOS DECOMPOSITORES ISOLADOS DE DETRITOS VEGETAIS DE RIACHOS DA REGIÃO DE FOZ DO IGUAÇU-PR

Caroline da Costa Silva Gonçalves

Universidade Federal da Integração Latino-Americana – UNILA, Instituto Latino-Americano de Ciências da Vida e da Natureza, Foz do Iguaçu – PR.

Maria Lair Sabóia de Oliveira Lima

Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP, Instituto de Química, Campinas – SP.

Endereço atual: Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia da Bahia – IFBA, Porto Seguro – BA.

Rafaella Costa Bonugli-Santos

Universidade Federal da Integração Latino-Americana – UNILA, Instituto Latino-Americano de Ciências da Vida e da Natureza, Foz do Iguaçu – PR.

Felipe Justiniano Pinto

Universidade Federal da Integração Latino-Americana – UNILA, Instituto Latino-Americano de Ciências da Vida e da Natureza, Foz do Iguaçu – PR.

Daniele da Luz Silva

Universidade Federal da Integração Latino-Americana – UNILA, Instituto Latino-Americano de Ciências da Vida e da Natureza, Foz do Iguaçu – PR.

Ana Letícia Fernandes

Universidade Federal da Integração Latino-Americana – UNILA, Instituto Latino-Americano de Ciências da Vida e da Natureza, Foz do Iguaçu – PR.

Renato Malveira Carreiro do Nascimento

Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP,

Instituto de Química, Campinas – SP.

Mariana Gabriely da Silva Menezes

Universidade Federal da Integração Latino-Americana – UNILA, Instituto Latino-Americano de Ciências da Vida e da Natureza, Foz do Iguaçu – PR.

RESUMO: Na região de Foz do Iguaçu, no Estado do Paraná, situa-se a maior floresta tropical subcaducifólia do Brasil. Associada a este ecossistema, é possível encontrar uma biodiversidade oriunda de derrames vulcânicos, com uma microbiota ainda inexplorada e com potencial enzimático promissor e apto a contribuir com processos biotecnológicos de interesse. Neste sentido, fungos decompositores de matéria orgânica, isolados de detritos vegetais de riachos desta região, podem representar um recurso genético promissor. Isto ocorre, principalmente, devido às características lólicas deste ecossistema. Assim, estudos envolvendo triagens enzimáticas da microbiota existentes nestes sistemas se fazem necessários, uma vez que constituem um alicerce fundamental para o desenvolvimento de pesquisas futuras voltadas à aplicação de enzimas. Neste contexto, este trabalho apresenta um estudo rápido, sensível e miniaturizado do potencial enzimático de fungos isolados de detritos vegetais desta região, utilizando, para tal, a umbeliferona como sensor

fluorescente da atividade enzimática. Para tanto, sondas fluorogênicas específicas para detecção de hidrolases (3, 4 e 5) e monoxigenases (6) foram utilizadas. Os resultados de atividade enzimática foram mais evidentes para atividades hidrolíticas. Dentre os 32 fungos avaliados, 31 apresentaram atividade para a sonda de esterase (3), 31 para a de lipase (4) e 21 para epóxido-hidrolase (5). Apenas 1 fungo apresentou atividade frente à sonda 6.

PALAVRAS-CHAVE: triagem de alto desempenho; atividade enzimática; sondas fluorogênicas; hidrolases.

BIOPROSPECTING OF ENZYMES PRODUCED BY DECOMPOSER FUNGI ISOLATED FROM PLANT DETRITUS OF RIVERS IN THE REGION OF FOZ DO IGUAÇU-PR

ABSTRACT: On the Foz do Iguaçu region, in Paraná, is located the biggest semideciduous tropical forest in Brazil. Associated to this ecosystem, it is possible to find a biodiversity arising from volcanic spills, with a still unexplored microbiota and with promising enzymatic potential suitable to contribute with biotechnological processes of interest. In this sense, fungi that are decomposers of organic matter, isolated from plant detritus on the rivers of this region may represent a promising genetic resource. This happens mostly due to the lotic characteristics of this ecosystem. Thus, studies involving enzymatic screenings of the existing microbiota in these systems are necessary, since they constitute a core foundation to the development of future researches geared towards application of enzymes. In this context, this work presents a brief, sensible and miniaturized study of the enzymatic potential of fungi isolated from plant detritus in this region, using, for this purpose, umbelliferone as a fluorescent sensor of the enzymatic activity. To do so, fluorogenic probes, specific for the detection of hydrolases (3, 4 and 5) and monooxygenases (6), were used. The results of enzymatic activity were more evident to the hydrolytic activities. Among the 32 evaluated fungi, 31 presented activity to the esterase probe (3), 31 to the lipase (4) and 21 to the epoxide hydrolase (5). Only 1 fungi exhibited activity to the probe 6.

KEYWORDS: high-throughput screening; enzymatic activity; fluorogenic probes; hydrolysis.

1 | INTRODUÇÃO

A crescente demanda por novos compostos bioativos, alimentos funcionais, biomaterias e biocombustíveis tem aumentado o interesse pela busca de novas tecnologias e de processos industriais sustentáveis (REETZ, 2013). De modo a acompanhar esta tendência, o uso de enzimas como catalisadores alternativos aos catalisadores químicos convencionais, apresenta-se como uma alternativa promissora de inserção de metodologias verdes nos âmbitos acadêmico e industrial (CHAMPMAN; ISMAIL; DINU, 2018). Corroborando com esta afirmativa, em 2016,

o mercado mundial de enzimas atingiu a marca de 5,0 bilhões de dólares, podendo ultrapassar os 6,3 bilhões em 2024. Isto mostra uma previsão de crescimento de 4,7% ao ano do uso de enzimas no espectro mundial (GONÇALVES; FONSECA, 2018).

As enzimas são biocatalisadores altamente versáteis, seletivos (de forma régio, enantio e quimiosseletiva) e aptos a catalisarem diferentes reações orgânicas, mesmo quando presentes em concentrações muito baixas (10^{-3} a $10^{-4}\%$ em mol de enzima). Estas macromoléculas podem apresentar potenciais redox e valores de pKa pouco usuais e são reconhecidas por sua capacidade de catalisar reações químicas em condições reacionais brandas (temperatura ambiente, pressão atmosférica e pH próximo ao neutro) (BOMMARIUS, 2015; FABER, 2011). Com base nas reações que catalisam, as enzimas classificam-se em 7 classes distintas ordenadas segundo a *Enzyme Commission* (E.C.), sendo a sétima classe, a das Translocases, recentemente descoberta no ano de 2018, de acordo com a *International Union of Biochemistry and Molecular Biology* (2018). Vale ressaltar que, embora existam estas diferentes classes, as hidrolases e as oxidoreduases são as que mais se destacam no setor industrial, sendo estas as responsáveis por, respectivamente, 60 e 20% das biotransformações em uso (TAO; LIN; LIESE, 2009). As especificidades de cada classe estão apresentadas no Quadro 1.

E.C.	Classes de enzimas	Reação catalisada
1	Hidrolases	Reações de hidrólise em água.
2	Oxidoreduases	Oxidações e reduções.
3	Transferases	Transferências de grupos de uma molécula para outra.
4	Liasas	Adição-eliminação de pequenas moléculas em ligações C=C, C=N e C=O.
5	Isomerases	Isomerizações como racemização, epimerização e rearranjos.
6	Ligases	Formação e clivagem de ligações com concomitante clivagem de trifosfato.
7	Translocases	Catalisam o movimento de íons ou moléculas pelas membranas

Quadro 1. Classificação das enzimas de acordo com suas reações específicas.

Fonte: Elaborado pelos autores com informações de Faber (2011) e de *International Union of Biochemistry and Molecular Biology* (2018).

Por muitas décadas, a aplicação comercial de enzimas baseou-se em processos fermentativos, aplicados primordialmente em indústrias alimentícias, têxteis, de papéis e de detergentes. Contudo, nos últimos vinte anos, este cenário mostrou uma mudança significativa, sendo cada vez mais frequente a comercialização e o desenvolvimento de novos bioprocessos industriais. Tal crescimento é atribuído aos avanços contínuos em áreas como engenharia de enzimas, engenharia metabólica,

biologia sintética e biologia de sistemas (GREEN; TURNER, 2016; CHOI; HAN; KIM, 2015). Assim, a utilização de enzimas em processos cada vez mais específicos, como a síntese de intermediários quirais, de compostos bioativos e também a biotransformação de produtos naturais têm se destacado (PATEL, 2011; PATEL, 2018; TRUPPO, 2017; SHELDON; WOODLEY, 2018).

Associada ao aumento da utilização de biocatalisadores há uma crescente necessidade da descoberta de novas enzimas, de forma a suprir as especificidades dos mais diversos processos industriais (em termos de atividade, seletividade, custo e estabilidade). Neste contexto, os micro-organismos apresentam-se como importantes fontes de biocatalisadores, pois suas enzimas são, em geral, mais estáveis e mais ativas do que as de plantas e animais. Além disso, eles podem ser cultivados em larga escala e a manutenção das coleções é relativamente barata (SINGH, 2016; ANBU et al., 2017; PAUL et al., 2005).

Para a descoberta de novas enzimas, é interessante investigar os mais diferentes tipos de ambiente (solos, petróleo, lodo, rejeito de mineração, por exemplo), uma vez que o *habitat* influencia diretamente na microbiota existente e no metabolismo por ela desenvolvido. Neste contexto, ecossistemas lóticos, como os rios, riachos e córregos, podem ser promissores quanto à variedade e complexidade de microrganismos que ali habitam. Neste tipo de ecossistema, encontra-se uma associação direta entre a matéria orgânica decomposta e a microbiota que ali habita. Dentre os fungos responsáveis pela decomposição da matéria orgânica em ambientes aquáticos, estão os fungos pertencentes ao filo *Ascomycota* e algumas espécies de *Zygomycota* e *Basidiomycota* (DIX; WEBSTER, 1995; SHEARER; WEBSTER, 1991).

Grande parte dessa matéria orgânica decomposta é de origem vegetal. Assim, a parede celular dos substratos vegetais em decomposição apresenta uma estrutura complexa de polissacarídeos, proteínas e lignina, diferindo entre espécies vegetais em sua composição monomérica e em suas ligações. Isto torna a sua decomposição altamente resistente e difícil de ser realizada por organismos não especializados. Os microrganismos capazes efetivamente de degradar esses polissacarídeos realizam esses processos através da secreção de enzimas que clivam sacarídeos complexos para liberar oligo-, di- e monossacarídeos (PAULY; KEEGSTRA, 2008). Devido a isto, estes organismos podem apresentar recursos enzimáticos altamente eficientes.

No entanto, apesar dessas características promissoras, cerca de 99% da diversidade microbiana ainda não é passível de cultivo em laboratório e permanece inexplorada (MADHAVEN et al., 2017), o que prejudica o acesso a um material genético promissor no âmbito biotecnológico. No entanto, para os micro-organismos cultiváveis em laboratório, a descoberta e a investigação de novas enzimas tornam-se possíveis e envolvem técnicas cuidadosas de cultivo de micro-organismos e métodos de bioprospecção enzimática focados na triagem de uma determinada atividade ou propriedade (GONÇALVES et al., 2014).

Dentre os métodos de triagem enzimática, os que utilizam sondas fluorogênicas como sensores apresentam merecido destaque, uma vez que, devido à sensibilidade deste tipo de técnica, são necessárias quantidades ínfimas do biocatalisador e do substrato. Isto ajuda a contornar possíveis efeitos citotóxicos que o substrato venha a ter sobre as células, além de tornar possível a miniaturização dos ensaios. Este modelo experimental toma como inspiração as triagens de alto desempenho (do inglês, *high-throughput screening* - HTS), onde a ideia central é sempre miniaturizar e agilizar resultados confiáveis e de fácil obtenção (REYMOND et al., 2008).

Assim, nos ensaios envolvendo sondas fluorogênicas, a sinalização da atividade enzimática resultará de uma série de reações químicas e biológicas desencadeadas pela ação enzimática de interesse (LIMA et al., 2018; GONÇALVES et al., 2016). Dentre os ensaios de modelo HTS baseados em fluorescência, aqueles que utilizam a umbeliferona como sensor estão entre os mais importantes, uma vez que este composto, além de ser fluorescente, apresenta boa aceitabilidade biológica. Isto torna possível a sua aplicação na confecção de sondas específicas para detecção única das atividades enzimáticas de epóxido hidrolases, lipases, esterases, fosfatases, álcool desidrogenase e Baeyer-Villiger Monoxigenase (BVMO) (REYMOND et al., 2008). Vale ressaltar que ensaios envolvendo a detecção simultânea da umbeliferona a outro fluoróforo já foram relatados como processos multienzimáticos de detecção. Tal metodologia já torna possível a detecção de mais de uma atividade enzimática simultaneamente (LIMA et al., 2018).

2 | METODOLOGIA UTILIZADA

Os ensaios foram elaborados de forma miniaturizada, em placas pretas de 96 poços. As sondas foram preparadas em uma concentração padrão de 2,0 mol.L⁻¹ em H₂O/Acetonitrila 1:1 como solvente. A solução de BSA (albumina de soro bovino) foi preparada utilizando tampão borato pH 7,4 como solvente, a uma concentração de 5 g.L⁻¹. Já o periodato de sódio (NaIO₄) foi preparado em água milli-Q, a uma concentração de 20 mmol.L⁻¹. Os fungos avaliados foram previamente cultivados em placas de Petri contendo extrato de malte e 5% de ágar (MEA) em BOD a 30 °C por 48 horas. Após crescimento, os fungos foram cuidadosamente raspados e transferidos para tubos Falcon, onde solução tampão borato pH 7,4 foi adicionada a fim de que a suspensão celular final resultasse em 1,0 g.L⁻¹. Todos os fungos utilizados neste trabalho são pertencentes à Coleção de Cultura de Microrganismos da UNILA.

Os experimentos foram elaborados como segue em ordem de adição e quantidade de soluções:

- **Ensaio de detecção da atividade enzimática**

1º) NaIO₄, 20mmol/L (10 µL); 2º) BSA, 5,0 mg/mL (80 µL); 3º) sonda fluorogênica,

1,0 mmol/L (10 µL); 4º) suspensão microbiana, 1,0 mg/mL (100 µL).

- **Controle negativo:**

1º) NaIO₄, 20mmol/L (10 µL); 2º) BSA, 5,0 mg/mL (80 µL); 3º) sonda fluorogênica, 1,0 mmol/L (10 µL); 4º) tampão borato pH 7,4 (100 µL).

- **Controle positivo:**

1º) NaIO₄, 20mmol/L (10 µL); 2º) BSA, 5,0 mg/mL (80 µL); 3º) produto da sonda fluorogênica, 1,0 mmol/L (10 µL); 4º) tampão borato pH 7,4 (100 µL).

Para o experimento que determina a atividade de monoxigenases, o NaIO₄ não é utilizado, podendo este ser removido do experimento sem prejuízo para os resultados obtidos. Os experimentos foram realizados em triplicatas miniaturizadas, com as microplacas incubadas em agitadora Shaker a 180 rpm e 28 °C. As leituras foram realizadas nos tempos 0, 24 e 48 horas em leitor de placas multimodal EnSpire™, para monitoramento dos comprimentos de onda de emissão da umbeliferona (λ_{ex} = 370 nm e λ_{em} = 470 nm). Os percentuais de conversão em cada tempo foram calculados segundo a equação a seguir:

$$\% \text{ Conversão} = \frac{(\text{média RFU dos ensaios} - \text{média RFU dos controles negativos})}{(\text{média RFU dos controles positivos})} \times 100$$

Onde RFU corresponde à intensidade de fluorescência medida.

3 I AVALIAÇÃO DAS ATIVIDADES CATALÍTICAS COM SONDAS FLUOROGÊNICAS

Neste trabalho, o perfil enzimático de 32 fungos decompositores isolados de detritos vegetais de riachos da região de Foz do Iguaçu-PR foi avaliado frente a sondas fluorogênicas específicas para a detecção de hidrolases e monoxigenases que utilizam a umbeliferona como sensor da atividade. Nas sondas fluorogênicas utilizadas, a umbeliferona encontra-se conectada a substratos enzimáticos específicos, resultando em compostos não fluorescentes (por isto, a denominação sondas fluorogênicas). Para as sondas utilizadas na determinação de atividades hidrolíticas (**3, 4 e 5**), a umbeliferona e o grupo funcional encontram-se conectados através de um espaçador de três carbonos. Assim, após a ação enzimática sobre o grupo funcional, ocorre a liberação do diol (**2**) e, em seguida, a clivagem oxidativa com NaIO₄. Por fim, o produto formado sofre uma β-eliminação, catalisada pela BSA, caracterizando assim uma cascata quimio-enzimática que culmina na liberação do ânion fluorescente umbeliferila (**1**). Ele pode ser detectado a 470 nm e, assim, revelar a atividade enzimática de interesse. Princípio similar é aplicado na detecção

das atividades catalíticas de monoxigenases (sonda **6**), sendo observada a liberação do ânion umberiferila (**1**) após oxidação enzimática, seguida de β -eliminação.

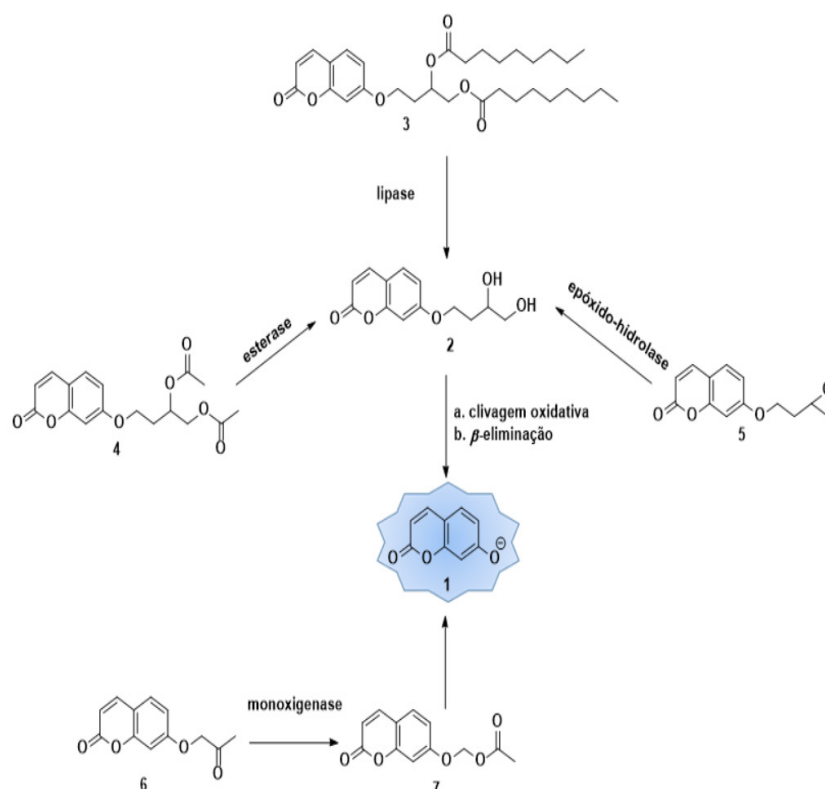


Figura 1. Reações em cascata quimio-enzimática que tornam possíveis as identificações das enzimas de interesse. Fonte: Elaborado pelos autores.

Os resultados obtidos encontram-se na Tabela 1. Considerando-se positivos aqueles que apresentaram um percentual de conversão maior ou igual à 5%.

MICRO-ORGANISMO	SONDAS											
	3			4			5			6		
	0h	24h	48h	0h	24h	48h	0h	24h	48h	0h	24h	48h
M1ANG5*	17	90	91	0	59	71	0	8	7	0	0	1
M1BNG4*	14	87	89	0	64	76	0	11	10	-1	0	1
M1AE4*	15	83	85	0	46	64	0	4	1	0	0	0
M1BE1*	3	86	87	0	27	45	0	7	6	-1	0	0
M1BNG2*	12	87	88	0	70	81	0	9	8	-1	0	0
M1BN5*	5	86	87	0	52	66	0	5	5	-1	0	0
M1CEA*	0	77	83	0	6	15	0	1	0	-1	0	1
M1CNG1*	6	88	88	0	52	66	0	8	6	-1	0	0
M1BNG1*	2	87	88	0	59	73	0	7	6	-1	0	0
M1CNG2*	3	88	89	0	56	70	0	7	6	-2	0	0
M1CNG4*	0	77	92	0	74	93	0	4	3	0	0	1
M1BNG5	0	73	66	0	14	21	0	4	-5	0	1	2
M1AN4	0	10	29	0	33	57	0	7	8	0	0	0
M1BN1*	0	84	83	4	25	41	0	2	2	0	0	1
M1BN3*	0	90	91	0	10	26	0	5	11	-3	0	0

M1CE2	0	2	8	0	2	5	0	3	3	-2	0	0
M1AN1	0	1	2	0	2	3	0	9	18	1	0	0
M2BN2*	0	77	68	0	35	52	0	7	-2	0	3	4
M2CE5*	0	82	85	0	8	21	0	0	0	-1	0	0
M2CN1*	0	82	81	0	48	65	0	14	9	-2	4	4
M2CNG22	0	56	68	0	7	13	0	0	-1	-1	0	0
M2AB11	0	7	28	0	3	6	0	2	2	-2	0	2
M2ANG5*	0	41	76	0	20	36	0	4	4	-1	1	4
M2BN32	0	29	61	0	12	20	0	4	4	-1	0	0
M2AE12	0	13	39	0	14	28	0	7	9	-2	0	0
M2AN1	0	10	34	0	4	6	0	6	7	-1	0	0
M2AN3*	0	28	61	0	83	97	0	12	16	-1	0	0
M2AE1	0	0	5	0	30	66	0	9	13	-2	0	0
M2BN31	0	48	73	0	24	41	0	4	16	-1	0	0
M2CNG1*	0	69	83	0	3	11	0	5	13	2	0	-1
M2CE7	0	10	37	0	7	17	0	7	19	4	1	1
M2CE1*	2	100	100	2	55	83	0	4	7	7	5	8

Tabela 1. Percentuais de conversão para as sondas 3, 4, 5 e 6 nos tempos 0, 24 e 48 horas.

FONTE: Os autores, 2019.

Observou-se uma grande incidência de enzimas hidrolíticas, em especial para lipases (sonda 3) e esterases (sonda 4). O percentual de conversão da sonda 4 pelos microrganismos variou de 29% a 100%, sendo que somente dois fungos apresentaram valores de conversão igual ou inferior a 5%. Para a sonda 4 também foi observada uma elevada atividade enzimática, com apenas oito fungos apresentando valores de conversão inferiores a 20%. Três fungos (M1BNG2, M1CNG4, M2CE1) apresentaram valores de conversão superiores a 85% para as sondas 3 e 4, mas mostraram-se praticamente inativos frente a sonda 5, específica para epóxido-hidrolase.

Contrariamente, as taxas de conversão para a sondas 6, específica para monoxigenases, foi irrisória, sendo apenas 1 único fungo (M2CE1) a apresentar atividade. No total, 31 fungos apresentaram atividade frente para lipase, 31 para esterases e 21 para epóxido-hidrolases, prevalecendo as atividades hidrolíticas.

4 | CONCLUSÕES

Os fungos isolados de detritos vegetais de riachos da região de Foz do Iguaçu – PR apresentaram-se promissores quanto à presença de enzimas hidrolíticas, com destaque para as lipases e esterases. Apenas 1 fungo apresentou atividade para monoxidases. A metodologia mostrou-se rápida e eficiente ao tornar possível a detecção de atividades enzimáticas via ensaios miniaturizados que necessitam de baixas concentrações celulares e do substrato a ser avaliado.

5 | AGRADECIMENTOS

Ao grupo de pesquisas em Síntese Orgânica, Biocatálise, RMN e Ecologia Química da Prof.^a Anita J. Marsaioli (IQ-UNICAMP), por gentilmente disponibilizar a sua infraestrutura para o processo de triagem enzimática. Ao CNPq, à UNILA e a Fundação Araucária pelas bolsas de Iniciação Científica concedidas. Ao Programa de Apoio ao Pesquisador - Custeio da UNILA (EDITAL PRPPG Nº 109 de 18 de outubro de 2017) pelo aporte financeiro.

REFERÊNCIAS

- ANBU, P.; GOPINATH, S. C. B.; CIHAN, A. C.; CHAULAGAIN, B. P.; LAKSHMIPRIYA, T. **Microbial Enzymes and Their Applications in Industries and Medicine**, 2016. Biomed. Res. Int. 2017.
- BEGON, M. C.; TOWNSEND, J. L. H. **Ecologia: de Indivíduos a Ecossistemas**. ed. 4. Artmed, Porto Alegre, 2007.
- BOMMARIUS, A. S. **Biocatalysis: A Status Report**. Annu. Rev. Che. Biomol. Eng. v. 6, p. 319-345, 2015.
- CHAPMAN, J.; ISMAIL, A. E.; DINU, C. Z. Chapman, J.; **Industrial Applications of Enzymes: Recent Advances, Techniques, and Outlooks**. Catalysts, v. 8, p. 238-264, 2018.
- CHOI, J. M.; HAN S. S.; KIM H. S. **Industrial applications of enzyme biocatalysis: Current status and future aspects**. Biotechnol. Adv., v. 33 p. 1443-1454, 2015.
- DIX, N.J.; WEBSTER, J. **Fungal Ecology**. Chapman & Hall, Cambridge. Springer, 1995.
- FABER, K. **Biotransformation in Organic Chemistry**, Berlin, ed. 6, Springer, 2011.
- GONÇALVES, C.C.S.; COSTA, B. Z.; LIMA, M. L. S. O.; FIORITO, G. F.; RUIZ, A. L. T. G.; OLIVEIRA, S. B. P.; BARBOSA, G. O.; CARVALHO, H. F.; MARSAIOLI, A. J. **Enzymatic profiling in prostate and breast cancer cells: phosphate hydrolysis and alcohol oxidation**. Tetrahedron (Oxford. Print), v. 72, p. 7235-7240, 2016.
- GONÇALVES, C. C. S, FONSECA, F. S. A. **Reações de Oxidação Catalisadas por Enzimas**. Rev. Virtual Quim., v.10, n.4, p.778-797, 2018.
- GREEN, A. P.; TURNER, N. J. **Biocatalytic retrosynthesis: Redesigning synthetic routes to high-value chemicals**. Perspect. Sci., p. 42-48, 2016.
- LI, G.; WANG, J.; REETZ, M.T. **Biocatalysts for the pharmaceutical industry created by structure-guided directed evolution of stereoselective enzymes**. Bioorg. Med. Chem., v. 26 p. 1241-1251, 2018.
- LIMA, M. L. S. O.; CHAVES, M. R. B.; NASCIMENTO, R. M. C.; GONÇALVES, C. C. S.; MARSAIOLI, A. J. **Simultaneous Multienzymatic Screening with Fluorogenic Probes**. J. Braz. Chem. Soc., v. 29, n. 5, p. 1149-1156, 2018.
- MADHAVAN, A; SINDHU, R; BINOD, P.; SUKUMARAN, R. K.; PANDEY, A. **Strategies for design of improved biocatalysts for industrial applications**. Bioresour. Technol. v. 245, p. 1304-1313, 2017.

NURFAZILAH, S.; HUSSAIN, M. **Microbial-Catalyzed Biotransformation of Multifunctional Triterpenoids Derived from Phytonutrients**. *Int. J. Mol. Sci.* v.15, p. 12027-12060, 2014.

PATEL, R. N. **Biocatalysis for synthesis of pharmaceuticals**. *Bioorg. Med. Chem.* v. 26, p. 1252-1274, abr. 2018.

PATEL, R. N. **Biocatalysis: Synthesis of Key Intermediates for Development of Pharmaceuticals**. *ACS Catal.*, v.1, p. 1056–1074, 2011.

PAUL, D.; PANDEY, G.; PANDEY, J.; JAIN, R.K. **Bioremediation and environmental restoration**. *Trends Biotech.* v.23, p. 135-142, 2005.

PAULY, M.; KEEGSTRA, K. **Cell-wall carbohydrates and their modification as a resource for biofuels**. *Plant J.* v.54, p.559–568, 2008

REETZ, M. T. **Biocatalysis in Organic Chemistry and Biotechnology: Past, Present, and Future**. *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, v. 135, n. 34, pp 12480–12496

SHEARER, C. A.; WEBSTER, L. **Aquatic Hyphomycete communities in the river Teign. IV. Twig colonization**. *Mycol. Res.*, v. 95, p. 413-420, 1991.

SHELDON, R. A.; WOODLEY, J. M. **Role of Biocatalysis in Sustainable Chemistry** *Chem. Rev.*, v.118, p. 801–838, 2018.

SINGH, R.; MITTAL, M. K. A.; MEHTA, P. K. **Microbial enzymes: industrial progress in 21st century**. Springer, p. 174-189, 2016.

TAO, J. A.; LIN, G. Q.; LIESE, A. **Biocatalysis for the Pharmaceutical Industry**. Wiley, cap. 1, 2009.

Translocases (EC 7): A new EC Class. International Union of Biochemistry and Molecular Biology. Disponível em: <<https://iubmb.org/wp-content/uploads/sites/2790/2018/10/Translocases-EC-7.pdf>>. Acesso em: 17 mai. 2019.

TRUPPO, M. D. **Biocatalysis in the Pharmaceutical Industry: The Need for Speed**. *ACS Med. Chem. Lett.* v.8, p. 476–480, 2017.

AÇÃO E IMPACTO DE *MIDDLEBOXES* PRESENTES NA *WORLD WIDE WEB*

Adenes Sabino Schwantz

Instituto Federal Catarinense – Campus Videira,
Engenharia Elétrica
Videira – Santa Catarina.

Bruno Borsatti Chagas

Instituto Federal Catarinense – Campus Videira,
Engenharia Elétrica
Videira – Santa Catarina.

RESUMO: Este trabalho visou investigar a ação de dispositivos, presentes em redes de computadores de forma geral, chamados *middleboxes*. Além disso a pesquisa visa trazer à luz, em forma de resultados, o impacto e a frequência de atuação desses dispositivos. A pesquisa se deu de forma ampla e global, avaliando diferentes modos de conexão, bem como testando a interação desses dispositivos com diversas características dos dados que trafegam na rede mundial de computadores.

PALAVRAS-CHAVE: Topologia de rede; Descoberta de rede; Middleboxes.

ABSTRACT: This work aimed to investigate the action of devices, present in computer networks, called *middleboxes*. In addition, the research aims to bring to light, in the form of results, the impact of these devices. This research was conducted in a broad and global way, evaluating different modes of connection, as well as testing

the interaction of these devices with several characteristics of the data flowing through the internet.

KEYWORDS: Network topology; Network Discovery; Middleboxes

1 | INTRODUÇÃO

A internet é baseada em roteadores e hosts. Conforme Sherry et al. (2012, p. 2) evidenciam, “com o crescimento da rede, surgiram alguns problemas, tais como vírus, segurança de dados, falta de endereços IPv4, entre outros”. Para contornar esses problemas, antivírus, firewalls, NATs (Tradutores de Endereço de Rede), etc., são usados. Entretanto, a rede mundial de computadores não foi projetada originalmente para lidar com tais dispositivos e em tamanha quantidade quanto existem atualmente.

Outros dispositivos, que não roteadores e hosts, executando qualquer função são denominados *middleboxes*, nome proposto por Lixia Zhang e formalizado na RFC 3234. De acordo com Medina et al. (2007, p. 4) “uma *middlebox* pode modificar a informação contida nos campos dos cabeçalhos do protocolo TCP/IP (Protocolo de controle de transmissão/ Protocolo de internet)”.

Os autores Detal et al. (2012) apresentam Tracebox, que é uma ferramenta que permite a detecção de middleboxes em qualquer caminho de rede, ou seja, entre um host fonte e um host/endereço IP de destino. Todos os campos do datagrama TCP/IP são passíveis de sofrerem modificações resultantes de uma operação efetuada por uma middlebox, e Tracebox pode detectar tais modificações.

Dessa forma, com este trabalho objetivou-se detectar as modificações ocasionadas pelas middleboxes, utilizando o Tracebox para mapear sua atuação e impacto na rede.

2 | METODOLOGIA

Esse estudo envolveu uma amostra 1152 endereços IP, a partir dos quais foram *levantadas as middleboxes* presentes no caminho de rede e as modificações que estas causaram. Os testes foram realizados de quatro maneiras, identificadas de 0 a 3, afim de tentar localizar *middleboxes* que atuam e reagem com determinados tipos específicos de pacotes de dados.

Ainda foram utilizados três modos de conexão, sendo estes Ethernet (802.3), Wi-Fi (802.11) e 3G (HSDPA) para todos os endereços IP e utilizando as quatro configurações de argumento, sendo que os modos de conexão foram comparados para verificar uma possível prioridade, devido ao fato de que o caminho percorrido é, quase em sua totalidade, o mesmo.

A probe 0 faz parte do grupo controle, com ela foi possível observar modificações que as *middleboxes* normalmente provocam. Já as probes de 1 a 3 possuem parâmetros para detectar modificações diferentes do grupo controle. As probes 1 e 2 testaram argumentos do cabeçalho TCP do pacote. Argumentos estes tais como *Maximum Segment Size – MSS*, que define o tamanho do payload e o Escalamento de Janela – *WSCALE*. Ainda se testou *MPCAPABLE*, que verifica a capacidade da rede de executar uma tarefa em múltiplos caminhos, como definido na RFC 6824. Se averiguou as modificações ocorridas no campo *Time Stamp – TS*, que auxilia na performance do protocolo TCP como salienta Silbersack (2005) em seu estudo. O parâmetro *No Operation – NOP*, que é usado para preencher a lista de opções, bem como *SACKPermitted*, que altera o comportamento de confirmação do TCP, também foram intensamente testados. A *probe 3* testou única e exclusivamente o argumento *MPCAPABLE*, afim de verificar a adaptabilidade da rede à esta recente opção adicional do protocolo TCP.

Para a realização dos testes, foi composta uma lista com os endereços IP que serviram de alvo. Todos os endereços foram analisados com quatro diferentes configurações de argumentos e em três modos de conexão, já citados no começo da sessão.

Após a execução de todos os testes, as mudanças detectadas foram

contabilizadas. As comparações foram feitas entre *probes* 0 e 3, buscando diferenças nas *middleboxes* que são acionadas com a função MPCAPABLE. Isso também foi feito entre as *probes* 1 e 2, identificando discrepâncias principalmente no protocolo TCP.

Por fim, é apresentada uma figura que denota a localização (ampla) de alguns endereços IP que foram testados, bem como os caminhos entre fonte (cidade de Videira/SC) e os diversos destinos (alguns mostrados no mapa abaixo). Cada um dos pontos exibidos no mapa indica um destino. O caminho de rede entre fonte e destino foi testado, identificando eventuais *middleboxes* presentes e seu tipo de atuação.



Figura 1. Alguns dos endereços IP testados que estão localizados no continente Europeu

Fonte: Autores, adaptado de CIA, 2016.

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os dados levantados através dos testes mostraram que o protocolo IP apresentou um comportamento anômalo em vista do padrão esperado. Esperava-se uma porcentagem menor que 0,1% das modificações no campo *Flags* nas conexões em geral (HONDA *et al.*, 2011). Em especial na conexão HSDPA, porém, encontrou-se valores bem superiores nos testes realizados, vide figura 2. O campo *Flags* indicou 9,04% do total de modificações, sendo que 8,95% foram apenas com a conexão HSDPA, assim como o campo *DiffServicesCP*, que apresentou um total de 4,05% das modificações, sendo 2,76% relacionadas a conexão HSDPA.

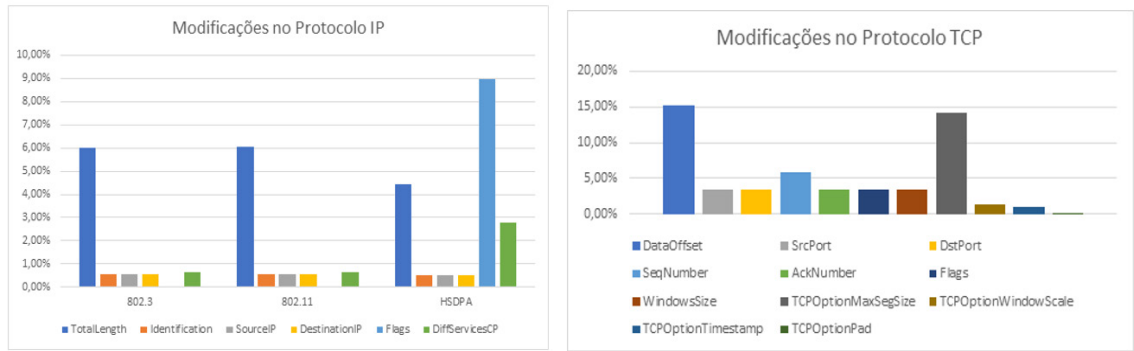


Figura 2. Frequência de modificações observadas no protocolo IP

Fonte: Autores, com dados da pesquisa.

Logo, analisando o percentual de modificação dos campos **Flags** e *DiffServicesCP* nas três conexões e o tempo total de execução dos testes, entende-se que a conexão HSDPA obteve um pior desempenho em relação as conexões 802.3 e 802.11 devido à alta taxa de alteração no campo *Flags*. Esse fator impactando diretamente na velocidade de comunicação e transmissão da informação (DETAL et al., 2012). Percebemos assim que outros pacotes estavam sendo priorizados de forma constante. Nesse sentido nota-se uma maior presença de *middleboxes* nesse modo de conexão, desrespeitando, portanto, o principio end-to-end das redes de computadores. Ainda é importante destacar o alto índice de fragmentação de pacotes, observado pela frequência de alterações no campo *TCPOptionMaxSegSize*, acarretando também num alto índice de preenchimento de dados (*DataOffset*). Isso reforçando a visão de alteração de pacotes e de seus cabeçalhos, indiscriminadamente feita por *middleboxes*.

Continuando a análise do tempo total de execução dos testes, observa-se que o tempo médio para que uma modificação no campo *Flags* com as conexões 802.3 e 802.11 ocorra é de aproximadamente 247 segundos, já na conexão HSDPA uma modificação ocorre aproximadamente a cada 3 segundos.

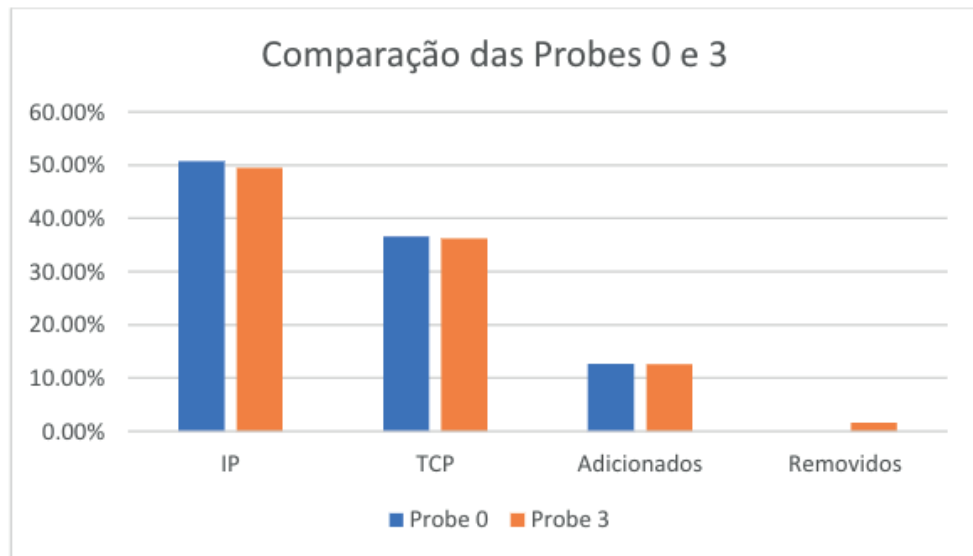


Figura 3. Comparação entre as probes 0 e 3

Fonte: Autores

Nas *probes* 0 e 3 foi identificado o mesmo padrão na maioria dos campos, com a exceção da alteração “Removidos” que apresentou uma taxa de 1,70% nos testes executados com a *probe* 3. Isso aponta para o fato de que alguns endereços IP que foram testados pela *probe* não possuem ou estarem adaptados a múltiplos caminhos a serem percorridos pelos pacotes. Com isso reforça-se a hipótese de lenta adaptabilidade da rede à inovações (HONDA et al., 2011).

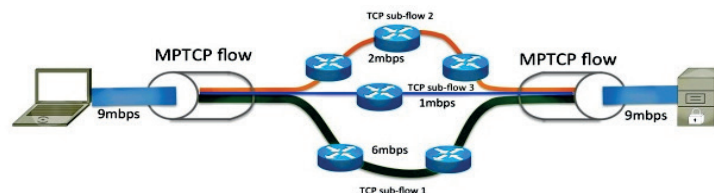


Figura 4. Exemplo de rede adaptada ao MPCapable

Fonte: Adaptado de CISCO, 2013.

4 | CONCLUSÃO

Foi possível identificar padrões e casos específicos que vem sendo executados pelas mais diversas *middleboxes* presentes na grande rede. A presença destas, ainda que conhecida, mostrou-se forte, bem como sua atuação, atendendo seus requisitos. Requisitos estes que obedecem às mais diversas especificações, determinadas por aqueles (provedores, empresas, usuários) que as instalaram.

Os resultados desta pesquisa nos mostraram a forte presença de *middleboxes* nos caminhos testados e por consequência na internet como um todo. Idealmente teríamos uma rede sem quaisquer dispositivos alterando o conteúdo da informação

que esta transporta (SALTZER, REED, & CLARK, 1984). Porém, os resultados apontam para taxas exorbitantes de modificações, alcançando níveis de 6% até 9%, em alguns casos.

A livre implantação de *middleboxes*, especialmente à critério de administradores de rede não é novidade. Diversos estudos apontam para o crescente número de dispositivos e, principalmente sua interação com as diferentes camadas de rede (SHERRY et al., 2012; MEDINA, ALLMAN, & FLOYD, 2014). Ao comparar-se os resultados obtidos nesse estudo com pesquisas datadas de alguns anos atrás, acima mencionadas, percebemos o forte crescimento das *middleboxes* na rede, bem como suas ações, prioridades e impactos. Alguns padrões de atuação e prioridades de execução puderam ser observados. Ainda, pode-se averiguar quais protocolos de rede vem sofrendo maiores e menores modificações de seus campos, quando submetidos a *middleboxes*.

REFERÊNCIAS

CIA. **Political Map of the World**. 2016. Disponível em: <https://www.cia.gov/library/publications/the-world-factbook/graphics/ref_maps/political/pdf/world.pdf> Acesso em 02 mai. 2019.

CISCO. **MPTCP Overview**. 2013. Disponível em: <<https://www.cisco.com/c/en/us/support/docs/ip/transmission-control-protocol-tcp/116519-technote-mptcp-00.html>>. Acesso em: 22 fev 2019.

DETAL, G.; HESMANS, B.; BONAVENTURE, O.; VANAUBEL, Y.; DONNET, B. **Revealing Middlebox Interference with Tracebox**. In: Proc. ACM SIGCOMM Conference, v. 18 n. 85 p. 1-8, 2012.

HONDA, M.; NISHIDA, Y.; RAICIU, C.; GREENHALGH, A.; HANDLEY, M.; TOKUDA, H. **Is It Still Possible to Extend TCP** In: Proc. ACM SIGCOMM Conference, v. 17 n. 13 p. 181-194, 2011.

MEDINA, A.; ALLMAN, M.; FLOYD, S. **Measuring Interactions Between Transport Protocols and Middleboxes**. In: Proc. ACM SIGCOMM 2004. p. 336-341, 2012.

RFC 3234, **Middleboxes: Taxonomy and Issues**. Disponível em: <http://tools.ietf.org/html/rfc3234.txt> Acesso em: 03-07-2018.

SALTZER, J.; REED, D.; CLARK, D. **End-to-End Arguments in System Design**. ACM Transactions on Computer Systems, v. 2 n. 4, Nov. 1984.

SHERRY, J.; HASAN, S.; SCOTT, C.; KRISHNAMURTHY, A.; RATNASAMY, S.; SEKAR, V. **Making Middleboxes Someone Else's Problem: Network Processing as a Cloud Service**. In: Proc. ACM SIGCOMM 2012. 42 n. 4 p. 13-24, 2012.

SILBERSACK, M. J. **Improving TCP/IP security through randomization without sacrificing interoperability**. Tese de Doutorado. 159 f. Universidade de Wisconsin, Milwaukee. 2005.

VALIDAÇÃO DE METODOLOGIA PARA QUANTIFICAÇÃO DE RUTINA E QUERCETINA NAS FOLHAS DE *Senna acuruensis*

Lucivania Rodrigues dos Santos

Universidade Federal do Piauí– UFPI
Teresina – Piauí

Adonias Almeida Carvalho

Universidade Federal do Piauí– UFPI
Teresina – Piauí

Instituto Federal do Piauí – IFPI (Campus Piripiri)
Piripiri - Piauí

Luanda Ferreira Floro da Silva

Universidade Federal do Piauí– UFPI
Teresina – Piauí

Gerardo Magela Vieira Júnior

Universidade Federal do Piauí– UFPI
Teresina – Piauí

Ruth Raquel Soares de Farias

Universidade Federal do Piauí– UFPI
Teresina – Piauí

Mariana Helena Chaves

Universidade Federal do Piauí – UFPI
Teresina – Piauí

RESUMO: Um método para quantificação de rutina e quercetina nas folhas de *Senna acuruensis* (Fabaceae-Caelsalpinioideae) foi desenvolvido e validado. Todos os resultados estão de acordo com a Resolução RE nº 899/2003 (ANVISA). Os flavonoides foram quantificados nos extratos e frações por cromatografia líquida de alta eficiência em 255 e 356 nm para rutina

e 255 e 370 nm para quercetina, demonstrando que quantificação pode ser realizada em qualquer um destes comprimentos de onda. Os teores de rutina e quercetina nos extratos etanólico e aquoso e fração hidrometanólica das folhas de *S. acuruensis* variaram de 52,40-89,49 mg g⁻¹ (255 nm) e 54,54-92,07 mg g⁻¹ (356 nm) para rutina e de 11,49-24,34 mg g⁻¹ (255 nm) e 11,56-24,88 mg g⁻¹ (370 nm) para quercetina e foram superiores aos relatados para outras espécies de *Senna*. O método proposto pode ser considerado linear, seletivo, sensível, exato e preciso.

PALAVRAS-CHAVE: Rutina, Quercetina, Quantificação, *Senna acuruensis*, Fabaceae

ABSTRACT: A method for quantification of rutin and quercetin in the leaves of *Senna acuruensis* (Fabaceae-Caelsalpinioideae) was developed and validated. All results were according to the Resolution RE 899/2003 (ANVISA). Flavonoids were quantified in extracts and fractions by high performance liquid chromatography at 255 and 356 nm for rutin and 255 and 370 nm for quercetin, demonstrating that quantification can be performed at any of these wavelengths. The levels of rutin and quercetin in the ethanolic and aqueous extracts and the hydrometanic fraction of leaves of *S. acuruensis* ranged from 52.40-89.49 mg g⁻¹ (255 nm) and 54.54-92.07 mg g⁻¹ (356 nm) for rutin and 11.49-24.34 mg g⁻¹ (255

nm) and 11.56-24.88 mg g⁻¹ (370 nm) for quercetin and were higher than those reported for other *Senna* species. The proposed method can be considered linear, selective, sensitive, accurate and precise.

KEYWORDS: Rutin, Quercetin, Quantification, *Senna acuruensis*, Fabaceae

1 | INTRODUÇÃO

Senna (Fabaceae-Caesalpinioideae) é um gênero pantropical com aproximadamente 260 espécies (RODRIGUES et al., 2005). As raízes e folhas de plantas deste gênero são utilizadas na medicina tradicional como laxantes e purgativos (AKTHAR; BIRHANU; DEMISSE, 2014) e no combate de doenças venéreas (MAHWASANE; MIDDLETON; BOADUO, 2013). Estudos farmacológicos têm relatado as atividades fungicida (MEDEIROS et al., 2011), anti-inflamatória (GARCÍA-RODRÍGUEZ et al., 2011), antibacteriana (DABAI, KAWO, ALIYU, 2012), antimalárica (HIBEN et al., 2016), inibidora de acetilcolinesterase (FRANCISCO et al., 2012), antidepressiva, anticonvulsante, citotóxica (SILVA et al., 2011; SRIPHONG et al., 2003) e anticonocócica (MULAUDZI; NDHLALA; STADEN, 2015).

Os constituintes químicos isolados no gênero *Senna* incluem antraquinonas, bisantraquinonas, flavonoides (MONDAL, 2014), alcalóides (PIVATTO et al., 2014; FRANCISCO et al., 2012), triterpenoides e esteroides (SANTOS; SILVA; BRAZ FILHO, 2008).

Senna acuruensis (Benth.) Irwin & Barneby é uma espécie nativa e endêmica do Brasil, distribuída nos estados da Bahia, Alagoas, Pernambuco, Sergipe e Piauí. Apresenta também a sinonímia botânica *Cassia acuruensis* Benth e, popularmente é conhecida como canela de velho ou besouro (FARIAS; CASTRO, 2004; SOUSA; BORTOLUZZI, 2016). Um estudo anterior relatou a presença dos flavonoides rutina e quercetina, bem como as atividades antioxidante e anticolinesterásica nos extratos das folhas desta espécie (CARVALHO, 2013).

Rutina e quercetina (Figura 1) são flavonoides comumente encontrados em plantas e foram identificados em algumas espécies de *Senna* (EL-SAWI; SLEEM, 2010; CHANDRA et al., 2015). Os flavonoides são conhecidos principalmente por serem poderosos antioxidantes, atuam como sequestradores de radicais livres, protegendo as células contra efeitos danosos provocados pelo estresse oxidativo (DHIMAN; NANDA; AHMAD, 2012).

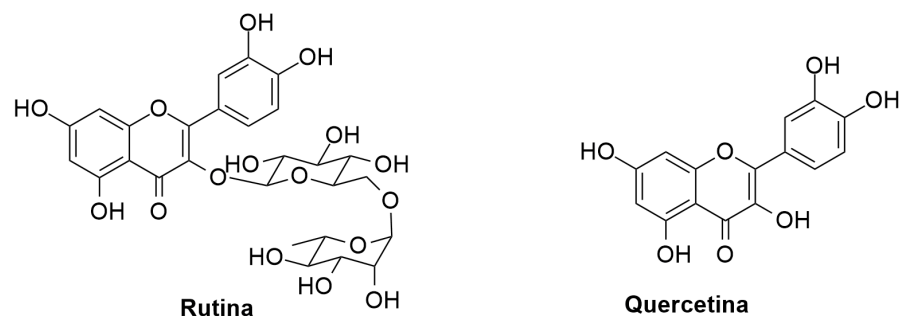


Figura 1. Fórmulas estruturais dos flavonoides rutina e quercetina.

A rutina possui efeitos antitrombótico, anticoagulante e citoprotetor e possui também propriedades antialérgica, anti-inflamatória e atua na prevenção de doenças como aterosclerose (KICEL et al., 2015; CHOI et al., 2015; POTAPOVICH; KOSTYUK, 2003). Enquanto, a quercetina apresenta propriedades anti-inflamatória, anticancerígena, antimicrobiana, podendo atuar ainda como um suplemento dietético para prevenção e tratamento de diabetes Tipo 2 (MAALIK et al., 2014; DHANYA et al., 2014). Estes flavonoides são obtidos comercialmente das espécies *Dimorphandra gardneriana* Tul. e *Dimorphandra mollis* (LANDIM; COSTA, 2012).

Considerando suas atividades farmacológicas e ausência de relatos da ocorrência e quantificação destes flavonoides na espécie *S. acuruensis*, foi desenvolvido um método cromatográfico para quantificação de rutina e quercetina nas folhas desta espécie.

2 | METODOLOGIA

2.1 Condições cromatográficas

A quantificação de rutina e quercetina nas folhas de *S. acuruensis*, foi realizada em cromatógrafo da Shimadzu® equipado com bomba LC-20AT, injetor automático SIL-20AHT, detector de arranjo de fotodiodo SPD-M20A, forno para coluna CTO-20A, pré-coluna C18 Shim-pack 6-SIL, coluna C-18Shim-pack VP-ODS de 250 mm x 4.6 mm e partícula de 5,0 µm. Os padrões de rutina (pureza=99,02%) e quercetina (pureza=99,0%) foram obtidas da PVP Sociedade Anônima e a fase móvel utilizada foi H₂O/AcOH (0,2% v/v) e MeOH na seguinte programação: 0-4 min, 40-60% MeOH; 4-6 min, 60-80% MeOH; 6-8 min, 80% MeOH; 8-10 min, 80-100% MeOH; 10-12 min, 100% MeOH; 12-13 min, 100-40% MeOH. A vazão da fase móvel de 1,0 mL min⁻¹, volume de injeção de 20 µL e temperatura do forno de 40 °C.

A seleção dos comprimentos de onda para construção das curvas analíticas foi realizada por monitoramento na faixa de 200 a 450 nm a partir da injeção dos padrões de rutina e quercetina. Os espectros de absorção no UV-Vis indicaram os máximos de absorção de 255 e 356 nm para a rutina e 255 e 370 nm para quercetina.

2.2 Preparação das amostras para quantificação

As folhas de *S. acuruensis* foram coletadas em janeiro de 2012, em Jatobá do Piauí-PI (S 04° 51' 48,6", W 42° 04' 19.6", altitude: 100 m). A espécie foi identificada pela bióloga Dra. Ruth Raquel Soares de Farias e uma exsiccata encontra-se depositada no Herbário Graziela Barroso - UFPI com o número TEPB 17193 e cadastro de acesso SisGen nº AAB530D.

O material vegetal (801 g) foi seco, moído e submetido à maceração com etanol e água, sucessivamente. As soluções extrativas foram filtradas, o etanol removido em evaporador rotativo à pressão reduzida e a água por liofilização, obtendo-se os extratos etanólico (EESa, 46,5 g) e aquoso (EASa, 73,3 g). O EESa (30 g) foi suspenso em 400 mL de uma mistura de MeOH-H₂O (1:2) e submetido a extração com hexano, resultando nas frações hexânica (FHSa, 20 g) e hidrometanólica (FHMSa, 9,2 g).

A extração em fase sólida foi adaptada de Pereira et al. (2004). Alíquotas de 10 mg dos extratos etanólico e aquoso e da fração hidrometanólica foram solubilizadas em 2,0 mL de MeOH:H₂O (6:4) com auxílio de banho ultrassônico por 2 min. As soluções foram filtradas com auxílio de algodão. O filtrado foi adicionado a cartucho de extração de fase sólida (Strata C18-E da Phenomenex, de dimensões 1000 mg/6 mL) previamente condicionado com 5,0 mL de MeOH e posteriormente 5,0 mL de água. Após a eluição dos compostos flavonoídicos com 15 mL de MeOH:H₂O (6:4) e 10 mL de MeOH, o eluato foi concentrado em evaporador rotativo e o volume foi ajustado para 5,0 mL. Para a fração hidrometanólica foi necessário realizar uma diluição posterior, na qual uma alíquota de 2,5 mL foi diluída a um volume de 5,0 mL. Todas as amostras e padrões foram filtrados em disco filtrante Phenomenex de 30 mm e poro 0,45 µm.

2.3 Desenvolvimento e validação do método cromatográfico para quantificação de rutina e quercetina

A validação do método para quantificação de rutina e quercetina nas amostras foi realizada avaliando os seguintes parâmetros: seletividade; linearidade; intervalo (limite de quantificação e limite de detecção), precisão; exatidão; recuperação e robustez, conforme recomendação da regulamentação RE nº 899/2003, estabelecida pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA, 2003).

A seletividade do método foi avaliada pela comparação dos cromatogramas dos padrões com os dos extratos e fração. A sobreposição de vários espectros na região do UV-Vis forneceu informações sobre a pureza espectral correspondente aos picos de interesse presentes nas amostras a serem quantificadas. A linearidade foi determinada pelos coeficientes de correlação obtidos a partir da regressão linear das curvas analíticas, construídas pelo método de padronização externa, em seis concentrações diferentes.

As soluções estoques dos padrões rutina e quercetina foram preparadas em MeOH:H₂O (1:1) na concentração de 1000 µg mL⁻¹, a partir destas foram preparadas as soluções de trabalho nas concentrações de 10; 30; 50; 70; 90 e 110 µg mL⁻¹ para quercetina e 25; 50; 75; 100; 150 e 200 µg mL⁻¹ para a rutina.

Os limites de detecção e quantificação foram determinados a partir dos parâmetros das curvas analíticas e calculados utilizando as Equações 1 e 2, respectivamente, onde s é o desvio padrão da resposta e S é a inclinação da curva analítica.

$$LD = (s \times 3,3)/S \quad \text{Equação 1}$$

$$LQ = (s \times 10)/S \quad \text{Equação 2}$$

A precisão do método foi avaliada em termos de repetibilidade e precisão intermediária. Nestes ensaios foram analisadas soluções de cada padrão em três concentrações diferentes: 10, 70 e 110 µg mL⁻¹ para quercetina e 30, 100 e 200 µg mL⁻¹ para rutina. Os resultados foram expressos pelas estimativas das percentagens de desvio padrão relativo (%DPR) calculados pela Equação 3, onde s é a estimativa do desvio padrão absoluto e \bar{x} é a média aritmética das determinações.

$$\%DPR = (s/\bar{x}) \times 100 \quad \text{Equação 3}$$

A exatidão foi avaliada pelo ensaio de recuperação. Soluções dos padrões de flavonoides foram adicionadas na fração hidrometanólica (10 mg) nas concentrações de 40, 100 e 140 µg mL⁻¹ de rutina e 10, 30 e 40 µg mL⁻¹ de quercetina. A fração enriquecida foi submetida à extração em fase sólida, conforme descrita no item 2.2. Os percentuais de recuperação foram calculados pela Equação 4, onde c_i é a concentração encontrada, c_0 é a concentração original e c_a é a concentração adicionada.

$$\% \text{ Recuperação} = [(c_i - c_0)/c_a] \times 100 \quad \text{Equação 4}$$

A robustez foi avaliada analisando-se soluções de quercetina e rutina nas concentrações de 45 µg mL⁻¹ e 100 µg mL⁻¹, respectivamente. Os parâmetros modificados foram vazão da fase móvel, acidez do solvente B (água) e temperatura do forno. Os resultados obtidos foram apresentados como a média de três repetições \pm desvio padrão. A construção das curvas analíticas e tratamento dos dados foram feitas usando os *softwares* *LCSolutions* e *Microcal Origin 8.0*.

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

A seletividade do método pode ser observada comparando-se a sobreposição dos cromatogramas e dos espectros de absorção UV-Vis dos padrões com os das amostras (Figuras 2 e 3).

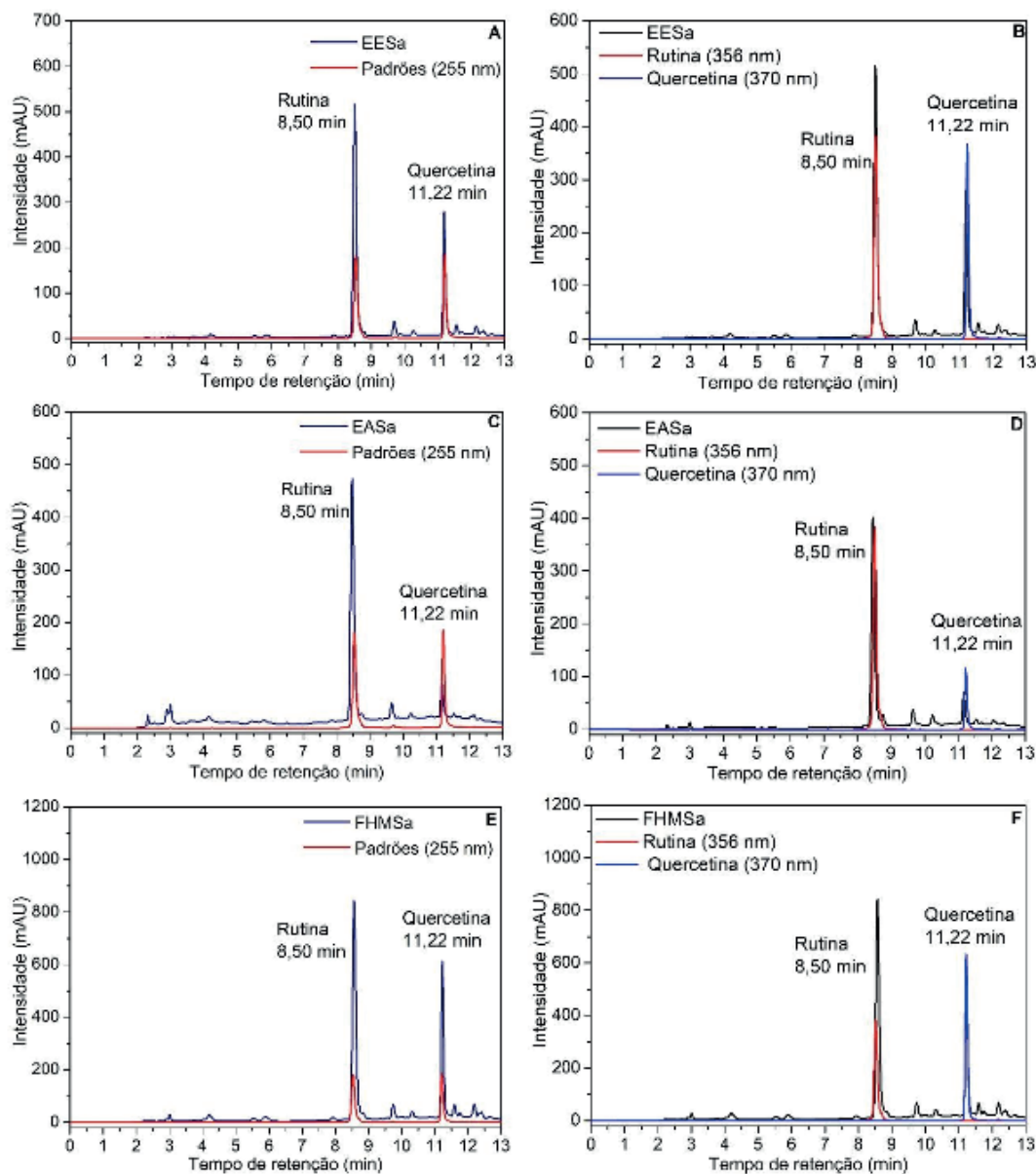


Figura 2. Sobreposição dos cromatogramas dos padrões rutina ($\lambda=255$ e 356 nm) e quercetina ($\lambda=255$ e 370 nm) com as amostras. A e B: Extrato etanólico das folhas de *S. acuruensis* (EESa). C e D: Extrato aquoso das folhas de *S. acuruensis* (EASa). E e F: fração hidrometanólica das folhas de *S. acuruensis* (FHMSa). Fase Móvel: MeOH-H₂O/AcOH (0,2%), gradiente: 0-4 min, 40-60% MeOH; 4-6 min, 60-80% MeOH; 6-8 min, 80% MeOH; 8-10 min, 80-100% MeOH; 10-12 min, 100%, MeOH; 12-13 min, 100-40% MeOH; vazão da fase móvel 1,0 mL min⁻¹, coluna C18.

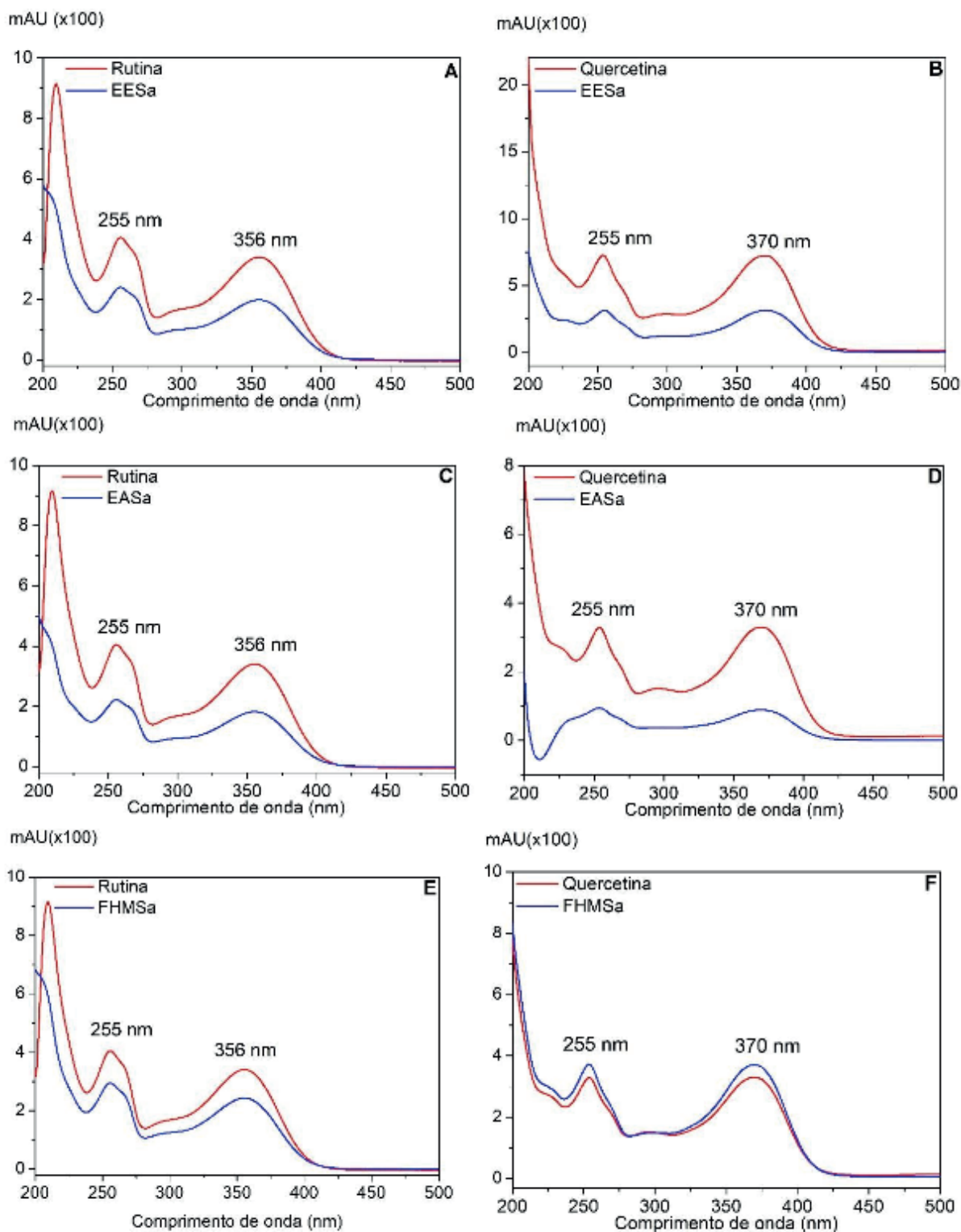


Figura 3. Sobreposição dos espectros de absorção molecular no UV-Vis dos padrões rutina e quercetina com as amostras. A e B: Extrato etanólico das folhas de *S. acuruensis* (EESa). C e D: Extrato aquoso das folhas de *S. acuruensis* (EASa). E e F: Fração hidrometanólica das folhas de *S. acuruensis*.

Os índices de similaridade dos picos correspondentes aos padrões foram calculados pelo *software LCSolution* (Tabela 1) e indicaram que os picos com tempos de retenção de 8,50 min e 11,22 min presentes nas três amostras podem ser atribuídos a rutina e quercetina, respectivamente.

Extrato/ fração	Índice de similaridade (%)	
	Rutina ($t_R=8,50$ min)	Quercetina ($t_R=11,22$ min)
EESa	99,98	99,98
EASa	99,67	94,01
FHMSa	99,82	98,32

Tabela 1. Similaridade dos picos presentes nos extratos etanólico (EESa) e aquoso (EASa) e fração hidrometanólica (FHMSa) das folhas de *S. acuruensis*

As curvas analíticas apresentaram boa linearidade dentro da faixa de trabalho de 28,19 a 200 $\mu\text{g mL}^{-1}$ para rutina e de 16,41 a 110 $\mu\text{g mL}^{-1}$ para quercetina, com coeficiente de correlação de 0,999 para todas as curvas (Tabela 2). O teste de análise de variância (ANOVA) foi utilizado para verificar o ajuste do modelo linear. Foram comparados valores de F obtidos ou calculados (F_o) para a linearidade de cada curva analítica com o $F_{\text{crítico}}$ ou $F_{\text{significação}}$, assim o método é considerado linear quando F_o é menor que $F_{\text{significação}}$ (COSTA et al., 2012; POLONINI et al., 2011). Para todas as curvas se observa que o valor de F calculado é maior que o F de significação, confirmando assim com 95% de confiança que os modelos das curvas são lineares e que a inclinação de cada reta não é nula.

As curvas analíticas obtidas em diferentes comprimentos de onda mostraram pequenas diferenças nos valores dos limites de detecção e quantificação (Tabela 2). Para a rutina os menores valores foram obtidos a 255 nm, enquanto que para quercetina foram a 370 nm.

Padrão	λ	Curva analítica	Coefficiente de correlação	Limite de detecção	Limite de quantificação
Rutina	255	$y=28012,5x-233144$	0,999	9,30	28,19
	356	$y=34374,2x-253543$	0,999	9,57	28,99
Quercetina	255	$y=64373,2x-102579$	0,999	5,86	17,76
	370	$y=65910,6x-63172,1$	0,999	5,41	16,41

Tabela 2. Equações de regressão das curvas analíticas, coeficientes de correlação, limites e detecção e quantificação para rutina e quercetina.

Na precisão intradia para a rutina os percentuais de desvio padrão relativo das áreas dos picos ficaram entre 0,21 e 2,95%, enquanto que na precisão interdias ficaram entre 2,07 e 3,88. Para a quercetina os intervalos foram de 1,70-3,55% e 1,50-3,20% para precisão intradia e interdias, respectivamente (Tabela 3). Todos os valores obtidos estão dentro do limite máximo aceito de 5,0%, conforme recomendação da RE 899, de 29/05/2003 (ANVISA, 2003).

Padrão	Concentração ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	Precisão (%DPR)			
		Intradia		Interdias	
		255 nm	356 nm	255 nm	356 nm
Rutina	30	1,95	1,83	2,17	2,11
	100	2,90	2,95	3,78	3,88
	200	0,22	0,21	2,08	2,07
Quercetina		255 nm	370 nm	255 nm	370 nm
	10	3,55	3,51	1,59	1,50
	70	1,70	1,73	3,20	3,18
	110	2,75	2,68	1,66	1,64

Tabela 3. Resultados dos ensaios de precisão intradia e interdias para a rutina e quercetina.

%DPR: Percentual de desvio padrão relativo.

Os percentuais de recuperação (Tabela 4) de rutina foram de 93,28-101,15% (255 nm) e 98,73-107,2-% (356 nm), enquanto para a quercetina ficaram nos intervalos de 98,47-107,8% (255 nm) e 99,33-108,85% (356 nm). Na recuperação não é necessário que os valores sejam de 100% e, sim, que a recuperação seja consistente, precisa e reprodutiva (SHAH, 2007).

No ensaio de robustez o método mostrou-se pouco sensível as variações de fluxo, temperatura do forno e acidez da fase móvel. As mudanças não afetaram a resolução dos picos cromatográficos.

Padrão	ca	Recuperação (%)					
		Teste 1	Teste 2	Teste 3	Teste 1	Teste 2	Teste 3
		255 nm			356 nm		
Rutina	40	95,18	93,73	94,21	107,20	105,67	106,18
	100	94,91	92,38	92,57	101,64	99,13	99,65
	140	93,28	101,15	95,13	98,73	106,79	100,29
Quercetina		255 nm			370 nm		
	10	105,70	105,53	107,08	107,46	107,28	108,85
	30	98,62	98,47	98,99	99,66	99,33	100,47
	40	101,21	102,47	102,93	101,93	103,20	103,70

Tabela 4. Resultados do ensaio de recuperação de rutina e quercetina na fração hidrometanólica das folhas de *S. acuruensis*.

ca: concentração adicionada ($\mu\text{g mL}^{-1}$)

A fração hidrometanólica apresentou os maiores teores de rutina e quercetina (Tabela 5). Não houve diferenças significativas entre os teores de rutina nos extratos etanólico e aquoso e de quercetina no extrato etanólico e fração hidrometanólica

obtidos a 255 e a 356 nm. No entanto, para fração hidrometanólica o teor de rutina a 356 nm foi ligeiramente superior aos valores obtidos a 255 nm. Não foi possível a quantificação de quercetina no extrato aquoso, pois os valores obtidos ficaram abaixo do limite de quantificação.

Os resultados obtidos indicam que a quantificação de rutina e quercetina pode ser realizada em ambos comprimentos de onda, em concordância com o relatado na literatura (JIANG et al., 2015; YI et al., 2012). Rutina e quercetina foram quantificados em outras espécies de *Senna* (KAISOON et al., 2011; LI et al., 2012; SERRANO et al., 2010), no entanto, este é o primeiro relato da quantificação destes compostos em *S. acuruensis*. O conteúdo de rutina e quercetina nos extratos e fração das folhas de *S. acuruensis* foram superiores aos relatados para outras espécies de *Senna*. (CHANDRA et al., 2015; KAISOON et al., 2011).

Amostra	Rutina				Quercetina			
	255 nm		356 nm		255 nm		370 nm	
	mg g ⁻¹	%	mg g ⁻¹	%	mg g ⁻¹	%	mg g ⁻¹	%
EESa	53,89±0,17	5,24	55,18±1,05	5,60	11,49±0,51	1,15	11,56±0,03	1,15
EASa	52,4±0,45	5,40	54,52±0,47	5,40	nq*	-	nq*	-
FHMSa	89,49±0,42	8,92	92,07±0,50	9,21	24,34±0,36	2,43	24,88±0,43	2,48

Tabela 5. Teores de rutina e quercetina nos extratos e fração das folhas de *S. acuruensis*

EESa: extrato etanólico; EASa: extrato aquoso; FHMSa: fração hidrometanólica. *nq: não quantificável, pois os valores ficaram abaixo do limite de quantificação.

4 | CONCLUSÃO

O método para quantificação de rutina e quercetina apresentou boa linearidade, seletividade e sensibilidade, dentro das faixas de concentração avaliadas, com resultados satisfatórios de precisão e exatidão. Todos os resultados estão de acordo com a regulamentação RE nº 899/2003 da ANVISA, mostrando que o método desenvolvido pode ser usado convenientemente para quantificação de rutina e quercetina em extratos e frações das folhas de *S. acuruensis*. O método proposto apresentou como vantagens uma extração eficiente, curto tempo de análise e a possibilidade de quantificação em dois comprimentos de onda para ambos os padrões, 255 e 356 nm para rutina e 255 e 370 nm para quercetina, demonstrando que quantificação pode ser realizada em qualquer um destes comprimentos de onda.

5 | AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a CAPES e CNPq pelo apoio financeiro e pelas bolsas

de L. R. Santos, L. F. F. Silva e M. H. Chaves (302470/2018-2) e ao INCTBioNat (465637/2014-0).

REFERÊNCIAS

Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA); **Guia para validação de métodos analíticos e bioanalíticos**. Resolução RE nº 899 de 29/05/2003.

AKTHAR, M. S.; BIRHANU, G.; DEMISSE, S. Antimicrobial activity of Piper nigrum L. and Cassia didymobotrya L. leaf extract on selected food borne pathogens. **Asian Pacific Journal of Tropical Disease**, v. 4, supl 2, p. S911-S919, 2014.

CARVALHO, A. A. **Documentação química e biológica dos extratos das espécies *Bauhinia pulchella* e *Senna acuruensis* (Fabaceae-Caesalpinioideae)**. Dissertação de mestrado. Universidade Federal do Piauí, Brasil, 2013.

CHANDRA, P. et al. Quantification of multianalyte by UPLC–QqQLIT–MS/MS and *in-vitro* antiproliferative screening in *Cassia* species. **Industrial Crops and Products**, v. 76, p. 1133-1141, 2015.

CHOI, J. et al. Anti-thrombotic effect of rutin isolated from *Dendropanax morbifera* Leveille. **Journal of Bioscience and Bioengineering**, v. 120, n. 2, p. 181-186, 2015.

COSTA, M. A. B. et al. Desenvolvimento e validação de método analítico para a determinação de sulfasalazina em suspensão oral: comparação do método espectrofotométrico e de cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE). **Química Nova**, v. 35, n. 4, p. 808-813, 2012.

DABAI, Y. U.; KAWO, A. H.; ALIYU, R. M. Phytochemical screening and antibacterial activity of the leaf and root extracts of *Senna italica*. **African Journal of Pharmacy and Pharmacology**, v. 6, n. 12, p. 914-918, 2012.

DHANYA, R. et al. Rutin and quercetin enhance glucose uptake in L6 myotubes under oxidative stress induced by tertiary butyl hydrogen peroxide. **Food Chemistry**, v. 158, p. 546-554, 2014.

DHIMAN, A.; NANDA, A.; AHMAD, S. A quest for staunch effects of flavonoids: Utopian protection against hepatic ailments. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 9, supl. 2, p. S1813-S1823, 2012.

EL-SAWI, S. A.; SLEEM, A. A. Flavonoids and hepatoprotective activity of leaves of *Senna surattensis* (Burm.f.) In CCl₄ induced hepatotoxicity in rats. **Australian Journal of Basic and Applied Sciences**, v. 4, n. 6, p. 1326-1334, 2010.

FARIAS, R. R. S.; CASTRO, A. A. J. F. Fitossociologia de trechos da vegetação do Complexo de Campo Maior, Campo Maior, PI, Brasil. **Acta Botanica Brasilica**, v. 18, n. 4, p. 949-963, 2004.

FRANCISCO, W. et al. Pyridine alkaloids from *Senna multijuga* as acetylcholinesterase inhibitors. **Journal of Natural Products**, v. 75, p. 408-413, 2012.

GARCÍA-RODRÍGUEZ, R. V. et al. Anti-inflammatory evaluation and antioxidant potential of *Senna crotalarioides* and *Penstemon roseus*. **Boletín Latinoamericano y del Caribe de Plantas Medicinales y Aromaticas**, v. 10, n.1, p. 23-29, 2011.

HIBEN, M. G. et al. Evaluation of *Senna singueana* leaf extract as an alternative or adjuvant therapy for malaria. **Journal of Traditional and Complementary Medicine**, v.6, n. 1, p. 112-117, 2016.

JIANG, H. et al. Determination of flavonol glycosides in green tea, oolong tea and black tea by UHPLC compared to HPLC. **Food Chemistry**, v. 183, p. 30-35, 2015.

KAISOON, O. et al. Phenolic compounds and antioxidant activities of edible flowers from Thailand. **Journal of Functional Foods**, v. 3, p. 88-99, 2011.

KICEL, A. et al. Application of HPCCC, UHPLC-PDA-ESI-MS³ and HPLC-PDA methods for rapid, one-step preparative separation and quantification of rutin in *Forsythia* flowers. **Industrial Crops and Products**, v. 76, p. 86-94, 2015.

LANDIM, L. P.; COSTA, J. G. M. *Dimorphandra gardneriana* Tulasne (Fava d'anta) - uma abordagem etnobotânica e riscos de extinção. **Revista da Biologia**, v. 9, n. 1, p. 6-11, 2012.

MAALIK, A. et al. Pharmacological applications of quercetin and its derivatives: a short review. **Tropical Journal of Pharmaceutical Research**, v. 13, n. 9, p.1561-1566, 2014.

MAHWASANE, S.T.; MIDDLETON, L.; BOADUO, N. An ethnobotanical survey of indigenous knowledge on medicinal plants used by the traditional healers of the Lwamondo area, Limpopo province, South Africa. **South African Journal of Botany**, v. 88, p. 69-75, 2013.

MEDEIROS, E. V. et al. Extrato Etanólico de *Senna alata* no controle de *Myrothecium roridum*, Agente causal do cancro-de-mirotécio. **Planta Daninha**, Viçosa-Mg, v. 29, n. 3.p. 577-583. 2011.

MONDAL, A. Phenolic constituents and traditional uses of *Cassia* (Fabaceae) plants: An update. **Signpost Open Access Journal of Organic and Biomolecular Chemistry**. v. 3, p. 93-141, 2014.

MULAUDZI, R. B.; NDHLALA, A. R.; STADEN, J. V. Ethnopharmacological evaluation of a traditional herbal remedy used to treat gonorrhoea in Limpopo province, South Africa. **South African Journal of Botany**, v. 97, p. 117-122, 2015.

PEREIRA, C. A. M. et al. A HPTLC Densitometric determination of flavonoids from *Passiflora alata*, *P. edulis*, *P. incarnata* and *P. caerulea* and comparison with HPLC method. **Phytochemical Analysis**, v. 15, p. 241-248, 2004.

PIVATTO, M. et al. Antimalarial activity of piperidine alkaloids from *Senna spectabilis* and semisynthetic derivatives. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 25, n. 10, p. 1900-1906, 2014.

POLONINI, H. et al. Desenvolvimento e validação de método analítico para determinação do teor de sinvastatina em cápsulas magistrais. **Química Nova**, v. 34, n. 3, p. 516-519, 2011.

POTAPOVICH, A. I.; KOSTYUK, V. A. Comparative study of antioxidant properties and cytoprotective activity of flavonoids. **Biochemistry**, v. 68, n. 5, p. 514-519, 2003.

RODRIGUES, R. S. et al. O gênero *Senna* (Leguminosae, Caesalpinioideae) no Rio Grande do Sul, Brasil. **Acta Botanica Brasilica**, v. 19, n. 1, p. 1-16, 2005.

SANTOS, R. N.; SILVA, M. G. V. BRAZ-FILHO, R. Constituintes químicos do caule de *Senna reticulata* Willd. (Leguminosae). **Química Nova**, v. 31, n. 8. p. 1979-1981, 2008.

SILVA, F. O. et al. Evaluation of central nervous system effects of iso-6-cassine isolated from *Senna spectabilis* var. *excelsa* (Schrad) in mice. **Fitoterapia**, v. 82. p. 255-259. 2011.

SHAH, V. P. The History of bioanalytical method validation and regulation: evolution of a guidance document on bioanalytical methods validation. **American Association of Pharmaceutical Scientists Journal**, v. 9, n. 1, E43-E47, 2007.

SRIPHONG, L. et al. Cytotoxic alkaloids from the flowers of *Senna spectabilis*. **Planta Medica**, v. 69. p. 1054-1056. 2003.

YI, Y. et al. Simultaneous quantification of major flavonoids in “Bawanghua”, the edible flower of *Hylocereus undatus* using pressurised liquid extraction and high performance liquid chromatography. **Food Chemistry**, v. 135, p. 528-533, 2012.

CLASSIFICAÇÃO TERMODINÂMICA DAS RADIOSSONDAGENS DE BELÉM DURANTE OS ANOS DE 2014 E 2015

Silvia Adriane Elesbão

Universidade Federal do Pará
Belém - Pará

Alfredo Quaresma da Silva Neto

Universidade Federal de Campina Grande
Campina Grande - Paraíba

Maria Aurora Santos da Mota

Universidade Federal do Pará
Belém - Pará

RESUMO: O seguinte trabalho foi realizado com dados observacionais obtidos de radiossondagens lançadas nos horários sinóticos das 00 e 12 UTC na cidade de Belém (PA). O objetivo foi fazer a classificação das sondagens de Belém durante os anos de 2014 e 2015, utilizando a proposta de Betts (1974), baseados na chuva local e nos perfis termodinâmico das temperaturas potenciais equivalente, equivalente saturada e também fazer análise das sondagens utilizando a proposta de Asplinde (1976) analisando o perfil vertical da temperatura potencial equivalente. Os parâmetros termodinâmicos (Θ , Θ_e , Θ_{es}) os regimes convectivos foram analisados segundo as propostas de Betts (1974) e Aspliden (1976) e a avaliação das condições de instabilidade da atmosfera foram determinadas pelo uso da Energia Potencial Disponível para

Convecção (CAPE). Através das classificações dos regimes convectivos, verificou-se que a atmosfera local apresentava variações de acordo com a atividade convectiva, devido a mudança de estação chuvosa para menos chuvosa na região. Na maioria dos dias, a CAPE apresentou valores elevados, logo, significando que a sua interação com fatores dinâmicos pode ter provocado fortes chuvas durante esse período, mas também em alguns dias, não foi suficiente para produzir convecção úmida. A água precipitável apresenta valores elevados, comprovando que havia grande disponibilidade de vapor d'água para ocorrência de precipitação, que aconteceu em alguns dias do estudo, quando houve essa interação entre mecanismos dinâmicos e termodinâmicos na atmosfera. Logo, a precipitação local pode não ter sido causada apenas por efeitos termodinâmicos locais, mas também pode ter havido contribuição de fatores dinâmicos de maior escala.

PALAVRA-CHAVE: Convecção, Precipitação, CAPE.

THERMODYNAMIC CLASSIFICATION OF
BELÉM RADIOSONDE OBSERVATION
DURING THE YEARS OF 2014 AND 2015

ABSTRACT: Using the obtained observational

of radiosonde data released in the synoptic hours of 00 and 12 UTC in Belém (PA) and daily rainfall observed in the weather station of Belém (PA), administered by the National Institute of Meteorology (INMET), from June 2014 to June 2015, was made the thermodynamic classification of radiosondes using the proposal of convective schemes Betts (1974) and Asplinde (1976), based on the amount of rain and the vertical profiles of saturation equivalent potential temperature (θ_{es}), which is measure of the temperature at a given pressure, and equivalent potential temperature (θ_e), which is a function of both the temperature and the humidity. It was also verified the atmosphere instability conditions (occurrence possibility or not of convection), considering the convective available potential energy theory (CAPE). By the classifications of the soundings in the convectives regimes, it was verified that the local atmosphere presented variations according to the convective activity of each period, characterizing the change of the rainy station for less rainy in the region. In the majority of days, CAPE presented elevated values, meaning that the interaction with dynamic factors could have provoked strong rainfalls during that period, but also in some days, CAPE was not enough to produce profound humid convection. The precipitable water presented elevated values, proving that had water vapor great availability for precipitation occurrence, which happened in some days of the study, when there was this interaction between dynamic and thermodynamic mechanisms in the atmosphere. Soon, the local precipitation is not just caused for local thermodynamic effects, but also it has contribution of dynamic factors of larger scale.

KEYWORDS: Convection, precipitation, CAPE.

1 | INTRODUÇÃO

O processo de convecção é um dos fenômenos atmosféricos mais influentes nas condições climáticas da Amazônia. Além disso, a convecção precipitante é essencial no ramo atmosférico do ciclo hidrológico, pois influencia a dinâmica tropical de grande escala e exerce um papel fundamental no balanço de energia da circulação geral do planeta (ADAMS et al, 2009). Na Amazônia, o alto teor de umidade presente na atmosfera apresenta variações bastante acentuadas entre região com forte atividade convectiva e outras com pouca ou nenhuma nebulosidade cumulus.

A estrutura termodinâmica da atmosfera apresenta geralmente um ciclo bem definido, o qual está associado à transferência de energia proveniente da radiação solar e a quantidade de água presente na atmosfera e além disso, ela pode ser determinada pelo tipo de convecção presente (BETTS, 1974; RIBEIRO E MOTA, 1994). Isso explica o motivo pelo qual a atmosfera fica mais fria em dias com chuva do que em dias sem chuva (BETTS, 1973).

Outra grande importância de se estudar a estrutura termodinâmica da atmosfera é o fato dela apresentar relação direta com o tipo de convecção úmida desenvolvida, pois o transporte de energia devido ao calor latente e ao calor sensível ocorre

verticalmente na atmosfera, aumentando a instabilidade e ajudando no processo de formação de convecção úmida profunda (BETTS, 1974; ASPLIDEN, 1976; RIBEIRO E MOTA, 1994).

De acordo com Williams e Rennó (1993), como na região tropical a convecção profunda se desenvolve em uma área muito pequena na forma de células, o método da parcela pode ser empregado para avaliar a instabilidade da atmosfera e a formação de nuvens. Esse método deu origem aos parâmetros termodinâmicos, como a Energia Potencial Convectiva Disponível (CAPE) e os índices de instabilidade.

A evolução do ambiente termodinâmico e sua relação com a convecção têm sido investigadas na Amazônia, e uma das mais importantes variáveis que moldam a estabilidade local do perfil termodinâmico é justamente a CAPE. Ela desempenha um papel importante no acionamento e na intensidade da convecção (TAVARES E MOTA, 2012).

As medidas nesta região atmosférica são de interesse à pesquisa devido à forte interação com a superfície (troca de energia), influenciando a formação e o desenvolvimento de fenômenos como linhas de instabilidade. Além disso, a quantidade de precipitação diária que ocorre na Amazônia certamente sofre influência local, de forma que o comportamento diurno das variáveis termodinâmicas se torna um indicador do controle do ambiente na forte atividade convectiva da região. Portanto, baseado nessas considerações, o trabalho visa saber como se comporta a estrutura termodinâmica da cidade de Belém, na região nordeste do estado do Pará, afim de avaliar as condições termodinâmicas locais e a sua importância para a região.

O objetivo principal desta pesquisa será fazer a classificação das sondagens de Belém durante os anos de 2014 e 2015, utilizando a proposta de Betts (1974), baseados na chuva local e nos perfis termodinâmico das temperaturas potenciais equivalente e equivalente saturada. Também será feita análise das sondagens utilizando a proposta de Asplinde (1976) analisando o perfil vertical da temperatura potencial equivalente.

2 | MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Material

Os dados observacionais utilizados nesta pesquisa foram obtidos de radiossondagens lançadas na cidade de Belém (PA) (Lat. 01° 27' 21" S e Long. 48° 30' 16" W). Os dados de precipitação diária foram observados na estação meteorológica de Belém (PA), administrada pelo Instituto Nacional de Meteorologia (INMET).

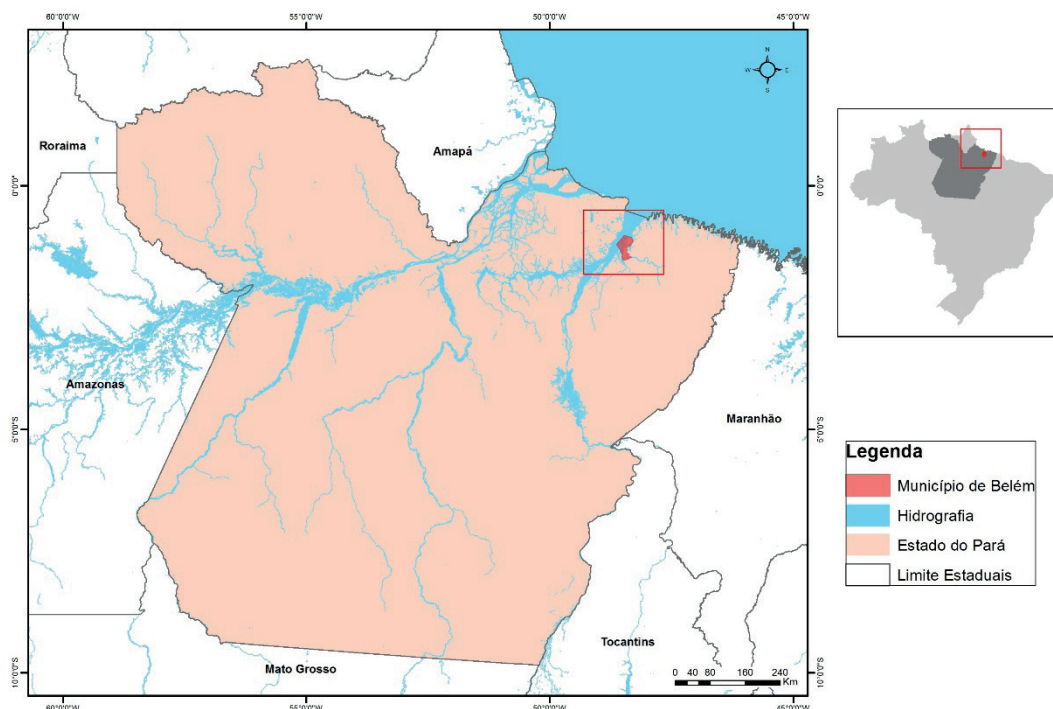


Figura 1 - Localização geográfica da cidade de Belém – PA

Fonte: (Do autor, 2016)

2.2 Métodos

A ideia básica foi descrever as séries temporais observadas na cidade de Belém (PA) durante o período do experimento, quando diariamente, eram lançadas radiossondas nos horários sinóticos das 0000 e 1200 UTC e para isso, utilizando-se as equações propostas por Betts (1974) e modificada por Bolton (1980), foram calculados os seguintes parâmetros termodinâmicos:

Temperatura potencial (Θ): Temperatura que uma parcela de ar teria se fosse expandida até o nível de 1000 mb, dada por:

$$\theta = T_K \left(\frac{1000}{P} \right)^{0,286}$$

onde,

T_K é a temperatura do ar (K).

P é a pressão atmosférica em hPa.

Temperatura potencial equivalente (Θ_e): É a temperatura que uma amostra de ar teria, se toda a sua umidade fosse condensada por um processo pseudo-adiabático e depois essa amostra fosse trazida ao nível original por um processo adiabático seco, ou seja, é a temperatura que uma parcela de ar teria se todo vapor d'água fosse condensado isobaricamente e adiabaticamente e depois esse vapor

condensado fosse retirado da parcela onde o calor latente liberado é usado para aquecer a parcela, dada por:

$$\theta_e = \theta \cdot \exp \left[\left(\frac{3,376}{T_L} - 0,00254 \right) \cdot r (1 + 0,81 \cdot 10^{-3} \cdot r) \right]$$

onde,

T_L é a temperatura no nível de condensação por levantamento (K).

r é a razão de mistura (g/kg).

Temperatura potencial equivalente saturada (Θ_{es}): É a temperatura potencial alcançada por uma parcela de ar saturada se todo o vapor d'água disponível fosse condensado ou removido do sistema, dada por:

$$\theta_{es} = \theta \cdot \exp \left(2,64 \cdot \frac{r_s}{T_K} \right)$$

onde,

T_K é a temperatura do ar (K).

r_s é a razão de mistura saturada (g/kg).

A estabilidade da atmosfera foi verificada a partir da análise dos perfis de Θ , Θ_e e Θ_{es} . Com a construção de uma curva de Θ_e constante, que vai da superfície até o final da sondagem, é determinada a área positiva do diagrama termodinâmico. Quando esta curva intercepta pela primeira vez a curva de Θ_{es} , determina-se neste ponto o NCE (Nível de Convecção Espontânea), considerado a base de uma nuvem. No segundo cruzamento, é determinado o NE (Nível de Equilíbrio da parcela), que será o topo da nuvem e a partir deste ponto, a temperatura da parcela de ar volta a ser menor que a do ambiente. Subtraindo os valores do Θ_e da superfície com o valor de Θ_{es} em cada nível da atmosfera, encontram-se as áreas negativas e positivas do diagrama termodinâmico.

Tanto a área positiva quanto a negativa, são consideradas proporcionais a uma quantidade de energia cinética para a parcela que se desloca vertical e adiabaticamente. A área positiva, localizada entre os perfis de Θ_e e Θ_{es} , é considerada a Energia Potencial Disponível para Convecção (CAPE). Nesta área, a pseudo-adiabática do deslocamento da parcela de ar está mais quente que o ambiente, logo, representando uma situação onde a atmosfera se encontra instável. A área entre a pseudo-adiabática e a sondagem é proporcional à quantidade de energia cinética que a parcela ganha do meio ambiente. Logo, a CAPE pode ser usada para avaliar as condições de instabilidade da atmosfera ou como critério de equilíbrio da convecção, e sua determinação foi feita usando a seguinte equação proposta por

Emanuel (1994):

$$CAPE = \int Rd (Tvp - Tva)dlnp \text{ NE NCE}$$

onde, NCE é o limite inferior da integral é; NE é o limite superior da integral; Tvp é a temperatura potencial equivalente da parcela; Tva é a temperatura potencial equivalente saturada do ambiente; p é a pressão (hPa); Rd é a constante do gás para ar seco (287, 04 Jkg-1K-1).

Para definição dos regimes convectivos segundo a proposta de Betts (1974), adaptada para Belém (PA) por Ribeiro e Mota (1994) e para Caxiuanã (PA) por Souza et al (2013), relacionou-se a diferença entre Θ_e e Θ_{es} (Tabela 1) com a precipitação ocorrida durante aquele período. A diferença entre estes parâmetros (Θ_e e Θ_{es}) é uma medida que pode representar a presença de umidade na atmosfera. Logo, quanto maior a distância entre os perfis (verificada entre os níveis de 600 e 500 hPa), mais seca encontra-se a atmosfera. As sondagens foram separadas em intervalos pré-definidos e associadas a quantidade de precipitação acumulada ocorrida para cada horário da sondagem. Desta forma, foram determinados os intervalos dos índices de precipitação para cada regime convectivo.

Regime Convectivo	Diferença entre Θ_e e Θ_{es}
I – Seco	≥ 14 K
II - Convecção Diurna	< 14 K – 11 K
III - Convecção Desenvolvida	< 11 K – 6 K
IV – Distúrbio	< 6 K

Tabela 1 – Diferença entre Θ_e e Θ_{es} para classificação dos Regimes Convectivos de acordo com a proposta de Betts (1994).

Fonte: Do autor.

Para classificação de acordo com a proposta de Aspliden (1976), as sondagens foram separadas em modos de convecção também pré-definidos, apresentados na Tabela 2, levando em consideração as características do perfil de Θ_e na sondagem, não relacionando com a ocorrência de precipitação local. Ou seja, quanto mais quente o perfil de Θ_e , maior vai ser a possibilidade de ocorrência de convecção úmida profunda.

Modos Convectivos	Características
Modo I – Convecção Extremamente Desfavorecida	Ausência de nuvens cumulus ou apenas cumulus humilis; Mínimo de Θ_e acentuado entre 800 e 700 hPa.
Modo II – Convecção Moderadamente Desfavorecida	Presença de nuvens cumulus humilis e nenhuma chuva; Mínimo de Θ_e acentuado entre 750 e 650 hPa.
Modo III – Convecção Levemente Desfavorecida	Presença de nuvens cumulus humilis e precipitação média menor que 0,1 mm; Mínimo de Θ_e acentuado entre 700 e 600 hPa.
Modo IV – Convecção Levemente Desenvolvida	Presença de nuvens cumulus, medíocre ou congestus, além de cumulonimbus calvus, com precipitação média menor que 1 mm; Mínimo de Θ_e acentuado entre 700 e 500 hPa.
Modo V – Convecção Moderadamente Desenvolvida	Presença de nuvens cumulus congestus e cumulonimbus capillatus com ocorrência de chuvas moderadas; Nenhum valor de Θ_e abaixo de 330 K.
Modo V – Convecção Moderadamente Desenvolvida	Presença de nuvens cumulus congestus e cumulonimbus capillatus com ocorrência de chuvas moderadas; Nenhum valor de Θ_e abaixo de 330 K
Modo VI – Convecção Severamente Desenvolvida	Presença de nuvens cumulonimbus e ocorrência de chuvas de forte intensidade; Todos os valores de Θ_e maiores ou iguais a 335 K.

Tabela 2 – Característica do perfil de Θ_e para classificação dos Modos Convectivos de acordo com a proposta de Aspliden (1976).

Fonte: Do autor.

Foram confeccionados gráficos que puderam mostrar as variações entre os parâmetros termodinâmicos em cada sondagem durante o experimento na cidade de Belém (PA). Além disso, a confecção desses gráficos também serviu para que fosse feita uma verificação dos dados e a partir desses gráficos foram feitas as classificações de acordo com as propostas de Betts e Aspliden.

3 | RESULTADOS

Na primeira parte do trabalho, foi feita uma análise dos dados obtidos pelas radiossondas, afim de verificar a existência de possíveis erros nas informações. Esses erros não poderiam ser visualizados em gráficos de temperatura ou umidade relativa, uma vez que estas seguem sua tendência de diminuir, conforme aumenta a altura. Portanto, para identificação desses erros, plotam-se gráficos de temperaturas potenciais (Θ , Θ_e e Θ_{es}), por estas serem temperaturas conservativas. A temperatura potencial (Θ), por representar a atmosfera sem a presença de umidade; a temperatura potencial equivalente (Θ_e), por representar a quantidade presente de umidade na atmosfera; e a temperatura potencial equivalente saturada (Θ_{es}), por representar a

quantidade de umidade que esta mesma atmosfera poderia conter. Essa consistência realizada nos dados também é feita para melhor visualizar o perfil vertical das temperaturas, uma vez que a radiossonda disponibiliza e envia informações que variam de 0,5 até 1 hPa. Exemplos de gráficos gerados originalmente, antes da sua verificação e consistência, são mostrados na Figura 2.

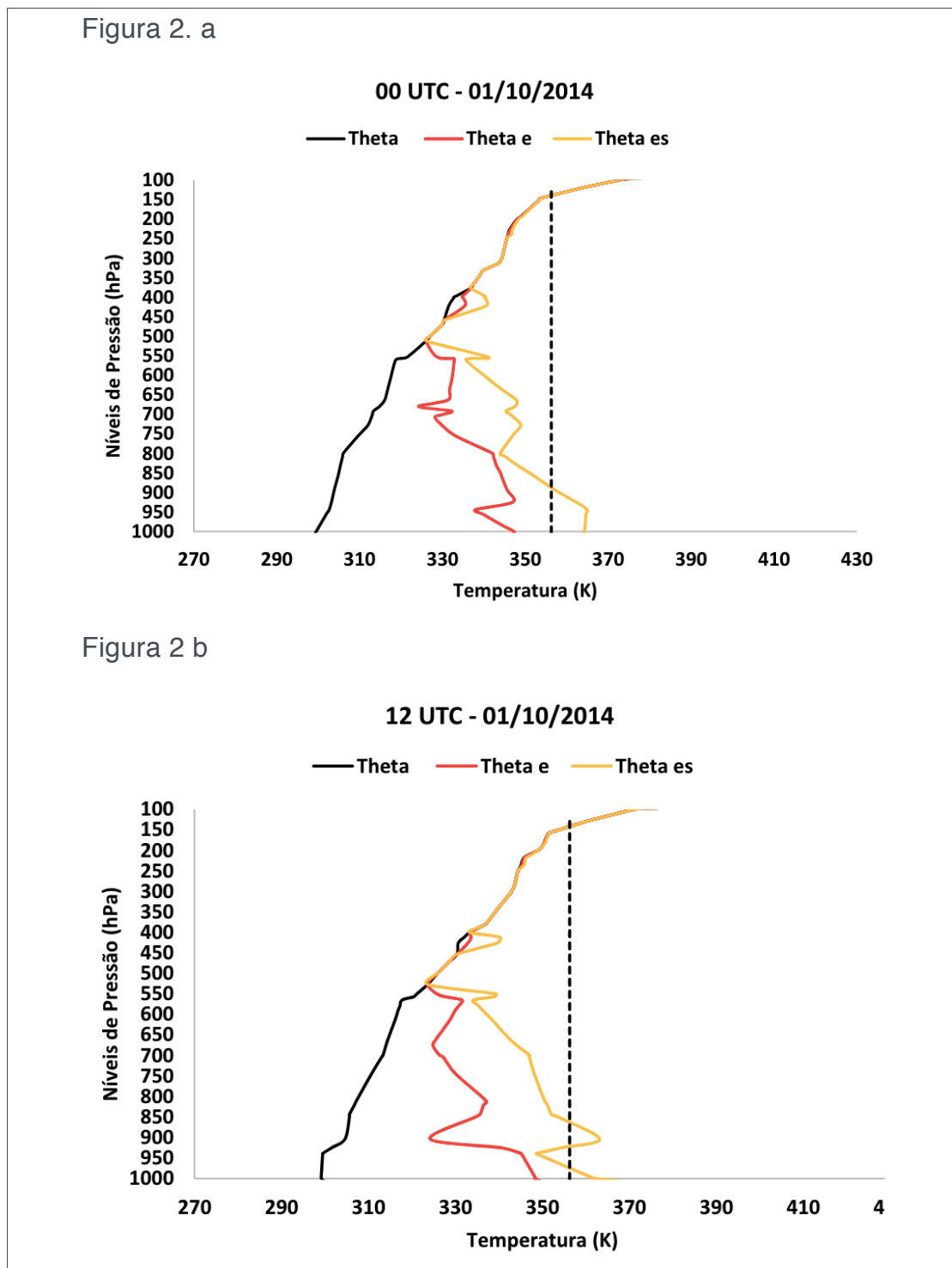


Figura 2 – Perfis verticais das Temperaturas Potencial (Θ), Potencial Equivalente (Θ_e) e Potencial Equivalente Saturada (Θ_{es}) do dia 01/10/2014, com dados ainda não corrigidos nos horários de 00 UTC e 12 UTC, respectivamente. (Fonte: Do Autor, 2016).

A classificação termodinâmica das sondagens para a cidade de Belém (PA), durante o período de Junho de 2014 á Junho de 2015, é mostrada na Tabela 3. Na análise da série de 558 sondagens foi observado que 26% delas estão classificadas no Regime Convectivo I (Seco), 23% no Regime Convectivo III (Convecção Desenvolvida) e 32% no Regime Convectivo IV (Distúrbio). O menor número de sondagens (18%) está classificado no Regime Convectivo II (Convecção Diurna). Considerando o mês em que o estudo foi realizado, ocorre na região amazônica a transição de período chuvoso para período menos chuvoso, havendo uma boa distribuição de sondagens entre os regimes convectivos. Diferente do resultado encontrado por Souza (2013), também para o leste da Amazônia, nos meses de outubro e novembro (período menos chuvoso da região), que apresentou 78% das sondagens no Regime Convectivo I e 4% sondagem classificada no Regime Convectivo IV.

Regime Convectivo	Diferença entre Θ_e e Θ_{es}	Intervalos de Precipitação (mm)	Nº de Dias	Nº de Sondagens
I – Seco	$\geq 14 K$	$< 1,0$	86	149
II - Convecção Diurna	$< 14 K - 11K$	$1,0 - 4,0$	52	104
III – Convecção Desenvolvida	$< 11K - 6K$	$4,0 - 7,0$	67	129
IV – Distúrbio	$< 6K$	$> 7,0$	92	176

Tabela 3 – Classificação das sondagens e dias, de acordo com os regimes convectivos da classificação de Betts (1974) para a cidade de Belém (PA), durante o período de Junho 2014 a Junho 2015.

Fonte: Do autor.

Nos regimes convectivos III (Convecção Desenvolvida) e IV (Convecção Diurna), as curvas de Θ_e e Θ_{es} estiveram mais próximas, ou seja, estes regimes apresentaram maior instabilidade. O regime convectivo III, apresentou NCL em torno de aproximadamente de 800 hPa e NE em 200 hPa, sendo a maior área positiva dentre os regimes, enquanto que no regime convectivo IV, a maior proximidade entre as curvas e o NCL em torno de 800 hPa e o NE em 300 hPa, pode sugerir sugerindo a formação de nebulosidade convectiva e conseqüentemente, a ocorrência de chuvas sobre a região. Os perfis de Θ_e e Θ_{es} do regime convectivo IV apresentaram, de forma bem destacada, uma forte inversão térmica, que vai desde o nível da superfície até 950 hPa, com variações de temperatura de até 4,7 °C. Esse tipo de inversão, que ocorre na camada mais baixa da atmosfera, é chamada Inversão de Radiação. Ocorre sempre pela manhã (nas sondagens, as inversões de temperatura geralmente ocorriam entre 03:00 e 09:00), pelo contato direto dessa camada mais baixa da atmosfera com a superfície da terra que está se resfriando por radiação de onda longa, enquanto as camadas acima ficam com temperaturas maiores e como

consequência, causando a reversão do gradiente normal de temperatura. Durante o período menos chuvoso da região amazônica, Souza (2013) mostrou que todos os Regimes Convectivos tiveram diferenças entre os perfis de Θ_e e Θ_s maiores, em comparação ao encontrado neste trabalho, concluindo que a atmosfera da região se apresentou mais seca, devido à diminuição das chuvas, que ocorre neste período.

A classificação das sondagens de acordo com o a classificação de Aspliden (1976), em modos convectivos, para a cidade de Belém (PA), durante o período de estudo, é mostrada na Tabela 4. Ficou constatado que o modo I apresentou 27% do total de 558 sondagens e o modo VI apresentou 22%. Os modos II e III reuniram a menor quantidade de sondagens com apenas 10% do total, e os modos IV e V, tiveram 14% e 15%, respectivamente de sondagens dentro de suas classificações.

MODO	Nº de Sondagens
I - Convecção Extremamente Desenvolvida	153
II - Convecção Moderadamente Desfavorecida	58
III – Convecção Levemente Desfavorecida	54
IV – Convecção Levemente Desenvolvida	81
V – Convecção Moderadamente Desenvolvida	88
VI – Convecção Severamente Desenvolvida	124

Tabela 4 – Classificação das sondagens, de acordo com os modos convectivos da classificação de Aspliden (1976) para a cidade de Belém (PA), durante o período de Junho de 2014 a Junho 2015.

Fonte: Do autor.

As sondagens que na classificação de Aspliden (1976), estiveram no regime Convectivo Extremamente Desenvolvida, foram classificadas no modo I. Neste modo, o mínimo de Θ_e ocorre entre 800 e 700 hPa, significando que não há presença de nuvens cúmulos ou apenas cumulus humilis. Nos modos II e III encontram-se todas as sondagens pertencentes ao regime Convecção Diurna. As sondagens do modo II apresentam mínimo de Θ_e entre 750 e 650 hPa, e geralmente há formação de nuvens cumulus humilis, mas nenhuma ocorrência de chuva. No modo III, o mínimo de Θ_e das sondagens ocorre entre 700 e 600 hPa, e a presença de nuvens cumulus humilis pode causar uma quantidade bem pequena de precipitação. As sondagens pertencentes ao regime Condição Desenvolvida, aqui estão classificadas no modo IV, apresentando valor mínimo de Θ_e entre 700 e 500 hPa e indicando presença de nuvens cumulus (mediocre ou congestus) com ocorrência de chuvas leves. No modo V encontram-se sondagens classificadas no regime Condição Desenvolvida e no regime Distúrbio, onde não há valores de Θ_e inferiores a 330 K, com presença de nuvens cúmulos congestus e cumulonimbus e ocorrência de chuvas médias. Para as sondagens classificadas no regime convectivo Distúrbio, onde todo o perfil de Θ_e apresentou valores maiores que 335 K, aqui são caracterizadas no modo VI,

onde há possibilidade de ocorrência de convecção severa, com nebulosidade do tipo cumulonimbus, e chuvas pesadas na região.

A variação temporal da precipitação e da energia potencial disponível para convecção (CAPE) na cidade de Belém (PA), durante o período de observação. A região amazônica é propícia a sempre estar com energia disponível, devido sua localização próxima ao Equador, recebendo o ano todo uma grande quantidade de radiação solar, e além destes fatores, o tipo de superfície, a cobertura de nuvens, o tipo de cobertura vegetal e albedo colaboram para o saldo de radiação (CHARNEY, 1975). Dessa forma, os valores de CAPE são altos na maioria dos horários, e a tendência de acompanhar a variação da temperatura ao longo do dia, caracteriza um ciclo diurno de CAPE bem definido, com aumento durante o dia, devido ao aquecimento causado pela radiação solar, máximo às 15:00, e diminuição durante o período noturno, devido o resfriamento na atmosfera. Resultados semelhantes também foram encontrados durante o período seco para Rondônia, por Mota et al. (1994), na análise de dados da campanha Rondônia Boundary Layer Experiment (RBLE).

A CAPE diminui toda vez que ocorre precipitação, ou seja, nos horários após a precipitação ou no horário em que ocorre a precipitação, como por exemplo, nos dias 3, 6, 21 e 29 de Março de 2015, confirmando assim a hipótese de quase equilíbrio de Arakawa-Schubert (1974). Isto é, o sistema convectivo precipitante consome o CAPE produzido pela grande escala, ou seja, quando a grande escala instabiliza o ambiente produzindo correntes ascendentes, a convecção profunda durante a precipitação produz correntes descendentes que estabilizam o ambiente, o que implica em menor CAPE (Mota e Nobre, 2006). No dia 6, às 15:00, ocorreu o valor máximo de CAPE, e às 18:00, foi registrada a precipitação de 54,7 mm.

Em geral, a água precipitável apresentou uma disponibilidade sempre alta, o que nem todos os dias significou a ocorrência de grandes quantidades de precipitação, uma vez que a convecção profunda depende da interação de mecanismos termodinâmicos e dinâmicos na atmosfera, que favoreçam a formação de nebulosidade para que esta venha a precipitar.

Em geral, a água precipitável apresentou uma disponibilidade sempre alta, o que nem todos os dias significou a ocorrência de grandes quantidades de precipitação, uma vez que a convecção profunda depende da interação de mecanismos termodinâmicos e dinâmicos na atmosfera, que favoreçam a formação de nebulosidade para que esta venha a precipitar. Nesses casos, uma forte evidência vem a ser e que a meso e a grande escala tenham papel importante na formação de nuvens precipitantes.

4 | CONCLUSÃO

Através da análise dos resultados obtidos durante o período da pesquisa, realizado na cidade de Belém (PA), nos meses de junho de 2014 a Junho 2015, ficou

constatado que a precipitação na região ocorria geralmente, entre 15:00 e 21:00, o que é uma característica marcante da forte atividade convectiva que ocorre na região Amazônica, principalmente durante o período da tarde. Na classificação de Betts (1974), boa parte das sondagens esteve classificada nos regimes I (Seco) e IV (Distúrbio), enquanto que na classificação de Aspliden (1976), os modos I (Convecção Extremamente Desfavorecida) e VI (Convecção Severamente Desenvolvida), apresentaram o maior número de sondagens, indicando que a atmosfera local apresentou variações de acordo com a atividade convectiva presente naquele momento, e que essas variações ocorreram em decorrência da mudança de estação chuvosa para menos chuvosa na região. Foi observado que a característica do ciclo diurno da CAPE se mostrou bem definida, com valores máximos geralmente ocorrendo às 15:00 e valores mínimos ocorrendo quase sempre às 03:00. Os valores da CAPE diminuía, quase sempre após ou durante o horário da ocorrência de precipitação na região do experimento, indicando que o sistema convectivo precipitante consumia a CAPE, e utilizava essa energia durante a sua ocorrência, até sua fase de dissipação.

Os altos valores de água precipitável e razão de mistura, observados durante a realização do projeto, comprovaram que a atmosfera local esteve com grande disponibilidade de vapor d'água nos meses Janeiro a Abril de 2015, e com isso, a interação de mecanismos termodinâmicos e dinâmicos na atmosfera em alguns casos, fez com que houvesse a formação de nebulosidade convectiva e a ocorrência de precipitação na cidade de Belém (PA).

REFERÊNCIAS

- ADAMS, D. K.; SOUZA, E. P.; COSTA, A. R. Convecção úmida na Amazônia: Implicações para a modelagem numérica. **Revista Brasileira de Meteorologia**, v. 24, n. 2, p. 168-178, 2009.
- ASPLIDEN, C. I. A classification of the structure of the tropical atmosphere and related energy fluxes. **Journal of Applied Meteorology**, v. 15, p. 692-697, 1976.
- BETTS, A. K. Non-precipitation cumulus convection and its parameterization. **Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society**, v. 99, n. 419, p. 178-196, 1973.
- BETTS, A. K. Further comments on "a comparison of the equivalent potential temperature and the static energy". **Journal of Atmospheric Sciences**, v. 31, p. 1713-1715, 1974.
- BOLTON, D. **The computation of equivalent potential temperature. Monthly Weather Review**, v. 108, p. 1046-53, 1980.
- RIBEIRO, J. B. M.; MOTA, M. A. S. Classificação Termodinâmica para atmosfera de Belém-PA para o ano de 1987. **Anais do VIII Congresso Brasileiro de Meteorologia e II Congresso Latino-Americano e Ibérico de Meteorologia**, 1994, p. 272-275.
- TAVARES, J. P. N.; MOTA, M. A. S. Condições termodinâmicas de eventos de precipitação extrema em Belém-PA durante a estação chuvosa. **Revista Brasileira de Meteorologia**, v. 27, n. 2, p. 207-218, 2012.

WILLIAMS, E.; RENNÓ, N. O. An Analysis of the conditional instability of the Tropical atmosphere. **Monthly Weather Review**, v. 121, n.1, p. 21-36, 1993.

COMPOSIÇÃO E ATIVIDADE ANTIOXIDANTE DE ÓLEOS ESSENCIAIS DE *Psidium* (MYRTACEAE) DA AMAZÔNIA

Renan Campos e Silva

Universidade Federal do Pará, Faculdade de Química, PIBIC/UFPA, Belém - Pará

Joyce Kelly do Rosário da Silva

Universidade Federal do Pará, Programa de Pós-graduação em Biotecnologia, Belém - Pará

Rosa Helena Veras Mourão

Universidade Federal do Oeste do Pará, Laboratório de Bioprospecção e Biologia Experimental, Santarém - Pará

José Guilherme Soares Maia

Universidade Federal do Pará, Programa de Pós-graduação em Química, Belém - Pará

Universidade Federal do Maranhão, Programa de Pós-Graduação em Química, São Luís - Maranhão

Pablo Luis Baia Figueiredo

Universidade Federal do Pará, Programa de Pós-graduação em Química, Belém - Pará

Universidade do Estado do Pará, Departamento de Ciências Naturais, Belém - Pará

RESUMO: Óleos essenciais de espécies de *Psidium* foram obtidos por hidrodestilação, sendo que a composição dos óleos foi analisada por CG e CG-EM e a atividade antioxidante avaliada pelo método DPPH. As coletas de *P. acutangulum* (PA-01 e PA-02), *P. guineense* (PG-01 a PG-06) e *P. guajava* (PGU-01 a PGU-06) foram realizadas em diferentes localidades do estado do Pará. Nos óleos de PA-01, PA-

02, PG-06, PGU-01, PGU-02 e PGU-04 foi predominante a classe dos hidrocarbonetos sesquiterpênicos (30,66%-72,65%). Nos óleos de PG-01, PG-02, PG-03, PG-04, PG-05 e PGU-03 os hidrocarbonetos monoterpênicos (30,95%-77,83%) foram os principais. No óleo de PGU-05 houve predomínio dos hidrocarbonetos sesquiterpênicos (32,22%) e dos sesquiterpenos oxigenados (37,51%). A análise multivariada (PCA e HCA), baseada na composição dos óleos, agrupou os diferentes espécimes em 3 grupos. O grupo I foi caracterizado pela presença de β -cariofileno (14,69%-33,33%), formado pelos espécimes PA-01, PA-02 e PGU-4. O grupo II, foi caracterizado pelos teores de α -pineno (13,35%-33,98%), limoneno (26,49%-37,16%), α -copaeno (6,61%-10,61%), formado pelos espécimes PG-01 a PG-06, além do espécime PGU-02. O grupo III, formado por PGU-01, PGU-03 e PGU-05, foi caracterizado pela presença de limoneno (8,79%-28,83%), 1,8-cineol (5,03%-22,31%) e β -cariofileno (4,10%-15,19%). A capacidade antioxidante dos óleos foi avaliada, com exceção dos espécimes PA-01, PA-02 PGU-05, com quantidades insuficientes. O óleo com maior atividade antioxidante foi PG-01, com inibição de 46,12%. De *P. guajava*, o óleo PGU-02 foi o mais ativo, com inibição de 38,64%. A composição dos óleos estudados apresentou variabilidade química entre as espécies de

Psidium, influenciando sua capacidade antioxidante. Tais variações sugerem a existência de quimiotipos entre as espécies/espécimes de *Psidium*.

PALAVRAS-CHAVE: *Psidium* spp, Óleos essenciais, Mono- e sesquiterpenos, Atividade antioxidante DPPH

CHEMICAL COMPOSITION AND ANTIOXIDANT ACTIVITY OF *Psidium* (MYRTACEAE) ESSENTIAL OILS FROM THE AMAZON

ABSTRACT: Essential oils of *Psidium* species were obtained by hydrodistillation, the composition of the oils was analyzed by GC and GC-MS and the antioxidant activity evaluated by the DPPH method. The *P. acutangulum* (PA-01 and PA-02), *P. guineense* (PG-01 to PG-06) and *P. guajava* (PGU-01 to PGU-06) were collected from different locations at Pará state. In the PA-01, PA-02, PG-06, PGU-01, PGU-02 and PGU-04 oils, the presence of sesquiterpene hydrocarbons was predominant (30.66%-72.65%). In the oils of PG-01, PG-02, PG-03, PG-04, PG-05, and PGU-03 the monoterpene hydrocarbons (30.95%-77.83%) were the primary compounds. In the oil of PGU-05, there was a predominance of sesquiterpene hydrocarbons (32.22%) and oxygenated sesquiterpenes (37.51%). The multivariate analysis (PCA and HCA), based on the composition of the oils, grouped the different specimens into three groups. Group I was characterized by the presence of β -caryophyllene (14.69% -33.33%), formed by specimens PA-01, PA-02 and PGU-4. Group II was characterized by α -pinene (13.35%-33.98%), limonene (26.49%-37.16%), and α -copaene (6.61%-10.61%), formed by the specimens PG-01 to PG-06 and the specimen PGU-02. Group III, formed by PGU-01, PGU-03 and PGU-05, was characterized by the presence of limonene (8.79%-28.83%), 1,8-cineol (5.03%-22.31 %) and β -caryophyllene (4.10%-15.19%). The antioxidant capacity of the oils was evaluated, except for specimens PA-01, PA-02 PGU-05, with insufficient quantity. The oil with the highest antioxidant activity was PG-01, with inhibition of 46.12%. In *P. guajava*, PGU-02 oil was the most active, with inhibition of 38.64%. The composition of the studied oils presented chemical variability among the species of *Psidium*, influencing its antioxidant capacity. Such variations suggest the existence of chemotypes among the species/specimens of *Psidium*.

KEYWORDS: *Psidium* spp, Essential oils, Mono- and sesquiterpenes, DPPH antioxidant activity

1 | INTRODUÇÃO

Dentre as espécies vegetais nativas da região amazônica há um número considerável de Mirtáceas, as quais estão distribuídas nas regiões tropicais e subtropicais do planeta (SOUZA e LORENZI, 2008). A família Myrtaceae é formada por cerca de 132 gêneros e 5760 espécies arbóreas e arbustivas, sendo que no Brasil são encontrados 23 gêneros e 990 espécies (GOVAERTS et al., 2015, SOBRAL et al., 2015).

Um dos gêneros mais importantes desta família é o gênero *Psidium* que abrange aproximadamente 92 espécies. Algumas destas espécies apresentam potencial para exploração comercial na produção de frutos comestíveis e madeira, além de possuírem uso medicinal (GOVAERTS et al., 2013; BEZERRA et al., 2006; AMANCIO et al., 2015).

Psidium guineense Swartz, vulgarmente conhecido como araçá-comum, tem uso medicinal como anti-inflamatório, seus frutos são utilizados na fabricação de geleia e sorvetes, além de cosméticos (FRANZON et al., 2009; VIANA et al., 2011).

Psidium guajava, conhecido popularmente como goiabeira é uma planta muito apreciada por seus frutos comestíveis de elevado valor alimentício, que são usados também na fabricação de doces e sucos. Na medicina popular é usada no tratamento de diarreia e leucorreia, entre outros (FRANZON et al., 2009).

Psidium acutangulum D.C. é nativo da região Amazônica e conhecido popularmente como araçá-pera. Desperta grande interesse de pesquisadores devido à alta acidez dos frutos, as quais se mostram apropriadas para a fabricação de compotas, doces em calda, doces em massa, geleias, refrescos, sorvetes e sucos (MANICA, 2000).

Visando contribuir com o conhecimento científico e econômico das espécies vegetais nativas da região amazônica, este estudo avaliou a composição e a atividade antioxidante dos óleos essenciais de espécimes de *Psidium guineense*, *P. guajava* e *P. acutangulum*, que ocorrem na região amazônica circunscrita ao Estado do Pará.

2 | MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Coleta, identificação e preparo do material botânico

Os espécimes (Figura 1) foram coletados no estado do Pará. O material vegetal foi separado para a preparação de exsiccatas e extração do óleo essencial. A preparação de exsiccatas, registro, incorporação no herbário e identificação botânica foi realizada segundo técnica tradicional: prensagem; anotação de dados fenológicos, etnobotânicos e ambientais; tipo de vegetação; coordenadas geográficas (GPS) e; registro de fotografias. O registro e depósito das exsiccatas foi realizado nos Herbários da Embrapa-Amazônia Oriental (IAN), Santarém (HSTM) e Museu Paraense Emilio Goeldi (MG). Os dados de coleta e registro estão apresentados na Tabela 1.

Espécie	Registro	Nº Herbário	Coordenadas
Psidium acutangulum	PA-01	IAN-195394	0°72'85"S, 47°85'1"W
	PA-02	MG-227356	1°26'14"S, 48°26'30"W
Psidium guineense	PG-01	IAN-195396	0°72'65"S, 47°84'70"W
	PG-02	IAN-195397	0°43'40"S, 47°50'58"W
	PG-03	IAN-197141	0°72'67"S, 47°85'13"W
	PG-04	IAN-197142	0°72'57"S, 47°84'84"W
	PG-05	IAN-197143	0°72'57"S, 47°84'72"W
	PG-06	HSTM-3611	1°57'24"S, 54°07'07"W
Psidium guajava	PGU-01	IAN-195395	0°72'90"S, 47°85'10"W
	PGU-02	MG-235601	0°43'48"S, 47°51'17"W
	PGU-03	MG-235602	0°72'69"S, 47°84'21"W
	PGU-04	IAN-195393	0°72'66"S, 47°84'65"W
	PGU-05	MG-235602	0°72'72"S, 47°84'74"W

Tabela 1. Espécies aromáticas coletadas na Amazônia Paraense

Fonte: os autores

2.2 Processamento do material botânico e extração do óleo essencial

As partes áreas das plantas foram coletadas e transportadas em sacos plásticos com aeração. As folhas foram separadas dos galhos e transferidas para bandejas e secas por ventilação constante em estufa (35°C) durante 48 horas. Após a secagem, as folhas foram moídas em moinho de facas. Os óleos essenciais foram extraídos por hidrodestilação em aparelho de Clevenger modificado (3h) de acordo com a metodologia descrita por Maia e Andrade (2009).

O teor de umidade das folhas foi determinado por um medidor por Infravermelho (GEHAKA, modelo IV 2500). Após a extração, os óleos foram centrifugados durante 10 min a 3000 rpm, desidratados com Na₂SO₄ anidro e novamente centrifugados nas mesmas condições. Em seguida, foram armazenados em ampolas de vidro âmbar, na ausência de oxigênio e, conservados em ambiente refrigerado (5-10°C). O rendimento foi calculado com base no material livre de umidade (B.L.U).



Figura 1. Espécies aromáticas coletadas na Amazônia Paraense, A e B: *Psidium guineense* árvore e fruto; C e D: *P. guajava* árvore e fruto; E e :F *P. acutangulum* arvore e fruto

Fonte: os autores

2.3 Análise da composição química dos óleos

A composição dos óleos essenciais foi analisada por cromatografia em fase gasosa (CG) e cromatografia em fase gasosa acoplada a espectrometria de massas (CG-EM) com a injeção de 1 μL (solução 5 μL de óleo : 500 μL de hexano) em um sistema Shimadzu QP 2010 ultra (Auto injetor AOC-20i), equipado com coluna capilar de sílica Rtx-5MS (Restek, EUA) de 30 m de comprimento x 0,25 mm de diâmetro interno revestido com 5%-difênil/95%-dimetil-polisiloxano (0,25 μm de espessura do filme). A temperatura do forno do CG foi programada de 60°C a 240°C a 3°C/min seguida de uma isoterma de 10 minutos, as temperaturas do injetor (split 1:20), linha de transferência e câmara de ionização foram de 250, 250 e 200°C, respectivamente. Hélio foi usado como gás de arraste com fluxo de 1 $\mu\text{L}/\text{min}$. Os espectros de massas foram obtidos por impacto eletrônico a 70 eV com scans automáticos (varredura) na faixa massas de 35 a 400 daltons com 0,30 scans/s. A identificação dos componentes foi baseada no tempo e índice de retenção linear (série de n-alcanos C8-C40) e comparação e interpretação dos seus espectros de massas, com aqueles existentes nas bibliotecas Adams (2006) e FFNSC 2 (Mondello, 2011).

2.4 Avaliação da capacidade antioxidante

Para avaliação do potencial antioxidante foi utilizado o método de sequestro dos radicais livres DPPH. A mistura reacional foi composta de 5 μL de óleo, 45 μL de etanol, 50 μL de tween 20 (0,5%), 900 μL de Tris-HCl 100 mM pH 7,4 e 1000 μL de DPPH 0,5 mM em etanol (absorbância entre 625-650). O controle foi feito substituindo o óleo por etanol. O meio reacional foi deixado em repouso ao abrigo de

luz e a reação foi monitorada pela medida da absorvância a 517 nm em intervalos contínuos de 30 min por 2h (CHOI et al., 2000).

2.5 Análise Estatística

Os valores obtidos para a atividade antioxidante para cada amostra foram comparados por análise de variância (ANOVA) de um fator, seguida de teste de Tukey, com 95% de significância ($p < 0,05$), utilizando o software GraphPad Prism 5.0.

Os dados da composição dos óleos essenciais foram submetidos a Análise Hierárquica de Agrupamento (HCA) e Análise dos Componentes Principais (PCA), com auxílio do software Minitab 17 (free version). Os constituintes que apresentaram concentrações maiores ou iguais a 6% foram considerados como variáveis. Para tal, os dados foram pré-processados através do auto-escalamento, com base nos dados centrados na média, divididos pelo desvio padrão, de tal forma que todas as variáveis (compostos identificados) obtivessem o mesmo peso.

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Rendimento dos óleos essenciais

Os rendimentos dos óleos essenciais dos espécimes de *P. acutangulum* foram 0,48% e 0,36% para PA-01 e PA-02, respectivamente. Nas extrações de óleos essenciais dos espécimes de *P. guineense* os rendimentos variaram entre 0,18% e 0,91% (de PG-01 a PG-06). Em relação a *P. guava*, os rendimentos os variaram de 0,43% a 0,68% (de PGU-01 a PGU-06).

3.2 Composição Química

Foram identificados 254 compostos compreendendo de 87% a 98% do conteúdo total dos óleos. Os constituintes estão listados na Tabela 2 em ordem crescente de seus respectivos Índices de Retenção (IR), os quais foram calculados (IRC) e comparados com os valores da literatura (IRL). Em todos os óleos, predominaram as classes dos hidrocarbonetos monoterpênicos (1,10-77,83%), hidrocarbonetos sesquiterpênicos (5,60-72,65%), sesquiterpenos oxigenados (5,17-37,51%) e monoterpênicos oxigenados (0,24-27,61%). A Figura 2 mostra as estruturas químicas dos compostos em maior teor.

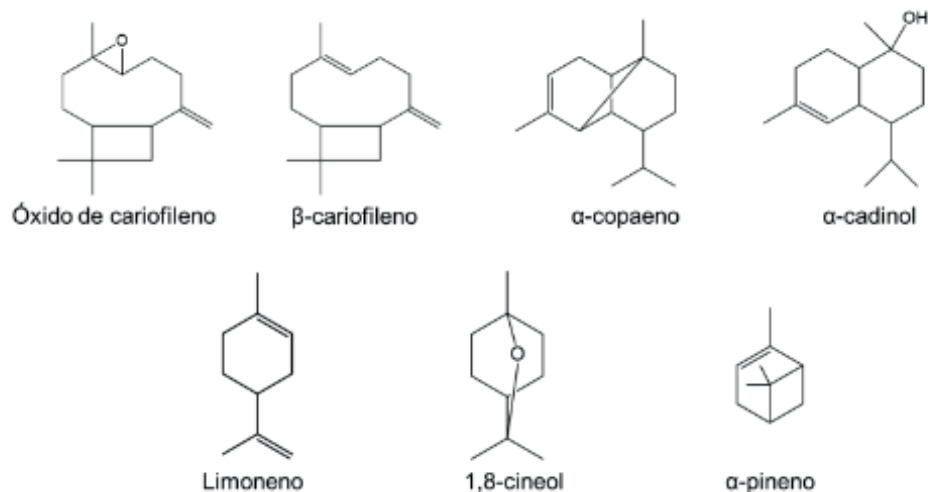


Figura 2. Estruturas químicas dos compostos identificados em maiores teores nos óleos essenciais

Fonte: Os autores, 2019

Os óleos essenciais dos espécimes de *P. acutangulum* apresentaram teores significativos dos sesquiterpenos como β-cariofileno (14,69%-33,33%), óxido de cariofileno (6,64%) α-cadinol (4,31%-5,24%), amorfa-4,7(11)-diene (10,96%) e β-elemeno (4,63%-4,92%). Em estudos feitos por Silva et al. (2003), foram identificados α-pineno (14,80%), 1,8-cineol (12,90%) e β-pineno (10,10%) como principais compostos no óleo essencial de *P. acutangulum*. Desse modo é possível destacar variabilidade química nesta espécie.

Os óleos essenciais de *P. guineense* mostraram-se ricos nos terpenos α-pineno (2,01%-33,98%), limoneno (3,69%-37,16%), α-copaeno (2,95%-10,62%), β-cariofileno (0,06%-9,25%), *epi*-β-bisabolol (10,91%) e β-bisaboleno (8,87%). Diferentes tipos químicos *P. guineense* são descritos na literatura de acordo com o local de coleta. O óleo essencial de um espécime apresentou como compostos majoritários β-bisaboleno (13,18%), α-pineno (12,85%) e β-sesquifelandreno (5,23%) (Tucker e Maciarelo,1995). Além disso, a análise do perfil químico de óleos essenciais de *P. guineense* coletados no estado do Pará indicou a presença de limoneno (0,3-47,4%), α-pineno (0,1-35,6%) e β-cariofileno (0,1-24,0%) como principais compostos nos óleos de doze espécimes de Araçá (Figueiredo et al., 2018).

Nos óleos extraídos de *P. guajava*, destacaram-se os compostos limoneno (0,32%-38,83%), β-cariofileno (4,10%-22,76%), 1,8-cineol (2,43%-22,31%), α-humuleno (1,19%-8,53%), β-bisaboleno (0,03%-9,18%), *E*-nerolidol (1,68%-13,17%), selin-11-en-4α-ol (0,44%-9,64%), *epi*-β-bisabolol (15,09%). Lima et al. (2009), caracterizaram o óleo essencial das folhas de *P. guajava* e identificaram óxido de cariofileno (13,8%), β-cariofileno (7,2%) e 1,8-cineol (7,0%), como compostos com maior teor.

Por outro lado, Pinho et al. (2014) obtiveram como compostos principais *epi*-

globulol (19,20%), 1,8-cineol (13,31%), óxido de *iso*-aromadendreno (11,13%), álcool de cariofileno (10,21%), β -cariofileno (9,51%). Com base na comparação dos resultados deste trabalho com os relatos encontrados na literatura, pode-se inferir a existência de variabilidade química intraespecífica para *P. guajava*.

IRC	IRL	Constituintes	PA 01	PA 02	PG 01	PG 02	PG 03	PG 04	PG 05	PG 06	PGU 01	PGU 02	PGU 03	PGU 04	PGU 05
933	932	α -pineno	0,48	2,83	30,23	22,49	17,66	13,35	33,98	2,01	0,24	0,05	0,71	0,72	
1028	1024	limoneno	0,16	0,16	3,69	30,25	30,36	26,49	37,16	4,30	11,27	0,32	28,83	1,88	8,79
1031	1032	1,8-cineol			0,31	0,07	0,14	0,06	0,08	0,08	5,04	2,43	11,12	22,31	
1191	1186	α -terpineol	0,24	0,09	1,11	0,92	1,27	0,42	1,04	0,15	1,54	0,50	1,55	4,39	0,70
1378	1374	α -copaeno	4,18	2,86	10,61	6,61	8,05	7,21	2,95	4,21	6,10	2,27	0,03	0,40	0,25
1394	1389	β -elemeno	4,92	4,63						0,09					0,03
1423	1417	β -cariofileno	14,69	33,33	9,25	2,11	0,06	0,11	0,83	1,44	15,19	7,89	4,10	22,76	8,85
1455	1452	α -humuleno	1,92	4,03		0,43	0,28	0,47	0,12	0,37	2,77	1,19	8,53	3,71	3,26
1482	1479	<i>ar</i> -curcumeno								4,96		3,61			
1482	1479	amorra-4,7(11)-dieno		10,96											
1488	1488	β -selineno	1,75		1,16	0,78	1,04	3,84	0,45	3,00	5,86		2,79	0,36	8,47
1497	1498	α -selineno	2,27		0,99		0,90	3,65	0,33	4,26	5,35		2,26	0,32	7,29
1510	1508	β -bisaboleno	1,12							8,87	0,16	9,18	0,03	0,58	0,39
1512	1514	β -curcumeno	0,05							2,03		5,35		0,03	
1565	1561	<i>E</i> -nerolidol	0,32	0,27	0,21	0,16	0,38	0,22		1,03	2,38	3,88	1,68	13,17	2,32
1586	1582	óxido de cariofileno	6,64	3,04	2,34	0,96			0,57	0,97	4,83	1,36	4,19	2,27	4,86
1611	1613	epóxido de humuleno	0,59	0,19	0,28	0,13	0,05	0,04	0,06		0,67		5,24	0,29	1,05
1631	1630	muurolo-4,10(14)-dien-1- β -ol	4,90		3,97	3,57	3,60	2,25	1,55		3,98				
1639	1638	cariofila-4(12),8(13)-dien-5 β -ol	1,23	0,81	0,86	0,57			0,30		1,72		3,25	1,20	5,22
1645	1640	<i>epi</i> - α -muurolo	4,45	2,76						1,20		0,47	0,28	0,67	
1649	1644	α -muurolo	3,56	0,90	0,97	0,95	1,15	1,11	0,43		1,09	1,70	0,48	2,49	4,93
1654	1652	α -cadinol	5,24	4,31	1,54	1,64	1,84								
1659	1658	selin-11-en-4 α -ol						4,21			9,56		4,54	0,44	9,64
1671	1670	<i>epi</i> - β -bisabolol								10,91		15,09			
1721	1722	2 <i>Z</i> ,6 <i>E</i> -farnesol			0,52	1,14	3,67	4,61	0,17	0,70	0,01	0,08			
		Hidrocarbonetos monoterpênicos	0,64	2,99	33,92	52,74	48,02	39,84	71,14	6,31	11,51	0,37	29,54	2,60	8,79
		Monoterpenos oxigenados	0,24	0,09	1,42	0,99	1,41	0,48	1,12	0,23	6,58	2,93	12,67	26,70	0,70
		Hidrocarbonetos sesquiterpênicos	30,90	55,81	22,01	9,93	10,33	15,28	4,68	29,23	35,43	29,49	17,74	28,16	28,54
		Sesquiterpenos oxigenados	26,93	12,28	10,69	9,12	10,69	12,44	3,08	14,81	24,24	22,58	19,66	20,53	28,02
		Total	58,71	71,17	68,04	72,78	70,45	68,04	80,02	50,58	77,76	55,37	79,61	77,99	66,05
		Rendimento em óleo (%)	0,48	0,36	0,66	0,47	0,61	0,91	0,44	0,18	0,66	0,43	0,57	0,68	0,62

TABELA 2. Composição (%) e rendimento (>4,5%) dos óleos essenciais analisados de *Psidium acutangulum* (PA); *Psidium guineense* (PG); *Psidium guajava* (PGU)

3.3 Análise Multivariada

A Análise Hierárquica de Agrupamento (HCA, Figura 3) e a Análise dos Componentes Principais (PCA, Figura 4) apresentaram a formação de três grupos com base na composição química dos espécimes de *Psidium*. O grupo I foi caracterizado por β -cariofileno (14,69%-33,33%), formado por todos os espécimes de *P. acutangulum* e o PGU-4. O grupo II, caracterizado por α -pineno (13,35%-

33,98%), limoneno (26,49%-37,16%) e α -copaeno (6,61%-10,61%), foi formado por todos os espécimes de *P. guineense* (PG-01 a PG-06) e o PGU-02. Limoneno (8,79%-28,83%), 1,8-cineol (5,03%-22,31%) e β -cariofileno (4,10%-15,19%) foram majoritários no grupo III, que engloba os espécimes por PGU-01, PGU-03 e PGU-05.

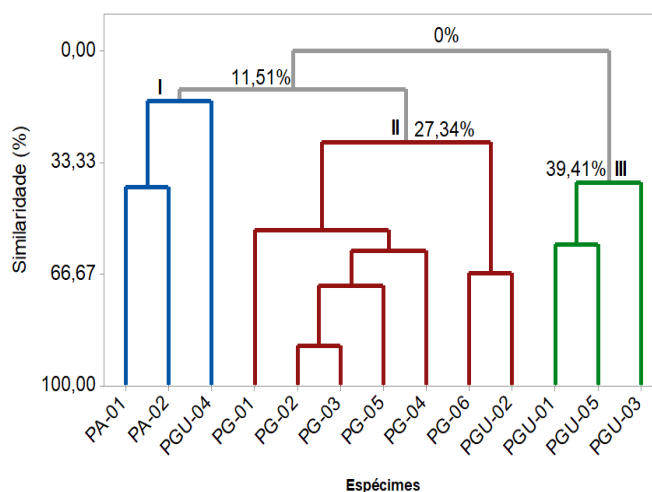


Figura 3. Análise Hierárquica de Agrupamento (HCA) dos óleos essenciais de *Psidium*.

Fonte: Os autores, 2019

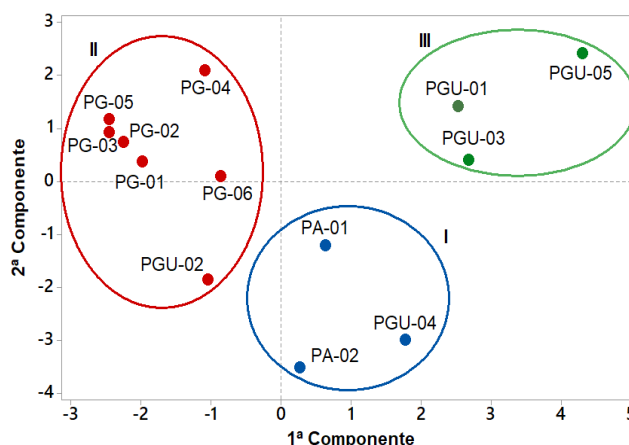


Figura 4. Análise dos Componentes Principais (PCA) dos óleos essenciais de *Psidium*.

Fonte: Os autores, 2019

3.4 Atividade Antioxidante

Os resultados da análise do potencial antioxidante dos óleos estão listados na Tabela 3.

Espécie	Inibição (%)	Equivalente Trolox (mg ET/mL)
PG-01	46,12 ± 1,51	233,64
PG-02	11,46 ± 1,97	58,05
PG-03	27,72 ± 2,28	140,40

PG-04	35,70 ± 5,26	180,85
PG-05	20,00 ± 3,28	101,32
PG-06	14,70 ± 0,31	74,49
PGU-01	15,56 ± 4,79	84,60
PGU-02	38,64 ± 7,03	195,73
PGU-03	34,52 ± 4,25	174,88

Tabela 3. Atividade antioxidante dos óleos essenciais de *Psidium*.

Fonte: Os autores, 2019

Os óleos essenciais das espécies de *Psidium* mostraram atividade antioxidante abaixo de 50%. A amostra mais ativa entre os espécimes de *P. guineense* foi PG-01 que teve inibição quatro vezes menor que a do padrão Trolox. Entre os espécimes de *P. guajava* a amostra mais ativa foi PGU-02 com inibição de 38,64%, cinco vezes menor que o padrão.

As inibições dos óleos essenciais dos espécimes de *P. guineense* tiveram variações significativas. A amostra PG-01 mostrou inibição de 46,12% dos radicais livres DPPH, diferentemente do espécime PG-02 que inibiu 11,46%. O óleo essencial de PG-03 inibiu 27,72%. Já o espécime PG-04 causou a inibição de 35,70% e o PG-05 inibiu 20% dos radicais livres. A inibição de PG-06 foi de 14,70%. do Nascimento et al. (2018) relataram significativa atividade antioxidante em uma amostra de óleo essencial de *P. guineense* rica em espatulenol. Além disso, os óleos essenciais de outras espécies de *Psidium* mostraram um bom potencial antioxidante, a exemplo do *P. cattleianum* que apresentou 61,59% de inibição de radicais livres DPPH, resultado superior ao obtido neste trabalho (CASTRO et al., 2015).

O Teste Tukey com nível de significância de 5% mostrou que as inibições dos óleos essenciais dos espécimes PG-01, PG-02, PG-03 e PG-04 não mostraram similaridade entre si. Já as inibições dos óleos de PG-02 e PG-06 mostraram-se semelhantes. Do mesmo modo, as inibições de PG-03 e PG-05 foram estatisticamente similares. Os espécimes PG-05 e PG-06 também mostraram inibições similares. Essas comparações estão ilustradas na Figura 5.

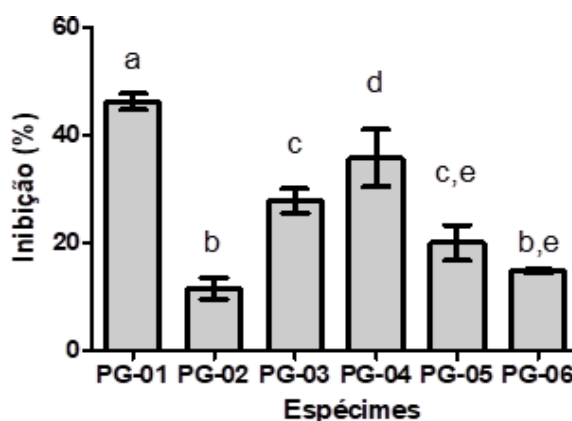


Figura 5. Inibição dos radicais DPPH dos óleos essenciais de *P. guineense*.

Fonte: Os autores, 2019

Os espécimes de *P. guajava*, mostraram inibições variadas entre as amostras. O espécime PGU-01 mostrou inibição de 15,56%, distinta de PGU-02 que inibiu 38,64% dos radicais. O óleo essencial de PGU-03 mostrou uma inibição de 34,52%. Com base nestes resultados, verifica-se que PGU-02 foi a amostra mais ativa desta espécie, sendo rica em epi- β -bisabolol (15,09%), β -bisaboleno (9,18%) e β -cariofileno (7,89%). O sesquiterpeno β -cariofileno tem baixa atividade antioxidante como relatado por Moraes et al. (2006), os demais compostos não têm atividade relatada na literatura, entretanto é provável que haja uma ação sinérgica entre estes compostos para produzir o efeito antioxidante observado neste óleo essencial. Além disso, Wang et al. (2017) estudaram a atividade antioxidante de espécies de *P. guajava*, provenientes de diferentes regiões da China e relataram uma inibição de 18% a 34% dos radicais DPPH, resultado este semelhante ao que está sendo apresentado neste trabalho.

A comparação entre as inibições dos óleos essenciais de *P. guajava* está ilustrada na Figura 6, e mostra que a inibição do óleo essencial do espécime PGU-01 não tem semelhança estatística com as dos demais espécimes, enquanto a inibição observada nos espécimes PGU-02 e PGU-03 é estatisticamente similar.

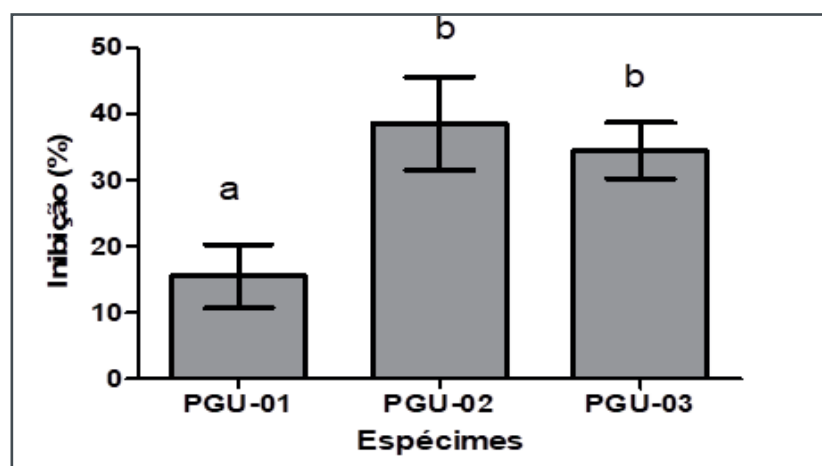


Figura 6. inibição dos radicais DPPH dos óleos essenciais de *P. guajava*.

Fonte: Os autores, 2019

4 | CONCLUSÃO

A composição dos óleos essenciais das espécies estudadas evidencia a existência de variabilidade interespecífica. O conhecimento desta variação aliada a atividade antioxidante pode ajudar na quimiotaxonomia e no aproveitamento econômico destas espécies.

REFERÊNCIAS

ADAMS, R. P. **Identification of essential oil components by gas chromatography/mass spectrometry**. 4. ed. Carol Stream: Allured Publishing Corporation, 2006. 804 p.

- AMANCIO, A. M. et al. **Estudo da ação antimicrobiana de extratos de plantas do gênero *Psidium***. Revista da Universidade do Vale do Rio Verde, v. 13, p.644-652, 2015.
- BEZERRA, J. E. F. et al. Araçá. In: VIEIRA, R. F. et al. **Frutas Nativas da Região Centro-oeste do Brasil**. Brasília: Embrapa Recursos Genéticos e Biotecnologia, 2006. p. 42-63
- CASTRO, M. R. et al. **Essential oil of *Psidium cattleianum* leaves: antioxidant and antifungal activity**. Pharmaceutical biology, v. 53, p. 242-250, 2014.
- CHOI, H.S. et al. **Radical-scavenging activities of citrus essential oils and their components: Detection using 1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl**. Journal of Agricultural and Food Chemistry, v.48, p.4156–4161, 2000.
- DO NASCIMENTO, K. F. et al. **Antioxidant, anti-inflammatory, antiproliferative and antimycobacterial activities of the essential oil of *Psidium guineense* Sw. and spathulenol**. Journal of Ethnopharmacology, v. 210, p. 351-358, 2017.
- FIGUEIREDO, P. L. B. et al. **Chemical variability in the essential oil of leaves of Araçá (*Psidium guineense* Sw.), with occurrence in the Amazon**. Chemistry Central Journal, v. 12, p. 1–11, 2018.
- GOVAERTS et al. **world checklist o myrtaceae. Kew: Royal Botanic Gardens, 2013**. Disponível em: < <http://apps.kew.org/wcsp/>>. Acesso em: 12 de dezembro de 2016.
- GOVAERTS, et al., 2015. **World Checklist of Myrtaceae. Facilitated by the Royal Botanic Gardens, Kew**. Disponível em <<http://www.kew.org/wcsp/>> Acesso em: 27 de setembro de 2016.
- LIMA, R. K. et al. **Essential oil chemical composition From leaves o guava (*Psidium guajava* L.) and its effects on the all armyworm *Spodoptera rugiperda* (J. E. Smith, 1797). (Lepidoptera: Noctuidae) behavior**. Ciência e Agrotecnologia. v. 33, p.1777-1781, 2009.
- MAIA, J. G. S. M.; ANDRADE, E. H. A. **Database of the Amazon aromatic plants and their essential oils. Quimica Nova**, v. 32, p. 595-622, 2009.
- MANICA, I. **Frutas Nativas, Silvestres e Exóticas**. Porto Alegre: Cinco Continentes, 2000. 327 p.
- PINHO, A. I. et al. **Fumigant Activity of the *Psidium guajava* Var. *Pomiera* (Myrtaceae) Essential Oil in *Drosophila melanogaster* by Means of Oxidative Stress**. Hindawi Publishing Corporation. v. 2, p.1-8, 2014.
- SILVA, J. D. et al. **Essential oils of the leaves and stems of four *Psidium* spp.** Flavour And fragrance Journal, v. 18, p.240-243, 2003.
- SOBRAL, M. et al. Myrtaceae. In: **Lista de Espécies da Flora do Brasil. Jardim Botânico do Rio de Janeiro**. Disponível em <<http://floradobrasil.jbrj.gov.br/>> Acesso em: 27 de setembro de 2016.
- SOUZA, V.C., LORENZI, H. **Botânica Sistemática: Guia ilustrado para a identificação de Famílias angiospermas da flora brasileira, baseado em APG II**. Instituto Plantarum, Nova Odessa, 640 p., 2008.
- TUCKER, A. O.; MACIARELLO, M. J. **Volatile leaf oils of American**. Journal of Essential oil research. Vol. 7, p. 187-190, 1995.
- MORAIS, S. M. de et al. **Atividade antioxidante de óleos essenciais de espécies de croton do nordeste do Brasil**. Química nova, Cidade, v. 29, p. 907-910, 2006.
- VIANA, C. A. dos S. et al. **Plantas da Amazônia: 450 espécies de uso geral**. Brasília: Unb, 2011. 1691 p.
- WANG, L. et al. **Chemical compositions, antioxidant and antimicrobial activities of essential oils o *Psidium guajava* l. leaves from diferent geographic regions in China**. Chemistry & biodiversity, v. 14, p. 1-14, 2017.

CONSIDERAÇÃO DA INTERAÇÃO SOLO-ESTRUTURA E DA ANÁLISE NÃO LINEAR NO PROJETO PRELIMINAR DE UMA PONTE DE CONCRETO ARMADO PARA ESTUDO DE VIABILIDADE

Wagner de Sousa Santos

Universidade Federal de Santa Catarina,
Laboratório de Vibrações e Acústica
Florianópolis – Santa Catarina

Rafael Marcus Schwabe

Centro Universitário Estácio de Santa Catarina
São José – Santa Catarina

RESUMO: Todos os materiais sofrem deformações quando estão submetidos a determinadas forças. Alguns materiais deformam mais que outros, o que é o caso do solo que mesmo submetido á pequenas cargas sua deformação é maior do que materiais como o aço e concreto. O solo é um material constituído pela natureza que ao longo dos tempos se apresenta de várias formas, sendo que sua composição depende da localidade e condições nas quais se formou. Um dos aspectos mais importantes de projetos relacionados à engenharia geotécnica é a delimitação e entendimento das deformações (recalque) do solo, devido a carregamentos verticais que são aplicados na superfície do terreno ou em camadas próximas. Obras de infraestrutura geralmente desafiam a criatividade dos engenheiros, tanto por sua complexidade na concepção, quanto na execução. Talvez uma das estruturas mais fascinantes na Engenharia Civil sejam as pontes, sendo que suas formas

e contornos por muitas vezes desafiam a gravidade e marcam a evolução da tecnologia humana. O ferramental de calculo na etapa de projeto de estruturas civis evoluiu muito nas ultimas décadas, nos levando a concepções, que por sua complexidade, jamais seriam executadas com segurança em outras épocas. Neste trabalho procurou explorar-se a utilização de tecnologias de projeto para a concepção de uma ponte de concreto armado, comparando os resultados obtidos entre métodos modernos e clássicos de análise estrutural.

PALAVRAS-CHAVE: Análise Estrutural, ISE, PDelta, MEF, Pontes.

CONSIDERATION OF THE GROUND-STRUCTURE INTERACTION AND NON-LINEAR ANALYSIS IN THE PRELIMINARY PROJECT OF AN ARMED CONCRETE BRIDGE FOR FEASIBILITY STUDY

ABSTRACT: All materials undergo deformations when subjected to certain forces. Some materials deform more than others, which is the case of the soil that even submitted to small loads its deformation is greater than materials such as steel and concrete. Soil is a material constituted by nature that over time is presented in various forms, and its composition depends

on the locality and conditions in which it was formed. One of the most important aspects of projects related to geotechnical engineering is the delimitation and understanding of soil deformation due to vertical loads that are applied to the surface of the terrain or to nearby layers. Infrastructure Constructions usually became a challenge to the engineer's creativity, either for their complexity in design or execution. Perhaps one of the most fascinating structures in Civil Engineering is the bridges, their shapes and contours defy gravity and mark the evolution of human technology. The calculation tools in the design stage of civil structures has evolved a lot in the last decades, leading us to conceptions, that by their complexity, would never be executed safely in other times. In this academic work, the use of design technologies for the project of a reinforced concrete bridge was explored, comparing the results obtained between modern and classical methods of structural analysis.

KEYWORDS: Structural Analysis. ISE; PDelta; FEM; Bridges.

1 | INTRODUÇÃO

Pontes sempre serão obras de artes da engenharia e arquitetura. Mesmo em períodos remotos, percebesse que o homem sempre se preocupou com a arquitetura de suas pontes, dando conotação de arte a estruturas civis que tinham por principal objetivo fornecer o transito seguro de pessoas e mercadorias.

De acordo com Vitorio (2002):

Desde os tempos mais primitivos, quando o homem usava um tronco de árvore para superar os obstáculos naturais e continuar seu trajeto, até os tempos atuais, em que estruturas desafiam a lei da gravidade e a própria imaginação humana pela ousadia de seus vãos, as pontes representam uma das mais belas formas de expressão da capacidade criadora da engenharia.(p.5).

A evolução da engenharia de softwares possibilitou a aferição de cálculos e modelagens estruturais na engenharia civil que antes eram inviáveis, seja por tempo ou custo, dando possibilidades a novas formas e geometrias, além é claro do refinamento de metodologias utilizadas no passado.

A consideração da interação solo estrutura já é uma realidade na concepção de estruturas civis, tal realidade já pode ser percebida pela disponibilidade deste recurso em softwares de engenharia estrutural disponíveis no mercado. Neste contexto, muitos estudos vêm sendo efetuados sobre o assunto no meio acadêmico.

Segundo Zumaeta (2011) a análise de segunda ordem global de edifícios é indispensável nos dias atuais, diferente de outras épocas. Assim como a interação solo-estrutura, a não linearidade geométrica também vem sendo utilizada na análise estrutural, notavelmente no que tange a consideração do efeito P-Delta. Tendo isso posto e considerando a ampla utilização de softwares na engenharia estrutural, pede-se um estudo comparativo em um projeto de pontes, a fim de medir a grandeza desses efeitos e suas interações.

Este trabalho teve como objetivo verificar a relevância da consideração da

Interação Solo – Estrutura (ISE) e da análise não linear geométrica para o estudo de viabilidade de uma ponte de concreto armado. A partir disto, foi modelada uma ponte de concreto armado em um software de elementos finitos, capaz de realizar análises não lineares. Foram realizadas três análises depois de efetuada a modelagem, a primeira de forma linear, a segunda considerando o efeito P-Delta e a terceira considerando o efeito P-Delta e a ISE, com o intuito de comparar os resultados a fim de verificar a diferença nos esforços obtidos pelos três métodos.

2 | FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 Uso do MEF na Análise Estrutural

Segundo Fish e Belytschko (2009) o MEF (Método dos Elementos Finitos) foi desenvolvido em meados de 1950 pela indústria aeroespacial dos Estados Unidos da América e Reino Unido. Em função da sua análise complexa, o método implementado a computadores só foi amplamente utilizado na atualidade por depender de processadores que em outras épocas eram inacessíveis em termos monetários.

Vitoreti (2003) elaborou análises numéricas para fins estruturais com o uso do MEF, considerando a ISE, chegando a resultados satisfatórios. Desta forma ficou evidenciado que o método é válido para a engenharia de estruturas. Dentre os métodos numéricos para resolução de problemas estruturais, sem dúvida o MEF é o mais divulgado e empregado em programas comerciais, dada a sua generalidade.

O MEF é uma ferramenta muito utilizada na engenharia contemporânea, funcionando como “motor de análise estrutural” de muitos softwares do mercado. A maior prova da aceitação do MEF é a sua ampla utilização pelos projetistas estruturais. Sem o MEF os projetos estruturais estariam sendo desenvolvidos com métodos de análise menos precisos, o que levaria a majorações de cargas e diminuições de resistências para garantir a segurança, perdendo eficiência, precisão e agilidade no processo.

Por fim, Queiroz (2010) demonstrou em sua dissertação a elaboração de um programa em linguagem Java para análise de estruturas reticuladas baseado no MEF. Muitas características do MEF aqui apresentadas terão como base a trabalho de Queiroz (2010), por ter exposto a comunidade científica de forma clara e didática a formulação das matrizes de rigidez, forças e deslocamentos.

2.2 Não linearidade geométrica

A análise da não-linearidade geométrica leva em consideração o efeito da estrutura deformada no acréscimo de esforços adicionais aos carregamentos originais previstos para a estrutura. De acordo com ZUMAETA (Apud PINTO, 2011, p.27):

“Quando se menciona a não linearidade geométrica, esta sendo considerada aquela causada pela mudança da geometria da estrutura, ou seja, mudança de posição da estrutura no espaço”.

Na Figura 1 devido aos deslocamentos, são adicionados novos momentos na base da estrutura, devido ao braço de alavanca criado pelo deslocamento. Na figura em questão, o momento M_2 é acrescido pelo momento gerado por este novo esforço ($F_v \cdot u$).

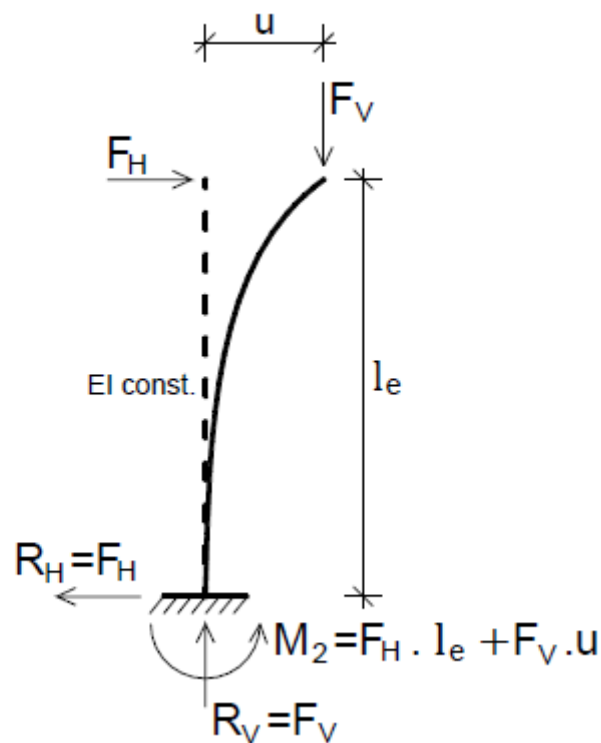


Figura 1: Esforços na estrutura deformada de um pilar engastado.

Fonte: ZUMAETA (2011)

2.3 Efeito P-Delta

O efeito P-Delta nada mais é do que um processo de análise não linear geométrica (ZUMAETA,2011). Este método é utilizado para a consideração do acréscimo de esforço na estrutura em função da sua deformabilidade.

Segundo ZUMAETA (2011, P.52) o método iterativo para determinação do efeito P-Delta mais utilizado é o das cargas laterais fictícias. O método consiste em aplicar cargas laterais equivalentes aos esforços adicionais obtidos na análise da estrutura deformada. Por ser um método iterativo o processo é repetido diversas vezes até que os esforços adicionais sejam insignificantes ou limitados à tolerância pré-estabelecida. O processo pode ser visto com mais clareza na Figura 2. Os esforços de primeira ordem ou lineares são apresentados na cor azul. Sucessivas adições de cargas Laterais são adicionadas para representar os momentos gerados pelo efeito deformável da estrutura no incremento de esforços.

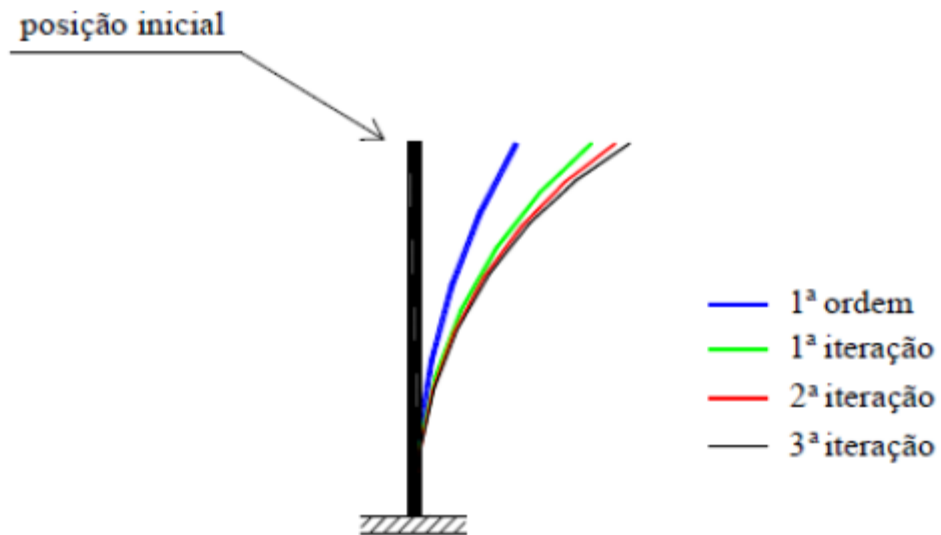


Figura 2: Interações e deformações de um pilar engastado.

Fonte: ZUMAETA Apud LIMA (2011)

O método das cargas laterais é utilizado na maioria dos softwares comerciais de análise estrutural existentes no mercado.

3 | METODOLOGIA

3.1 Delimitação do problema

Este trabalho foi baseado em uma ponte atualmente em estudo de viabilidade na região de Santana do Livramento, no estado do Rio Grande do Sul, pela Eletrosul Centrais Elétricas S.A (Figura 3). O principal objetivo da ponte será o de garantir a travessia de veículos, equipamentos e pessoas, necessários ao acesso do futuro parque eólico de interesse da Eletrosul na região, sobre o curso de água denominado Passo dos Trilhos.

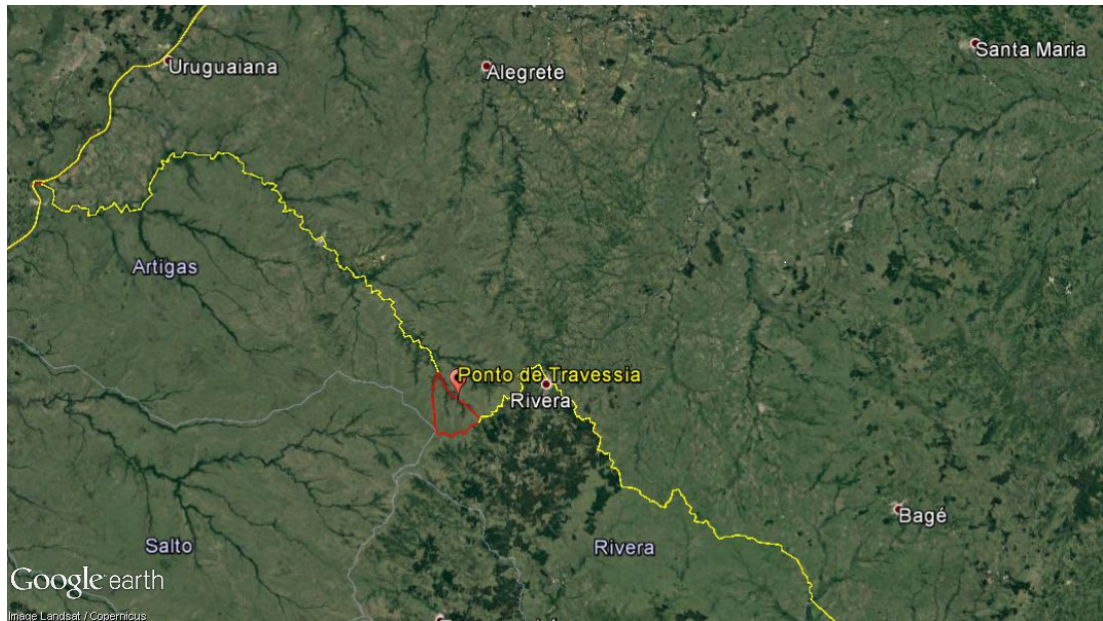


Figura 3: Localização do Ponto de Estudo

Fonte: Próprio Autor

O Modelo geométrico da ponte utilizado neste trabalho será o utilizado pela Eletrosul para o pré-dimensionamento da ponte. Segundo a ABNT (1995), em sua NBR 13532, o estudo de viabilidade estaria entre as etapas de projeto denominadas Programa de Necessidades e Estudo Preliminar de Arquitetura, no caso de uma edificação. Desta forma, em um estudo de viabilidade deverão ser produzidas informações técnicas que atestem que o empreendimento é viável economicamente, tecnicamente e ambientalmente. No âmbito do projeto estrutural, seriam necessários para o projeto de viabilidade, documentos técnicos que garantam que a ponte vislumbrada tem uma geometria adequada e estabilidade satisfatória.

De acordo com Oliveira e Brito (1998, p. 198), solos *in situ* ou residuais são solos formados a partir de rochas decompostas pelo intemperismo e que não foram transportados para longe de seu local de formação. Segundo estudos da Eletrosul, a região onde será desenvolvido o projeto é composta em grande parte de solos residuais, com pequena espessura de manto de intemperismo, atingindo a rocha sã em pequenas profundidades. A Figura 4 mostra um perfil de solo característico para solos residuais em regiões de baixo relevo formado a partir da decomposição do basalto, o que pode ser esperado na região em estudo.

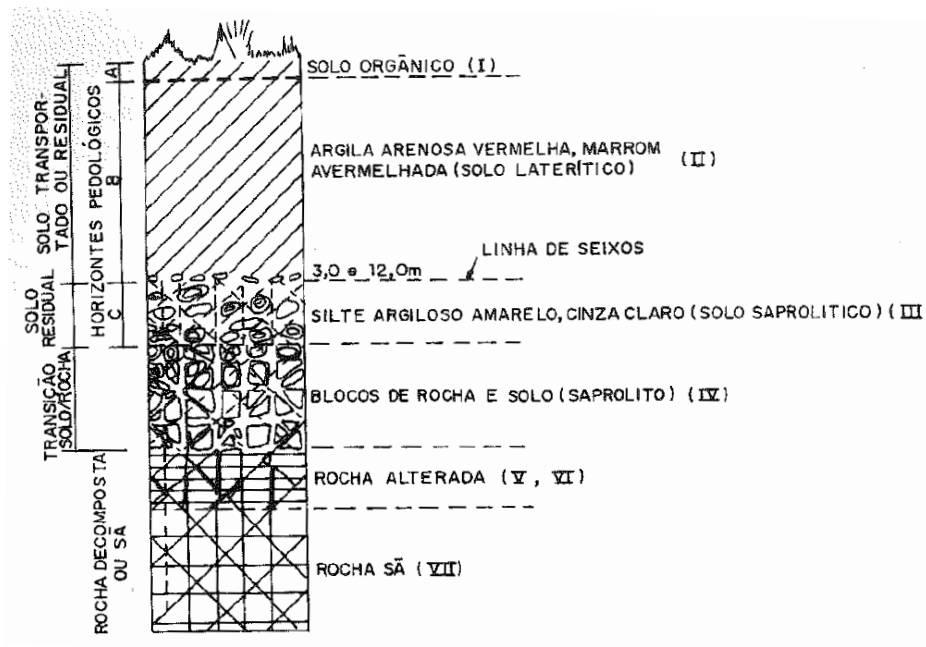


Figura 4: Perfil Típico de Solo formado a partir de basalto decomposto.

Fonte: ABGE (1998)

Para este trabalho foram utilizados valores para o comportamento do solo estimados pela Eletrosul para região, com base nos valores praticados em outras obras da região já implantadas por esta empresa. A tabela 1 relaciona os valores utilizados neste trabalho.

Parâmetro	Valor
Coefficiente de Empuxo Ativo (Ka)	0,4 (adimensional)
Peso Especifico (γ)	19 kN/m ³
Tensão Admissível (σ)	0,4 Mpa
Coefficiente Elástico Vertical (Kv)	1.000.000 kN/m ³

Tabela 1: Características de Solo Utilizadas.

Fonte: Adaptado de Informações de Eletrosul Centrais Elétricas S.A.

O calculo da pressão dinâmica de vento foi baseado na NBR 6123, chegando ao valor final de pressão dinâmica “q” de 1,429 kN/m². Coeficientes adicionais foram aplicados a este valor para aplicar a carga à ponte de forma estática, que ficou preponderante nas laterais, ou seja, longarinas barreiras e pilares não submersos. Para o calculo de vento, considerou-se a ponte em cota máxima de cheia e com vento máximo agindo sobre a ponte, simultaneamente. Para as características hidrológicas utilizou-se valor de velocidade da água estimado pela Eletrosul, no valor de 4 m/s. Aplicando o valor de 4 m/s, considerando o pilar com diâmetro de 0,7 metros, tem-se como valor final de pressão estática da água nos pilares de 3,81 kN/m.

3.2 Modelagem

A modelagem da estrutura foi efetuada no *software* SAP2000 (Figura 5). Durante a modelagem buscou adequar-se, com o ferramental de software, a estrutura proposta no pré-dimensionamento a realidade física estimada em campo.

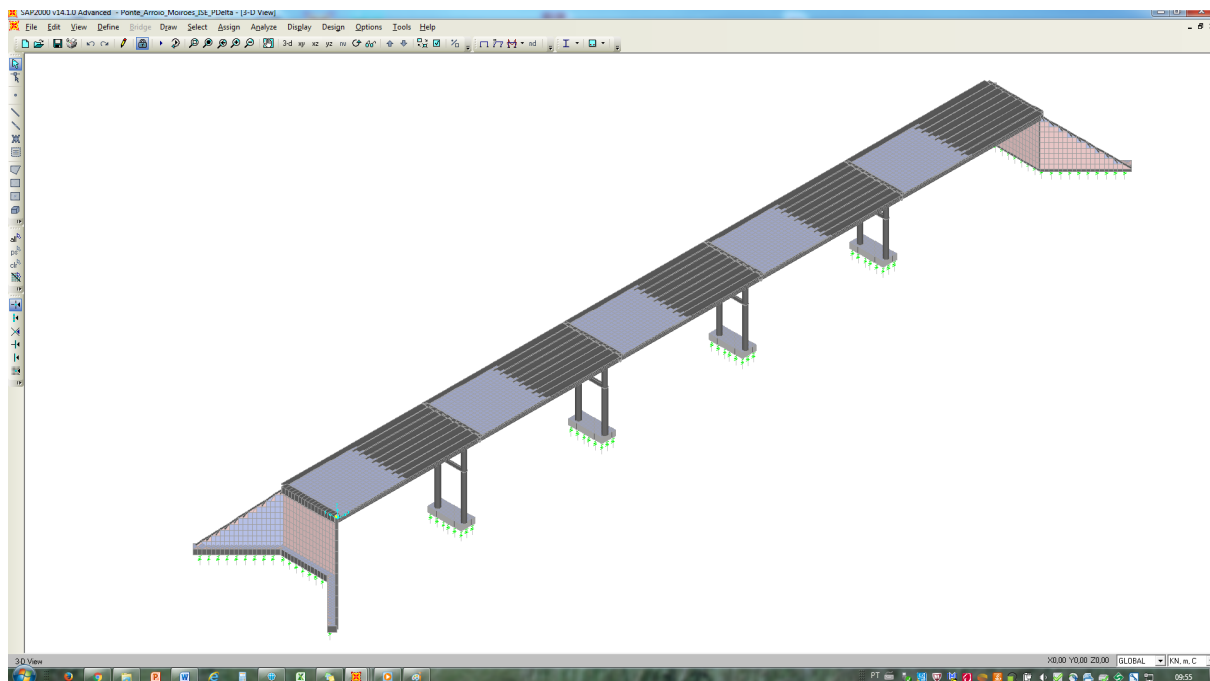


Figura 5: Visão 3D da modelagem efetuada no SAP2000.

Fonte: Próprio Autor.

O SAP2000 é um *software* de análise estrutural pelo método dos elementos finitos que realiza análises lineares e não-lineares. A variação de temperatura foi inserida como parâmetro global no software, com valor de 15° de variação. O módulo de elasticidade adotado foi o indicado pela NBR 6118 para análises elásticas a fim de determinar esforços solicitantes ou estados limites de serviço.

As lajes inseridas no modelo se constituem unicamente do tabuleiro e foram inseridas como elementos de casca, com espessura de 15 cm, tendo como material o concreto armado f_{ck} 30 MPa. As barreiras foram inseridas no modelo como cargas aplicadas nas extremidades do tabuleiro.

A parcela de carga do vento correspondente ao tabuleiro foi adicionada como carga distribuída ao longo do comprimento das lajes. Foram adicionadas cinco linhas de cargas móveis ao modelo (Figura 6), formando três posições de tráfego do trem-tipo. A primeira linha na parte mais extrema do tabuleiro, a segunda entre a extremidade e o meio e a última no centro do tabuleiro.

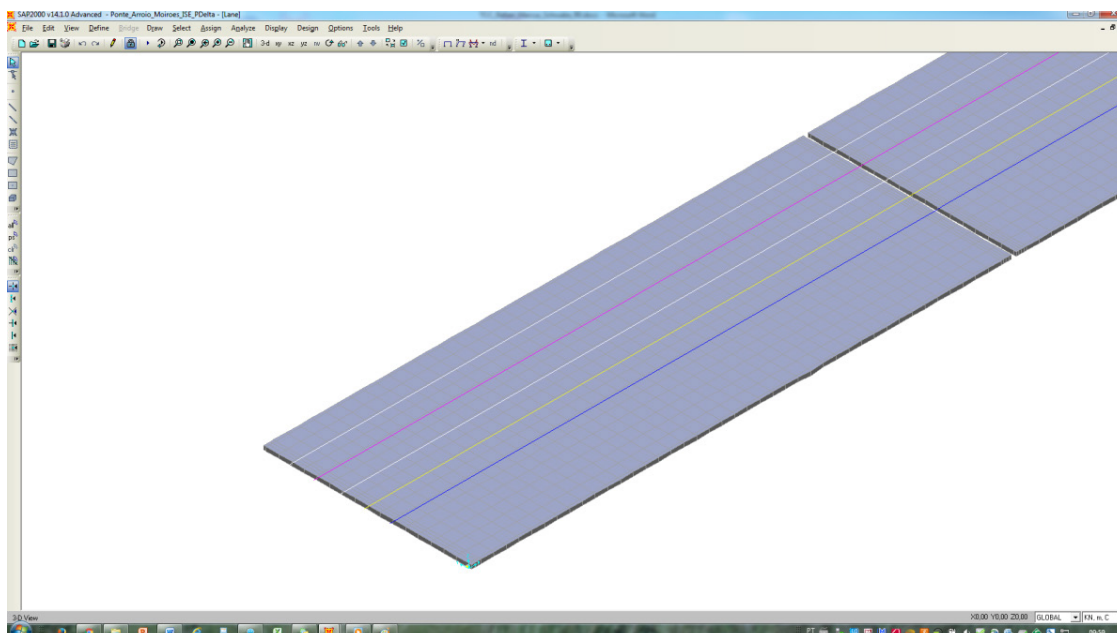


Figura 6: Linhas de Trafego do Trem-Tipo sobre o Tabuleiro.

Fonte: Próprio Autor.

As transversinas de apoio foram modeladas como uma barra de seção 80cmx80cm, em concreto fck 30 Mpa. Os consolos para troca do neopreme não foram modelados pela facilidade de fazê-lo posteriormente em um modelo isolado. As cargas de vento foram lançadas na lateral da transversina considerando os fatores constantes NBR 6123 para transformação em cargas estáticas.

As Longarinas foram modeladas como uma barra de seção variável em concreto fck 40 Mpa. A opção por um concreto de maior resistência se deu função da ideia de protender a peça. As cargas de vento foram lançadas na lateral da longarina considerando os fatores constantes NBR 6123 para transformação em cargas estáticas. A ligação das longarinas com as transversinas foi efetuada através de rotulas para simular o efeito do apoio em neopreme, que não gera um engaste entre as peças.

Os pilares foram modelados como uma barra de seção circular de diâmetro de 70 cm, em concreto fck 30 MPa. Os encontros foram modelados em casca com espessura de 35 cm, em concreto fck 30 MPa, a inserção dos parâmetros no SAP2000.

As cargas de vento foram lançadas na lateral do pilar considerando os fatores constantes NBR 6123 para transformação em cargas estáticas, na mesma direção fluxo do curso d'água, ou seja, na condição mais desfavorável. Nos encontros o empuxo foi dividido em empuxo ativo da massa de solo e o gerado pela sobrecarga devido à passagem do trem-tipo.

As sapatas foram modeladas como blocos para apoio dos pilares e sapatas corridas para os encontros, com 0,8 metros de altura. De forma a garantir a estabilidade nas diversas etapas construtivas, foram modelados tirantes, com

2 metros de altura, com o material não linear do SAP2000 chamado “HOOK”. O Hook tem propriedades não-lineares que limitam os esforços na peça apenas para tração que é o esforço esperado para os tirantes. Modelado desta forma o tirante não influenciará de maneira considerável nos esforços de compressão resistidos pelo solo representado por molas. Para simular a ISE optou-se por considerar o solo como molas lineares, que aceitam apenas esforços de compressão. Modelando desta forma é possível verificar a ocorrência de soerguimento de parte e/ou de toda a fundação. Adicionaram-se molas no sentido horizontal com coeficientes similar aos verticais. Nos encontros de pilares com as sapatas enrijeceu-se as ligações dos nós adjacentes na projeção das dimensões do pilar, para não concentrar o esforço apenas no nó de encontro da barra que simula o pilar. Para uma análise sem os efeitos da ISE, engastou-se todos os nós das sapatas. Adicionalmente foram removidos os tirantes, pois em um modelo onde o apoio é engastado seu cálculo é feito manualmente após a determinação dos esforços solicitantes na sapata. Esta etapa serviu como pré-dimensionamento do número de tirantes a ser aplicado no modelo completo de ISE.

4 | RESULTADOS E DISCUSSÕES

Para análise da estabilidade global foi utilizado o parâmetro α , por ser mais simples de determinar do que o coeficiente γ_z . Como a estrutura possui diferentes alturas de pilares, além de pilares paredes, de forma a facilitar os cálculos, optou-se por utilizar uma rigidez equivalente, o que é previsto na NBR 6118, para determinar o valor de α . Nas análises comparativas, apenas serão abordados os resultados dos pilares circulares. Desta forma, foram feitas duas análises para a determinação da inércia equivalente, uma com carga concentrada na transversal (eixo x) e outra na longitudinal (eixo y). As cargas consideradas para a determinação do parâmetro α foram aquelas que eram aplicadas verticalmente conforme prevê a NBR6118, ou seja, as cargas de transito, peso próprio e sobrecargas de utilização. A Tabela 2 demonstra os resultados obtidos após a análise.

Direção	P (kN)	h (m)	ak (m)	Eik (Pa m ⁴)	Nk (kN)	α	n	α_1
X	10	7	0,000006502	1,75843E+11	15.042,255	0,06	1	0,3
Y	10	7	0,0001	11433333333	15.042,255	0,25	1	0,3

Tabela 2: Determinação do Parametro α .

Fonte: Próprio Autor

De acordo com a Tabela 2, os efeitos de segunda ordem para esta estrutura seriam desprezíveis, por ser considerada de nós rígidos. Verifica-se por meio da

tabela 4 que a direção y da estrutura possui muito menos rigidez que a direção x, o que era esperado para a estrutura, uma vez que a mesma possui mais linhas de pórticos que na direção y. Em que pese por norma não ser necessária à consideração dos efeitos de 2º ordem global, os efeitos foram considerados para a que possam ser efetuadas análises comparativas.

A estrutura foi processada em três etapas, a primeira para a análise linear, a segunda para a análise não linear e a terceira para a análise não linear considerando a ISE. Devido a enorme quantidade de elementos modelados e de forma a não tornar este trabalho demasiadamente extenso, os incrementos devido a efeitos de 2º Ordem e sua análise, serão apresentados apenas para os pilares e sapatas. Os pilares paredes não serão incluídos nesta análise.

A Tabela 3 apresenta os valores de solicitações normais obtidas com as 3 análises.

Elemento	Numero	Esforços Máximos ELU				
		Axial (kN)				
		Linear	Pdelta	Pdelta / Linear	Pdelta + ISE	Pdelta + ISE / Linear
Pilar	1	2411,943	2411,151	0,0%	2408,957	-0,1%
Pilar	2	2422,318	2423,351	0,0%	2422,210	0,0%
Pilar	3	2307,613	2305,737	-0,1%	2320,198	0,5%
Pilar	4	2426,096	2427,696	0,1%	2425,214	0,0%
Pilar	5	2293,095	2310,481	0,8%	2310,481	0,8%
Pilar	6	2424,494	2426,125	0,1%	2419,945	-0,2%
Pilar	7	2299,866	2297,983	-0,1%	2317,041	0,7%
Pilar	8	2398,418	2400,478	0,1%	2395,854	-0,1%

Tabela 3: Esforços de Compressão Máximos nos Pilares.

Fonte: Próprio Autor

Os percentuais apresentados na Tabela 3 demonstram que as solicitações diferiram em valores inferiores a 1% entre as análises, ou seja, a diferença neste parâmetro ficou quase irrelevante dada a magnitude dos esforços solicitados a estrutura. Contudo nessa análise fica evidente a importância da consideração da interação solo estrutura, uma vez que os momentos fletores para a ISE ficaram em alguns casos mais de 60% maiores que em relação às outras análises, concentrando os maiores aumentos perto da cabeceira sem as cargas de empuxo de terra.

Elemento	Numero	Esforços Máximos ELU				
		Momento Fletor (kN.m)				
		Linear	Pdelta	Pdelta / Linear	Pdelta + ISE	Pdelta + ISE / Linear
Pilar	1	129,170	130,555	1,1%	208,979	61,8%
Pilar	2	126,482	127,760	1,0%	208,950	65,2%
Pilar	3	223,563	221,829	-0,8%	214,309	-4,1%
Pilar	4	325,247	323,386	-0,6%	343,701	5,7%
Pilar	5	244,431	231,346	-5,4%	231,346	-5,4%
Pilar	6	332,616	330,701	-0,6%	357,039	7,3%
Pilar	7	251,354	250,661	-0,3%	240,604	-4,3%
Pilar	8	380,480	379,288	-0,3%	407,765	7,2%

Tabela 4: Momentos Fletores Resultantes Máximos nos Pilares.

Fonte: Próprio Autor

A Tabela 4 relaciona as resultantes dos momentos fletores solicitados às sapatas. O comparativo de esforços comprova o esperado para o modelo da ponte, praticamente todos os momentos nas sapatas tiveram pequenos acréscimos devido as análises de 2º ordem, contudo abaixo dos 10% previstos. Apesar dos esforços terem um aumento, devido à carga de compressão ser alta e a seção da peça ser grande, tais incrementos devem ser tranquilamente absorvidos pela a armadura mínima preconizada pela NBR 6118. Ainda em relação à tabela 7, percebe-se uma redistribuição de esforços nas sapatas, na ordem de 30%.

5 | CONSIDERAÇÕES FINAIS

Após as análises efetuadas fica evidente a importância da consideração da ISE em projetos de pontes de concreto armado. Em alguns casos os momentos fletores resultantes das análises que consideram a ISE superaram em 30% os resultados das análises sem a consideração da ISE. Vale pontuar que os esforços de compressão nas sapatas não sofreram grandes redistribuições. Isso pode se dar em função da grande resistência a compressão do solo considerado e a adoção de tirantes nas sapatas. Em solos de baixa resistência esta redistribuição pode ser muito mais relevante.

Neste trabalho não se considerou as etapas construtivas que podem aumentar os recalques, este assunto ficou aberto à discussão em trabalhos futuros. Em relação à consideração do efeito P-Delta, a facilidade em considerar justifica sua utilização na análise estrutural de pontes de concreto armado, mesmo observando que as diferenças entre análises lineares elásticas ficaram na casa do 1%.

O método de determinação do parâmetro α adotado para este trabalho se apresentou adequado, uma vez que o aumento de esforços devido aos efeitos de 2º ordem ficaram abaixo dos 10%. A partir desta constatação pode-se dizer que

a análise de estabilidade global através do parâmetro α é válido para pontes de concreto armado. Vale lembrar que o modelo adotado considerou alguns fatores que podem ser modelados de formas diferentes, como por exemplo, a adoção de rótulas e *links* para os tirantes. No caso dos tirantes, sua modelagem pode ser feita em separado oferecendo diferenças nos resultados.

REFERÊNCIAS

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 6023**: Informação e documentação – referências – elaboração. Rio de Janeiro, 2002a.

_____. **NBR 6123**: Forças devidas ao vento em edificações. Rio de Janeiro, 1988.

FISH, J.; BELYTSCHKO, Ted. **Um primeiro curso em elementos finitos**. Rio de Janeiro: LTC, c2009. xi, 241 p.

IWAMOTO, Roberto Kunihiro. **Alguns aspectos dos efeitos da interação solo-estrutura em edifícios de múltiplos andares com fundação profunda**. 2000. 137 p. Dissertação – Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo. São Carlos. 2000.

VITÓRIO, José Afonso Pereira. **Pontes rodoviárias: fundamentos, conservação e gestão**. Recife, CREA-PE, 2002.

QUEIROZ, Paulo Cesar de Oliveira. **Análise Estática de Estruturas Reticuladas: Ambiente de Simulação em JAVA**. 2010. 235 p. Dissertação. Paraíba. João Pessoa. 2010.

ZUMAETA, Winston Junior Moncayo. **Análise de segunda ordem global em edifícios de concreto armado**. 2011. 220 p. Dissertação – Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo. São Carlos. 2011.

DESENVOLVIMENTO DE UMA MEMBRANA BIODEGRADÁVEL CONTENDO ÓLEO DE COPAÍBA (*Copaifera spp*) OBTIDA POR ELETROFIAÇÃO

João de Deus Pereira de Moraes Segundo

Universidade Estadual de Campinas,
Departamento de Engenharia de Manufatura e
Materiais.
Campinas - SP

Maria Oneide Silva de Moraes

Universidade Federal do Amazonas,
Departamento de Química.
Manaus – AM

Tainah Vasconcelos Pessoa

Instituto Federal do Amazonas, Departamento
Acadêmico de Processos Industriais.
Manaus – AM

Rosemeire dos Santos Almeida

Faculdade de Tecnologia Mecânica de Mauá,
Departamento de Fabricação Mecânica.
Mauá – SP

Ivanei Ferreira Pinheiro

Universidade Estadual de Campinas, Faculdade
de Engenharia Química.
Campinas - SP

Karen Segala

Universidade Federal do Amazonas,
Departamento de Química.
Manaus – AM

Walter Ricardo Brito

Universidade Federal do Amazonas,
Departamento de Química.
Manaus – AM

Marcos Akira d'Ávila

Universidade Estadual de Campinas,
Departamento de Engenharia de Manufatura e

Materiais.
Campinas – SP

RESUMO: Os polímeros biodegradáveis apresentam várias aplicações devido às suas propriedades de biocompatibilidade e de biodegradação. A PCL é um polímero biodegradável e tem sido bastante utilizada na produção de fibras produzidas pelo processo de eletrofiação. O óleo de copaíba (OC) ou óleo-resina de copaíba é extraído da árvore copaíba (*Copaifera*), seu uso é popularmente conhecido devido suas excelentes propriedades medicinais. Foram preparadas e caracterizadas fibras de PCL com diferentes concentrações de OC (0,1; 0,4; 0,7; 1;10 e 25%wt). As membranas receberam caracterizações morfológica por microscopia eletrônica de varredura (MEV), química por espectroscopia FTIR e molhabilidade. Foi possível eletrofiar todas as concentrações utilizadas, o uso excessivo de óleo não impediu a formação das fibras. As concentrações 10 e 25%wt de OC atribuíram à membrana aspecto oleoso.

PALAVRAS-CHAVE: Eletrofiação; PCL; Óleo de copaíba (*Copaifera Spp*).

DEVELOPMENT OF A BIODEGRADABLE MEMBRANE CONTAINING COPAÍBA OIL (*Copaifera Spp*) OBTAINED BY ELECTROSPINNING

ABSTRACT: The biodegradable polymers have many applications due to their properties of biocompatibility and biodegradation. PCL is a biodegradable polymer and has used widely in the production of fibers produced by the electrospinning process. Copaiba oil (CO) or copaiba oil-resin extracted from the Copaiba tree (*Copaifera*), popularly known the use because of its excellent medicinal properties. PCL fibers with different concentrations of CO (0.1, 0.4, 0.7, 1, 10 and 25% wt) were prepared and characterized. Membranes have been submitting to morphological characterization by scanning electron microscopy (SEM), chemical by FTIR spectroscopy and wettability. It was possible to obtain fibers with all the concentrations used; the excessive use of oil did not prevent the formation of the fibers. Concentrations 10 and 25 wt% of CO attributed to the oily membrane appearance.

KEYWORDS: Electrospinning; PCL; Copaíba oil (*Copaifera Spp*).

1 | INTRODUÇÃO

Os polímeros biodegradáveis apresentam várias aplicações devido às suas propriedades de biocompatibilidade e de biodegradação, os polímeros biodegradáveis mais utilizados são poli (3-hidroxibutirato) (PHB), poli (ácido lático) (PLA), acetato de celulose (AC), poli (ϵ -caprolactona) (PCL) e outros (MALIKMAMMADOV et al., 2017; GUARINO et al., 2017).

A PCL pertence à classe de poliésteres alifáticos, semicristalino, levemente hidrofóbico, apresenta boas propriedades mecânicas e afinidade de mistura com outros polímeros (GUARINO et al., 2017). A PCL tem sido bastante utilizada na produção de fibras, obtidas pelo processo de eletrofiação⁽³⁾. A incorporação de nanopartículas, fármacos e extratos vegetais conferem às fibras propriedades interessantes que podem ser aplicadas em sensores, biosensores, farmacologia e engenharia tecidual (AZIMI et al., 2014; ZHANG, RONCA & MELE, 2017).

O óleo de copaíba (OC) ou óleo-resina de copaíba é extraído da árvore copaíba (*Copaifera*) encontrada nas regiões tropical América Latina e na África Ocidental. O OC é utilizado popularmente na cicatrização de feridas, tratamento de hemorroidas, como anti-inflamatório, diurético, expectorante, antimicrobiano, nas afecções de garganta, reumatismo, disenterias e gonorreia (CARDOSO, 2015).

O objetivo deste trabalho é desenvolver membranas de PCL com diferentes concentrações óleo de copaíba por eletrofiação e realizar caracterizações morfológica e química e, estudos de molhabilidade.

2 | MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Materiais

Utilizou-se poli (ϵ -caprolactona) (PCL, MM = 80.000 g/mol) fornecido pelo Sigma Aldrich, Óleo de copaíba (*Copaifera Spp*) (OC) fornecido pela HERBRAM – Matérias primas da Amazônia Ltda, Clorofórmio (99% de pureza) fornecido pela Biotec e Acetona (99,5% de pureza) fornecida pela Synth. Todos os produtos foram utilizados como recebidos.

2.2 Preparo das soluções e Eletrofiação

Foi preparada uma solução de PCL utilizando clorofórmio e acetona. Primeiramente, misturou-se os solventes na proporção de 1:1 em massa dentro de um frasco, a mistura recebeu agitação mecânica de 15 minutos em um agitador magnético (NOVA Instruments, NI 1107). Em seguida, acrescentou-se 13,6% de PCL (*pellets*) na mistura de solventes. A agitação mecânica foi 16hrs. O óleo de copaíba foi acrescentado em diferentes concentrações na solução de PCL tais como 0,1; 0,4; 0,7; 1; 10 e 25wt%, as soluções receberam agitação mecânica de 40 minutos.

As soluções foram introduzidas em uma seringa descartável de polietileno da marca SR, em seguida a seringa foi colocada sobre a bomba de infusão altamente sensível (SAMTRONIC, ST670) responsável por controlar uma vazão conhecida em ml/h (Q). Foi conectado na seringa um capilar metálico com diâmetro conhecido ($\varnothing_{\text{capilar}}$) e o anteparo foi um coletor rotativo de alumínio aterrado com rotação (n) constante. A distância entre a ponta do capilar metálico e o coletor rotativo (dT) foi mantido fixo. Foi utilizada uma fonte de alta tensão (3AS Engenharias) com capacidade máxima de $V = 30\text{kV}$. O eletrodo positivo da fonte de alta tensão foi conectado na ponta da agulha enquanto que o negativo foi conectado no coletor rotativo. A tabela 1 mostra os valores dos parâmetros utilizados durante a produção das membranas sem e com a adição de OC. Os valores foram mantidos fixos para todas as concentrações de OC.

Parâmetros importantes	
Parâmetros de Processo	Dados
Q (ml/h)	8
dT (mm)	180
$\varnothing_{\text{capilar}}$ (mm)	0,8
n (RPM)	450
V (kV)	15-18*
Parâmetros Ambientais	Dados
T (°C)	24 \pm 1,5
U (%)	51 \pm 1,2

Tabela 1. Parâmetros registrados ou estabelecidos durante a produção das membranas sem e com OC.

2.3 Equipamentos de caracterizações

A caracterização morfológica foi feita por microscopia eletrônica de varredura (MEV) (ZEISS, Evo MA-15). As amostras foram revestidas com uma fina camada de ouro por um sputter (BAL TEC, CPD 050).

O software *ImageJ* (versão gratuita) foi utilizado para a obtenção das medidas dos diâmetros das fibras. As medidas foram obtidas manualmente em diferentes regiões para cada imagem micrográfica de MEV. Os valores dos diâmetros das fibras foram representados em valores médios e desvios padrões ($DM \pm DP$).

As membranas eletrofiadas receberam caracterização química por espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) (NICOMET, IR 200) com 32 varreduras na faixa de 400 à 4000 cm^{-1} e resolução de 4 cm^{-1} . As amostras foram preparadas utilizando pastilha de brometo de potássio (KBr).

O estudo da molhabilidade foi feito com água deionizada. Utilizou-se um microscópio digital (DINO – lite plus) com capacidade de ampliação de 1000X. Colocou-se uma gota de água deionizada de 10 μL sobre a superfície das amostras, então o comportamento da gota de água foi observado por 120 segundos à temperatura ambiente. As medidas do ângulo de contato foram obtidas com o auxílio do software *ImageJ*.

3 | RESULTADOS E DISCUSSÕES

A Figura 1 mostra as imagens de MEV e o estudo de molhabilidade das membranas de PCL sem e com OC. As micrografias estão em diferentes magnitudes (500X e 5000X) e as escalas de 20 μm e 2 μm estão apresentadas nas imagens.

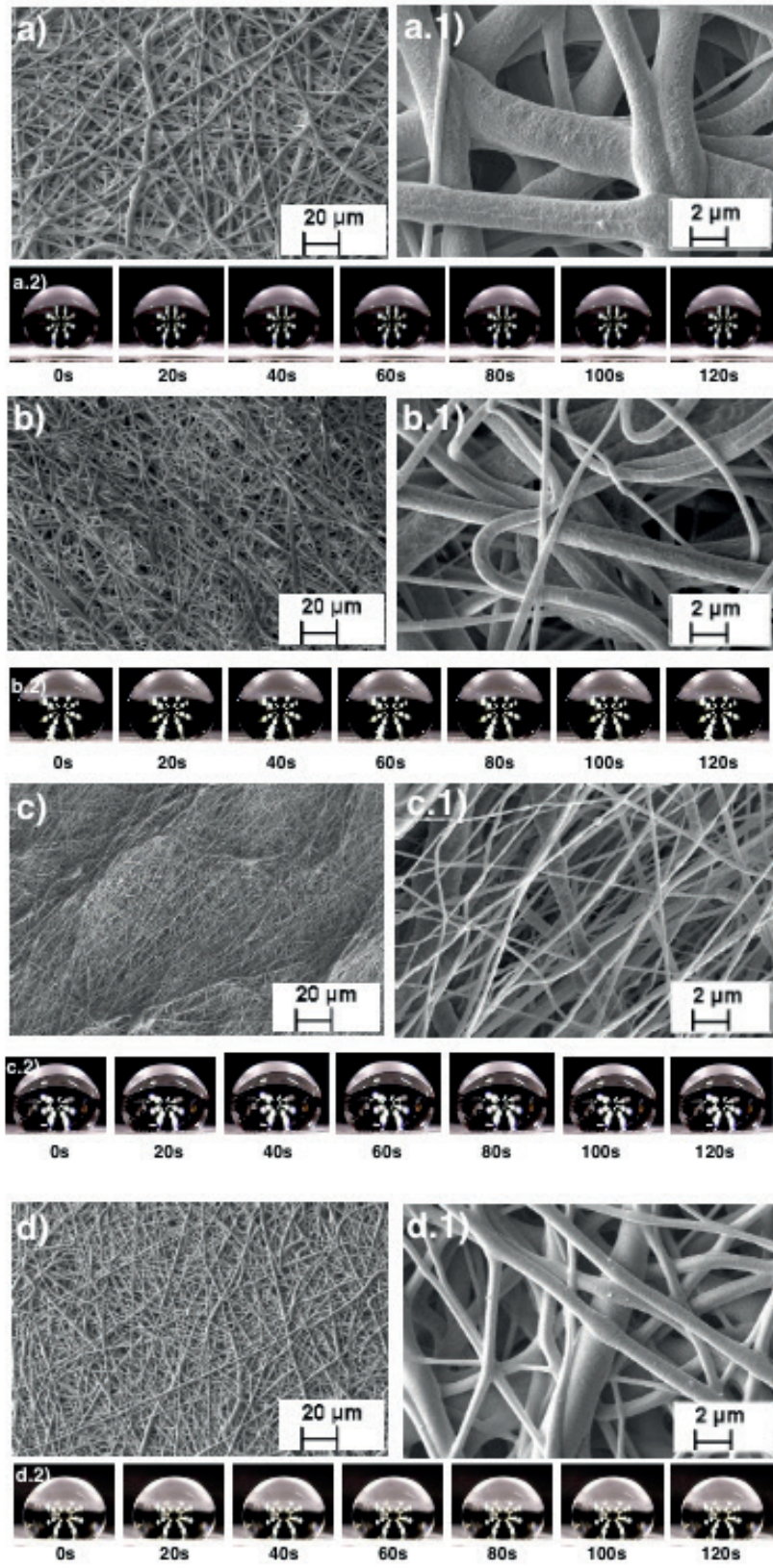
O diâmetro médio e desvio padrão das fibras de PCL foi de $4,19 \pm 2,18 \mu\text{m}$. A adição da concentração de 0,1%wt resultou na diminuição dos diâmetros para $1,31 \pm 0,45 \mu\text{m}$. O aumento da concentração de OC para 0,4, 0,7 e 1%wt apresentaram diâmetros de $1,89 \pm 0,85$, $1,84 \pm 1,10$ e $1,87 \pm 1,32 \mu\text{m}$, respectivamente. Este resultado mostra que houve melhoras na uniformidade nos diâmetros devido ao uso do OC. As membranas com concentrações de 10 e 25%wt de OC apresentaram diâmetros de $2,21 \pm 1,12$ e $2,98 \pm 1,57 \mu\text{m}$, respectivamente. O aumento nos diâmetros das fibras está relacionado com o aumento da concentração do OC.

As Figuras 1a, 1a.1, 1b, 1b.1, 1c, 1c.1, 1d, 1d.1, 1e, 1e.1, 1f, 1f.1, 1g e 1g.1 mostram as morfologias das membranas com diferentes concentrações de OC. Observou-se mudanças nas características estruturais das fibras, a adição do OC com concentrações de 0,1, 0,4, 0,7 e 1%wt melhoraram a uniformidade dos diâmetros das fibras apresentando valores de desvios padrões menores, quando comparado com o valor do desvio padrão das fibras sem OC. Enquanto que as

fibras com concentrações maiores de OC (10 e 25%wt) apresentaram espessuras maiores em seus diâmetros. Além disso, o comportamento aleatório das fibras foi predominante em todas as membranas sem e com OC. Este comportamento é típico em membranas produzidas em coletores rotativos com rotações baixas (SEGUNDO, 2015).

As membranas com as concentrações de 10 e 25wt% de OC apresentaram aspecto oleoso, podendo observar, visualmente, o excesso de OC nas membranas, entretanto, elevada concentração de OC não impediu a obtenção das fibras.

As Figuras 1a.2, 1b.2, 1c.2, 1d.2, 1e.2, 1f.2, 1g.2 mostram os testes de molhabilidade nas membranas com as concentrações de 0, 0,1, 0,4, 0,7, 1, 10 e 25%wt de OC, respectivamente. A membrana de PCL sem OC apresentou comportamento hidrofóbico com $\theta = 142 \pm 0,3^\circ$, este resultado é característico do que é reportado na literatura (SEGUNDO, 2015). As membranas com as concentrações OC de 0,1; 0,4; 0,7; 1 e 10 e 25 %wt apresentaram ângulo de contato de $131 \pm 0,5^\circ$, $127 \pm 0,3^\circ$; $127 \pm 0,2^\circ$; $128 \pm 0,3^\circ$; $124 \pm 0,2^\circ$ e $95 \pm 0,5^\circ$, respectivamente. Em todos os casos, as membranas apresentaram comportamento hidrofóbico e não foi observado nenhum espalhamento da gota sobre as superfícies, entretanto, com a concentração de 25%wt de OC, o ângulo de contato apresentou uma redução significativa para $\theta = 95 \pm 0,5^\circ$ quando comparado com a membrana sem OC. A adição do óleo de copaíba na membrana de PCL alterou a molhabilidade das membranas que pode estar relacionada com mudanças superficiais das fibras.



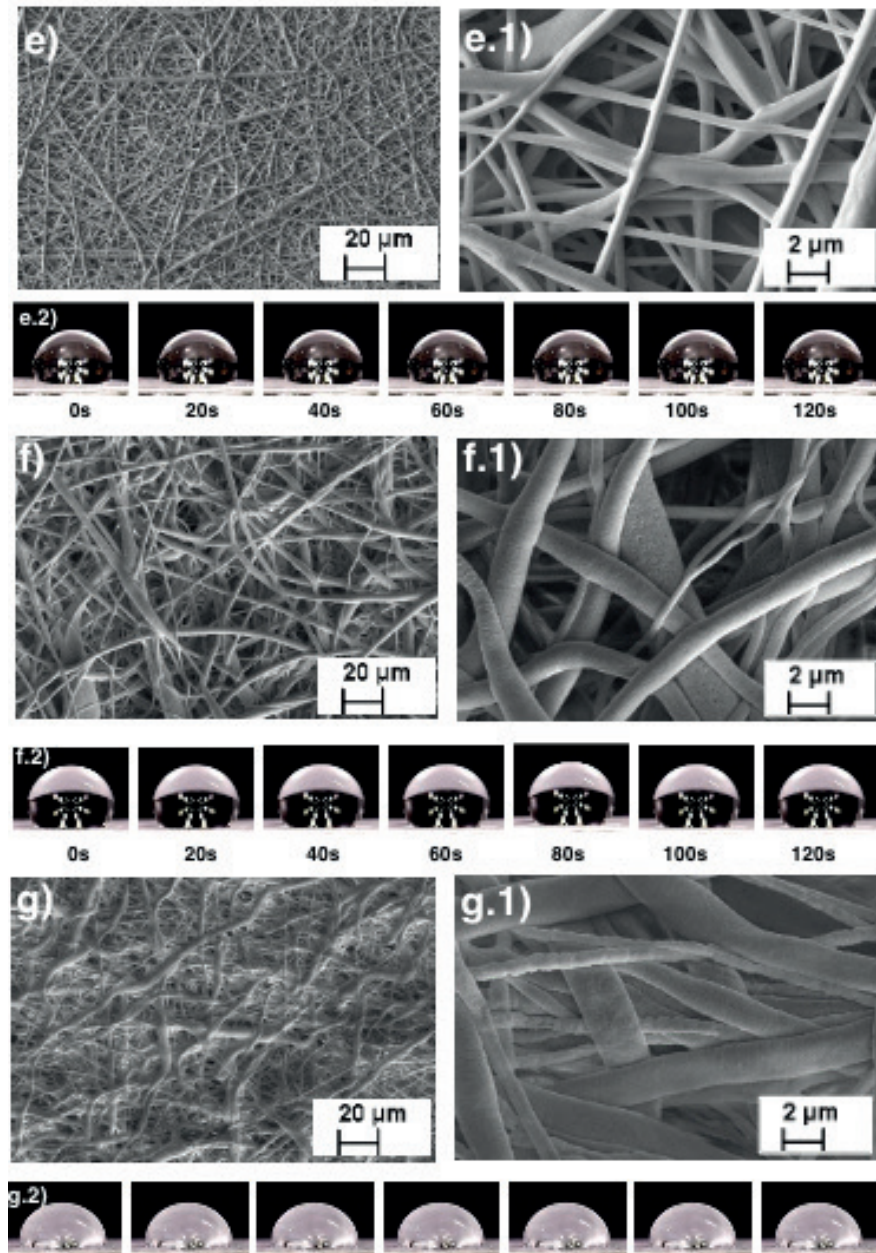


Figura 1. Imagens micrográficas de MEV em e estudo de molhabilidade das membranas de PCL com e sem OC. a) Membrana de PCL, b) 0,1; c) 0,4; d) 0,7; e) 1; f) 5; g) 10 e h) 25wt% de OA, respectivamente.

Foi realizada a caracterização química da PCL quanto aos modos vibracionais associadas as bandas presentes no espectro de FTIR. Na Figura 2, foram encontradas as bandas vibracionais em $2945,86$, $2870,50$ e $1724,88$ cm^{-1} que correspondem ao estiramento assimétrico de CH_2 , simétrico de CH_2 e carbonila ($\text{C}=\text{O}$), respectivamente. A banda vibracional em 1293 cm^{-1} corresponde aos estiramentos de $\text{C}-\text{C}$ e $\text{C}-\text{O}$ que ocorrem na fase cristalina, enquanto que a banda vibracional em 1110 cm^{-1} corresponde aos estiramentos de $\text{C}-\text{C}$ e $\text{C}-\text{O}$ associados à fase amorfa da PCL. Os estiramentos, assimétrico e simétrico da ligação $\text{C}-\text{O}-\text{C}$, também foram observados nas bandas vibracionais em $1239,69$ e $1167,14$ cm^{-1} , respectivamente. As bandas vibracionais observadas neste trabalho estão de acordo a literatura (GURLEK et al., 2017).

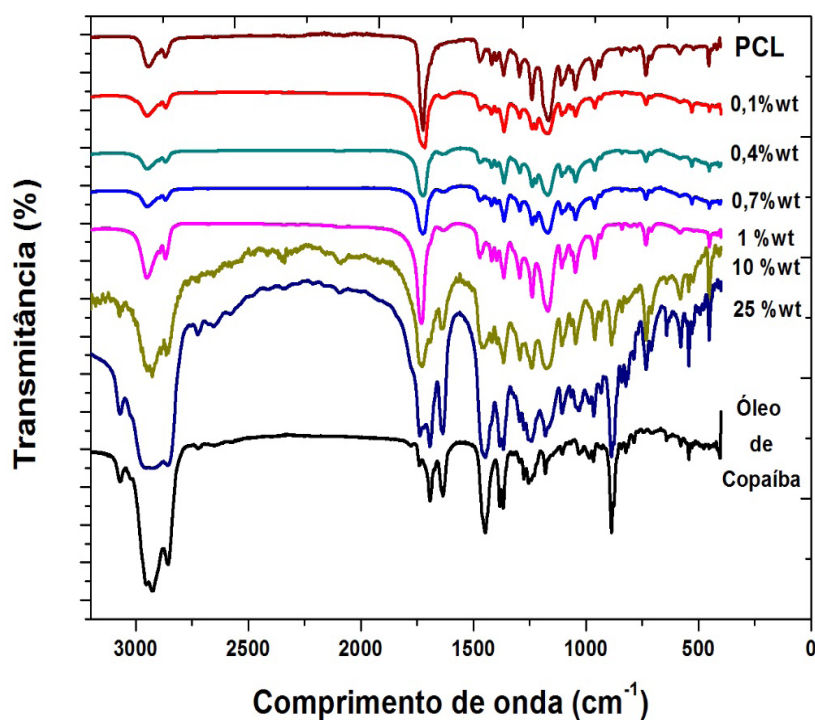


Figure 2. Espectros de FTIR da PCL, óleo de copaíba puro e das membranas de PCL com diferentes concentrações de OC.

No espectro FTIR do óleo de copaíba, pode-se identificar os principais picos nas posições em $885,44 \text{ cm}^{-1}$ atribuídos aos C=O ésteres, $1376,68 \text{ cm}^{-1}$ atribuído a C_2H , 1420 cm^{-1} e 1376 cm^{-1} atribuído a C-O, 1750 cm^{-1} atribuído ao ácido carboxílico e 2921 cm^{-1} atribuídos aos -CH alifáticos. A posição da banda vibracional em 3070 cm^{-1} está associada ao estiramento de $=\text{C}-\text{H}_{(\text{trans})}$, assim como os modos vibracionais em 2930 e 2852 cm^{-1} que correspondem aos estiramentos de CH_3 e CH_2 , respectivamente (ALMEIDA, 2014).

Na Figura 2 é mostrado os espectros de FTIR das membranas eletrofiadas de PCL com diferentes concentrações do OC. De forma geral, a intensidade das bandas vibracionais das membranas eletrofiadas aumentam à medida que as concentrações de OC aumentam. Os espectros de FTIR para as membranas com concentrações de 0,1 até 25%wt de OC apresentam uma banda vibracional em torno de 1630 cm^{-1} atribuída ao estiramento de $=\text{C}-\text{H}$ (trans) pertencente ao OC em que foi observado um aumento gradual de intensidade. Além disso, foi possível observar as sobreposições de bandas dos espectros de PCL e do OC, indicando uma boa incorporação do OC nas fibras da membrana de PCL.

4 | CONCLUSÃO

Foi possível incorporar o óleo de copaíba em diferentes concentrações (0,1; 0,4; 0,7; 1; 10 e 25%wt) nas fibras de PCL. Concentrações de 10 e 25%wt atribuíram as

membranas aspecto oleoso, mas não impediram a formação das fibras. As imagens de MEV mostraram a morfologia das fibras e mudanças nos diâmetros médios. A composição química das membranas foi confirmada por FTIR e o ângulo de contato acusou claramente, possíveis mudanças superficiais nas fibras com a adição do OC.

5 | AGRADECIMENTOS

Os agradecimentos são para Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Amazonas (FAPEAM), Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e ao Laboratório Temático de Microscopia Óptica e Eletrônica (LTMOE).

REFERÊNCIA

ALMEIDA, J. B. **Desenvolvimento de Filme Magnético Utilizando Maguemita Recoberta com Óleo de Copaíba**. 2014, 94p. Dissertação (Mestrado em Nanociência e Nanotecnologia) - Universidade de Brasília - UnB. BRASÍLIA.

AZIMI, B.; PARVIZ N.; MOHAMMAD R.; SHAHRAM A. **Poly (ϵ -caprolactone) Fiber: An Overview**. Journal of engineered fibers. v.9, n. 3, p.74-90, 2014.

ZHANG, W.; RONCA, S.; & MELE, E. **Review: Electrospun Nanofibres Containing Antimicrobial Plant Extracts**. Nanomaterials.v.7. n.42, (2017).

CARDOSO, Anne Caroline Andrade. **Desenvolvimento de nanopartículas lipídicas sólidas contendo óleo de copaíba (*Copaifera spp.*) e avaliação da atividade cicatrizante in vivo**. Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal Fluminense. Niterói, 2015.

GUARINO, V.; CRUZ-MAYA, L.; ALTOBELLI, R.; ABDUL KHODIR, W. K.; AMBROSIO, L.; ALVAREZ PÉREZ, M. A.; FLORES, A. A. **Electrospun polycaprolactone nanofibres decorated by drug loaded chitosan nano-reservoirs for antibacterial treatments**. Nanotechnology. v.28, n.50, p.505103, 2017.

GURLEK, A.C.; SEVINC, B.; BAYRAK, E.; ERISKEN, C. **Synthesis and characterization of polycaprolactone for anterior cruciate ligament regeneration**. Materials Science and Engineering C. v.71.820–826, (2017).

MALIKMAMMADOV, E.; TANIR, T. E.; KIZILTAY, A.; HASIRCI, V.; HASIRCI, N. **PCL and PCL-based materials in biomedical applications**. Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition, v.29, n.7-9, p.863–893, 2017.

SEGUNDO, J. D. P. M. **Influência da adição de surfactantes em fibras altamente alinhadas de poli(caprolactona) obtidas por eletrofição**. 2015, 129p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP/SP. SÃO PAULO.

EROSÃO HÍDRICA EM ESTRADAS NÃO PAVIMENTADAS E ESTRATÉGIAS PARA O CONTROLE DA PRODUÇÃO DE SEDIMENTOS

Ana Beatriz Alves de Araújo

Universidade Federal Rural do Semi-Árido,
Doutoranda do Programa de Pós-Graduação em
Manejo de Solo e Água. Mossoró – Rio Grande do
Norte.

Isaac Alves da Silva Freitas

Universidade Federal Rural do Semi-Árido,
Mestre em Manejo de Solo e Água. Mossoró – Rio
Grande do Norte.

Gabriela Cemirames de Sousa Gurgel

Universidade do Estado do Rio Grande do Norte,
Professora adjunta I. Departamento de Gestão
Ambiental. Mossoró – Rio Grande do Norte.

Ricardo Alves Maurício

Universidade Federal Rural do Semi-Árido,
Engenheiro Civil. Mossoró – Rio Grande do Norte.

Clédson Lucena de Araújo

Universidade Federal Rural do Semi-Árido,
Engenheiro Civil. Mossoró – Rio Grande do Norte.

Fiana Raissa Coelho Pereira

Universidade Federal Rural do Semi-Árido,
Engenheira Civil. Mossoró – Rio Grande do Norte.

Eduardo Maurício Gadelha

Universidade Federal Rural do Semi-Árido,
Engenheiro Civil. Mossoró – Rio Grande do Norte.

Geovanna Maria Andrade de Oliveira

Universidade Federal Rural do Semi-Árido,
Engenheira Civil. Mossoró – Rio Grande do Norte.

Lígia Raquel Rodrigues Santos

Universidade Federal Rural do Semi-Árido,
Engenheira Civil. Mossoró – Rio Grande do Norte.

Matheus Monteiro da Silva

Universidade Federal Rural do Semi-Árido,

Engenheiro Civil. Mossoró – Rio Grande do Norte.

Raniere Fernandes Costa

Universidade Federal de Campina Grande,
Doutorando do Programa de Pós-Graduação em
Engenharia de Processos. Campina Grande –
Paraíba.

Walesca Ferreira de Sousa

Engenheira Agrícola e Ambiental. Mossoró – Rio
Grande do Norte.

RESUMO: O presente estudo teve como objetivo um levantamento bibliográfico sobre a ocorrência da erosão hídrica em estradas não pavimentadas, bem como a apresentação de estratégias para o controle da produção e de transporte de sedimentos nas malhas viárias sem cobertura superficial. Estradas não pavimentadas, vicinais ou de chão, como são mais conhecidas, fazem parte da malha rodoviária de muitos países em desenvolvimento como o Brasil. Essas vias são utilizadas, em muitas vezes, como a única maneira para escoamento de produções agropecuárias, bem como o acesso das populações rurais às cidades mais próximas. Mesmo possuindo essa importância estratégica, a falta de manutenção dessas estradas provoca uma série de danos econômicos, sociais, culturais e ambientais, dentre os mais graves, a perda de solo e a formação de processos erosivos. Apesar de ser

um fenômeno geológico natural que ocorre nas camadas mais superficiais da Terra, a erosão pode ser acelerada antropicamente, principalmente, quando utilizada de forma inadequada. Tendo em vista tal problemática, busca-se metodologias e técnicas para o controle da erosão hídrica em estradas não pavimentadas mais condizentes com os processos que ocorrem em condições reais de campo.

PALAVRAS-CHAVE: perda de solo, conservação do solo, erosividade, estradas de chão.

WATER EROSION ON NON-PAVED ROADS AND STRATEGIES FOR THE CONTROL OF SEDIMENT PRODUCTION

ABSTRACT: This study aimed to review the literature on the occurrence of erosion on unpaved roads as well as the presentation of strategies to control the production and transport of sediments in road networks without surface coverage. Unpaved roads, neighborhood, or floors, as they are better known, are part of the road network in many developing countries like Brazil. These pathways are used in many times, as the only way for the flow of agricultural production, as well as access of rural populations to the nearest cities. Even with this strategic importance, the lack of maintenance of these roads causes a lot of economic, social, cultural and environmental damage, among the most serious soil loss and the formation of erosion. Despite being a natural geological phenomenon that occurs in the upper layers of the earth, erosion can be accelerate anthropically, especially when used improperly. In such a problematic view, seeks to methodologies and techniques for the control of water erosion on unpaved roads more consistent with the processes that occur in real field conditions.

KEYWORDS: soil loss, soil conservation, erosivity, dirt roads.

1 | INTRODUÇÃO

As estradas não pavimentadas ou vicinais constituem aproximadamente 80% da malha rodoviária brasileira, com 1,36 milhão de quilômetros, de um total de 1,7 milhão de quilômetros de estradas (DNIT, 2014).

Estas estradas apresentam fundamental importância para a economia brasileira, por ela escoando toda a produção agropecuária dos centros produtores até os consumidores finais, sendo a principal forma de transporte de alimentos. Além disso, proporcionam o acesso da população rural ao atendimento de serviços básicos como educação, saúde e necessidades de trabalho e desempenham função ambiental significativa na conservação do solo e dos recursos hídricos (Oliveira *et al.*, 2009).

Entretanto, a má conservação das estradas vicinais prejudica o escoamento da produção agrícola, de forma a dificultar, ou até mesmo impossibilitar o transporte de produtos e de pessoas. Isto acarreta o aumento dos custos de transporte, os

quais são repassados ao preço do produto final ao consumidor, além de afetar a qualidade de vida das comunidades rurais (Oliveira *et al.*, 2011).

Segundo Enriquez *et al.* (2015), as vias não pavimentadas são uma das responsáveis pela formação de sedimentos, com interferência direta nos processos hidrológicos e, o carreamento destes sedimentos provocam a erosão do solo, causado principalmente pelo escoamento superficial.

A erosão hídrica é definida por Morgan (2005) como a ação do despendimento e de carreamento das partículas de solo pela água da chuva, principalmente por meio do escoamento superficial. Este processo degradatório provoca consequências diretas à trafegabilidade e para as áreas circunvizinhas, como perdas de solo e comprometimento das vias, além do carreamento de sedimentos para os recursos hídricos, afetando sua qualidade e possíveis usos múltiplos.

O desenvolvimento de modelos de predição é importante para a escolha de uma técnica efetiva na contenção da erosão em estradas não pavimentadas, com consequente conservação dos recursos hídricos, visto que a conservação do solo é intimamente ligada à conservação da água, e dessa forma, os modelos até então desenvolvidos estão direcionados para a qualidade das águas.

Na literatura, são encontrados diversos estudos sobre erosão hídrica em estradas não pavimentadas, entretanto, muito concentradas no continente europeu. A escassez de publicações sobre as condições e as práticas conservacionistas aplicadas no Brasil, atrelada a importância econômica, social, cultural e ambiental destas vias para o país, faz com que mais estudos como este sejam essenciais para diagnosticar a condição das estradas vicinais e orientar ações futuras de conservação e melhoria destas vias.

Diante do exposto, o objetivo do presente estudo é apresentar uma revisão de literatura sobre a ocorrência da erosão hídrica em estradas não pavimentadas e a apresentação de estratégias para o controle da produção e de transporte de sedimentos.

2 | REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Malha rodoviária no Brasil

Países em desenvolvimento, como o Brasil, apresentam muitas estradas não pavimentadas. Segundo dados do Sistema Nacional de Viação – SNV de 2014, o Brasil conta com 1,7 milhão de quilômetros de estradas em seu território, sendo deste total, 1.363.740 quilômetros de estradas vicinais, constituindo 79,5% e, o percentual de estradas pavimentadas são de apenas 12,9%, com 221.820 quilômetros (DNIT, 2014).

A abertura das estradas brasileiras se deu sem qualquer tipo de planejamento,

seguindo basicamente a localização das propriedades rurais e pelas características do terreno, como tipo de solo e relevo que, em eventos climáticos extremos como chuvas torrenciais, facilitou a evolução de processos erosivos sobre o leito da estrada e suas margens, de forma a prejudicar seu uso e promover o escoamento superficial, ocasionando também problemas ambientais pelo carreamento de sedimentos aos corpos hídricos (Casarin e Oliveira, 2009).

A ausência de um sistema de drenagem de escoamento superficial é uma das responsáveis pela danificação de estradas não pavimentadas, de forma a provocar represamento de água no leito da estrada e nas suas marginais ou um escoamento acima das condições de que o solo consegue resistir. Estes problemas acontecem devido à falta de um projeto e de estruturas adequadas para estas estradas, ocasionando e agravando processos erosivos nas vias e suas marginais e, também, dificuldades no tráfego de veículos (Oliveira *et al.*, 2011).

Diversos autores elencam fatores importantes para o controle erosivo das estradas não pavimentadas, como a correta estimativa do sistema de drenagem, o conhecimento da capacidade restritiva do solo ao escoamento superficial, a adoção de práticas mecânicas de contenção, a erodibilidade, a tensão crítica de cisalhamento do solo e a taxa de erosão do solo (Griebeler *et al.*, 2005; Casarin e Oliveira, 2009; Enriquez *et al.*, 2015).

2.2 Erosão hídrica em estradas não pavimentadas

Aerosão de acordo com Rotta (2012) é conceituada como um processo mecânico, que incide na desagregação, transporte e deposição das partículas do solo. Morgan (2005) apresenta alguns agentes erosivos que contribuem para o desprendimento da partícula sólida como água, gelo, vento, variação de temperatura, organismos (plantas e animais) e o homem.

Já Koetz *et al.* (2009), aborda duas formas de processos erosivos: erosão natural ou geológica, e erosão acelerada. A erosão natural se desenvolve em condições de equilíbrio para a formação do solo, constitui-se um processo lento e construtivo, que não atinge o meio ambiente de forma negativa. Já a erosão acelerada, acontece devido a ações antrópicas, em que as taxas de erosão excedem às de formação do solo, conseqüentemente, leva a degradação do solo.

A erosão hídrica é o principal agente erosivo em estradas não pavimentadas. Silva (2011) subdivide a erosão hídrica em quatro fases: o impacto, desagregação, transporte e deposição. Em situações em que a intensidade de chuvas é superior a capacidade de infiltração no solo tem-se a produção do escoamento superficial, que além de arrastar os materiais desagregados pelo impacto das gotas de chuva, provocam também o desprendimento de partículas do solo. De acordo com Liu *et al.* (2014), esta capacidade de desprendimento pelo escoamento superficial é proporcional ao aumento da profundidade de escoamento e da inclinação da encosta.

Rotta (2012) apresenta o processo de erosão hídrica em duas formas, a laminar - que ocorre o escoamento difuso das águas, que resulta na remoção progressiva e uniforme dos horizontes superficiais do solo - e a linear - causada por concentrações do fluxo das águas de escoamento superficial em pequenos canais, podendo ser do tipo sulcos, ravinas ou voçorocas - no qual depende das condições superficiais e da forma de atuação do agente erosivo. Do mesmo modo, Carvalho *et al.* (2009) define a erosão hídrica, porém o autor refere-se à primeira como erosão em entressulcos e a segunda como erosão em sulcos.

Com o transporte dos sedimentos para os mananciais, os cursos hídricos têm sua capacidade de armazenamento de água diminuída que, conseqüentemente, leva a uma série de problemas, tais como: eventos frequentes de inundações, desequilíbrio do balanço de oxigênio dissolvido na água, elevação da turbidez, elevação dos custos de tratamento de água, aumento com custo de drenagem do reservatório e, principalmente o comprometimento estrutural das residências próximas ao recurso hídrico (Silva, 2011).

Estradas vicinais ou não pavimentadas são entendidas como elementos geográficos presentes nas paisagens rurais, que permitem a interligação entre regiões. Segundo Van Meerveld (2014), estas podem ser originadas de um caminho que se desenvolveu com o passar do tempo, ou projetadas e construídas de acordo com um projeto geométrico, seções transversais e um sistema de drenagem, sendo que a camada é o próprio solo natural.

Gallego *et al.* (2008) citado por Silva (2011) assegura que estradas não pavimentadas apresentam a característica de baixo tráfego de veículos, não ultrapassando uma média diária de 500 veículos, em que sua maior demanda está ligada com atividades agrícolas, pecuária e acessos a áreas florestais.

A manutenção das boas condições da disponibilidade da malha rodoviária é importante para a garantia do avanço econômico e social do país. Com isso, afirma Silva (2011) que no ponto de vista social, as estradas não pavimentadas consistem em uma infraestrutura essencial para as comunidades rurais, devidos aos benefícios proporcionados a elas, já que essas estradas oferecem acesso das pessoas à educação, ao trabalho e ao lazer, sendo muitas vezes o único caminho das comunidades rurais na busca por serviços essenciais disponíveis apenas nos centros urbanos.

As condições físicas das estradas não pavimentadas, segundo Van Meerveld (2014), dependem de fatores específicos de cada região, tais como: tipo de solo, clima, topografia, tráfego e frequência da manutenção.

Segundo Koetz (2009), um dos problemas em estradas não pavimentadas é a drenagem deficiente, relacionados com o mau dimensionamento dos sistemas que envolvem a drenagem, como canais e desaguadouros, ou a utilização de dados hidrológicos ou do solo não condizentes com a realidade do local.

O processo erosivo por escoamento superficial constitui um dos grandes

problemas associados a estradas não pavimentadas, ocasionando perdas de solo e comprometimento das vias, como consequências diretas. Geralmente, são estradas que não possuem projetos adequados e falta de manutenção.

Minella (2009) aponta alguns fatores responsáveis pela ocorrência da erosão e produção de sedimentos nas estradas não pavimentadas, dentre elas, pode-se citar a intensidade e duração das chuvas, características do material que compõe a superfície da estrada, características da estrada relacionadas à drenagem, declividade, tráfego, construção e manutenção das estradas e áreas externas que drenam para as estradas.

Uma estrada não pavimentada em boas condições deve apresentar resistência suficiente para suportar o tráfego das cargas. Para isso, é necessária a adoção de práticas, que segundo Minella (2009), devem ser preventivas e quando necessário à realização de manutenção, a fim de reduzir as taxas de perdas de solo.

2.3 Práticas de conservação

Medidas de controle do escoamento superficial e melhorias na infiltração, associado ao manejo do solo com vegetação, são práticas de conservação do solo que podem reduzir os problemas ocasionados pela erosão nas estradas não pavimentadas.

A escolha da estratégia depende de fatores como o clima, a topografia, a geologia, o tipo de solo, além da intensidade de tráfego, os tipos de veículos que trafegam com maior frequência pela estrada (Cao *et al.*, 2015). Para isso, estudos são realizados para desenvolver modelos de erosão em estradas não pavimentadas, que estimam a quantidade de sedimentos produzidos decorrentes do processo de erosão contribuindo para as escolhas de estratégias adequadas de manejo. No entanto, de acordo com Fu *et al.* (2010) uma das limitações é o acesso à dados de qualidade, visto que a maioria dos estudos de modelagem são direcionados à avaliar aspectos de qualidade das águas.

Nesse contexto, devido aos vários fatores controladores, da dificuldade e dos altos custos para observar e medir processos de erosão contínua durante escoamento ou eventos de erosão devido às escalas espaciais e temporais em que os processos ocorrem, modelos eficazes são necessários para prever a erosão do solo e o aporte de sedimentos em diferentes contextos ambientais (Jaafari *et al.*, 2015).

Cao *et al.*, (2013) simularam a produção de sedimentos e perdas de solo sob cinco diferentes intensidades de precipitação (43, 68, 83, 128, e 142 mm h⁻¹), três gradientes de inclinação (10-5%, 17-6% e 26-8%) para o desenvolvimento de um novo modelo em estradas não pavimentadas no Planalto de Loess na China. Nesse estudo a potência do escoamento pode ser um parâmetro para estimar as perdas de solo em entressulcos da superfície da estrada e baseado em outros modelos de perdas de solo, os autores desenvolveram uma nova equação de acordo com a intensidade da precipitação, a descarga do escoamento superficial e a declividade,

constatando que para essa condição um sistema de drenagem adequado e a redução da declividade dessa estrada, pode levar a minimização do aporte de sedimentos.

Jaafari *et al.* (2015) desenvolveram um modelo empírico abordando a produção de sedimentos e forma de aporte em estradas florestais de terra batida, como um dos indicadores de avaliação de impactos ambientais. O modelo de erosão estrada WARSEM (Departamento de Recursos Naturais do Estado de Washington) foi usado para modelar as taxas de aporte de sedimentos e de estimativa de erosão, sendo as principais vantagens alcançadas com o modelo escolhido, foi a capacidade de lidar com diferentes configurações ambientais, e simular os efeitos das Melhores Práticas de Manejo (BMPs) da estrada relacionada, podendo ser usado como diretriz para o desenvolvimento de planos de gestão de longo prazo.

Fu, Newham e Field (2009) aplicaram o modelo empírico de erosão de WARSEM em estradas não pavimentadas, desenvolvido pelo Departamento de Recursos Naturais do Estado de Washington, utilizado para estimar o aporte médio de sedimentos de longo prazo de estradas para cursos d'água e considera dados de comprimento da estrada, precipitação, a geologia da região, superfície, declive, largura da estrada e o tráfego e a distância da estrada e do córrego. Esses dados foram modificados de acordo com a disponibilidade dos dados encontrados para a região do sudeste da Austrália e sua aplicação pode ser adequada para outras regiões. Além disso, por esse modelo é possível simular diferentes condições de gestão para reduzir o aporte de sedimentos das estradas para os corpos d'água (Fu *et al.*, 2009).

O desenvolvimento de um novo modelo de bacia de infiltração que inclui os efeitos das tempestades espaçadas no tamanho da bacia foi usado para projetar uma bacia de infiltração de um trecho de estrada não pavimentada em João Pinheiro, no Estado de Minas Gerais, Brasil. O modelo foi avaliado em relação à taxa de infiltração, período de retorno da tempestade, e os parâmetros de dimensão da bacia. Os resultados mostraram que a taxa de infiltração foi a variável mais importante, afetando o tamanho da bacia e que os pequenos, mas espaçados eventos de tempestades influenciaram mais fortemente o tamanho da bacia do que grandes eventos de ocorrência isolada (Silva *et al.*, 2014).

Dentre as estratégias de redução da produção de sedimentos e erosão em estradas não pavimentadas a adoção de melhores práticas de manejo, levou a uma redução na produção de sedimentos de até 80% em estradas da região de Oklahoma, mesmo com um orçamento limitado (Turton *et al.*, 2009). Melhores Práticas de Gestão (BMPs) efetivas proporcionaram uma superfície estável, com tecido geotêxtil e cascalho, uma barra de drenagem adequada para a estrada, os canais estáveis para remover a água sem prejudicar o leito da estrada ou cortes na inclinação. Este trabalho sugere que onde as estradas estão profundamente incisadas, uma barra de drenagem adequada e estável não pode ser providenciada, visto que a superfície pode se tornar menos eficaz com o aumento da intensidade da

tempestade. As reduções na produção de sedimentos na estrada e do escoamento podem ser especialmente eficazes na melhoria da qualidade da água corrente rural, pois os sedimentos das estradas são adicionados diretamente aos riachos da região, onde os impactos são maiores (Turton *et al.*, 2009).

Evitar o acúmulo de água proveniente do escoamento superficial, tanto gerado na própria estrada como às suas margens é uma estratégia para reduzir os problemas de erosão em estradas não pavimentadas por meio da coleta dessa água direcionada para escoadouros naturais, artificiais, bacias de acumulação ou outro sistema de retenção situado na região marginal do terreno (Griebeler *et al.*, 2005)

Nesse contexto, um modelo de espaçamento entre desaguadouros foi desenvolvido por Griebeler *et al.*, (2005) com base nas características das áreas que contribuem para o escoamento (tensão de cisalhamento, resistência do solo e declividade do canal) e por meio de simulações, o modelo mostrou sensibilidade às alterações em características como erodibilidade e tensão crítica de cisalhamento do solo além da declividade, e permitiu alterações no aprofundamento tolerável para o canal para que os espaçamentos possam ser ampliados ou reduzidos.

3 | CONSIDERAÇÕES FINAIS

A importância das estradas não pavimentadas é imprescindível para o desenvolvimento socioeconômico do Brasil, pois se constitui como a principal rota para o escoamento da produção agropecuária brasileira, bem como ligação das populações rurais às cidades mais próximas.

Verifica-se que grande extensão da rede viária é composta por estradas não pavimentadas, pois sua execução é rápida e o seu custo de implantação, comparada com estradas pavimentadas, é mais baixo.

A manutenção e conservação dessas vias são de fundamental importância para a sociedade, pois o descaso com as mesmas provoca uma série de danos ambientais, dentre os mais graves, a perda de solo e a formação de processos erosivos.

O principal meio em que a erosão nesses locais ocorre é principalmente pela má drenagem das águas nos leitos e nas margens das estradas rurais. Portanto, para que o sistema de drenagem seja feito de forma adequada, é necessário o conhecimento da erodibilidade, capacidade de infiltração de água no solo e adoção de práticas mecânicas nos leitos e interceptação de águas pluviais através de dispositivos de captação.

Visto isso, percebeu-se que grande parte das estradas rurais não possuem dissipadores de energia que associado à declividade contribui ainda mais para o escoamento superficial, como também não há gestão e manejo com as práticas de conservação, que caso viesse a ser considerados como prioridade na elaboração e

manutenção das estradas, diminuiria drasticamente os problemas enfrentados com a produção de sedimentos e perdas de solo, e conseqüentemente, a erosão.

REFERÊNCIAS

Cao L, Zhang K, Dai H, Liang Y. **Modeling Interrill Erosion on Unpaved Roads in the Loess Plateau of China**. *L Degrad Dev*. 2015;26:825–832.

Carvalho DF de, Cruz ES da, Pinto MF, Silva LDB, Guerra JGM. **Características da chuva e perdas por erosão sob diferentes práticas de manejo do solo**. *Rev Bras Eng Agrícola e Ambient*. 2009;13:3–9.

Casarin RD, Oliveira EL de. **Controle de erosão em estradas rurais não pavimentadas, utilizando sistema de terraceamento com gradiente associado a bacias de captação**. *Irriga*. 2009;14:548–563.

DNIT. **Sistema Nacional de Viação [Internet]**. Brasília, DF: Departamento Nacional de Infraestrutura de Transportes 2014 [acesso em 13 jul. 2016]. Disponível em: <http://www.dnit.gov.br/sistema-nacional-de-viacao/sistema-nacional-de-viacao>

Enriquez AG, Silva DP, Pruski FF, Griebeler NP, Cecon PR. **Erodibilidade e tensão crítica de cisalhamento no canal de drenagem de estrada rural não pavimentada**. *Rev Bras Eng Agrícola e Ambient*. 2015;19:160–165.

Fu B, Newham LTH, Field JB. **Modelling erosion and sediment delivery from unsealed roads in southeast Australia**. *Math Comput Simul*. 2009;79:2679–2688.

Fu B, Newham LTH, Ramos-Scharrón CE. **A review of surface erosion and sediment delivery models for unsealed roads**. *Environ Model Softw*. 2010;25:1–14.

Griebeler NP, Pruski FF, Da Silva JMA, Ramos MM, Da Silva DD. **Modelo para a determinação do espaçamento entre desaguadouros em estradas não pavimentadas**. *Rev Bras Cienc do Solo*. 2005;29:397–405.

Jaafari A, Najafi A, Rezaeian J, Sattarian A. **Modeling erosion and sediment delivery from unpaved roads in the north mountainous forest of Iran**. *GEM - Int J Geomathematics*. Springer Berlin Heidelberg; 2015;6:343–356.

Koetz M, Pruski FF, Mehl HU, Silva DD da, Marques EAG. **Métodos para a determinação da erodibilidade e da tensão crítica de cisalhamento do solo em estradas não pavimentadas**. *Reveng*. 2009;110–119.

Liu YJ, Wang TW, Cai CF, Li ZX, Cheng DB. **Effects of vegetation on runoff generation, sediment yield and soil shear strength on road-side slopes under a simulation rainfall test in the three gorges reservoir area, China**. *Sci Total Environ*. Elsevier B.V.; 2014;485-486:93–102.

Minella JPG, Merten GH, Walling DE, Reichert JM. **Changing sediment yield as an indicator of improved soil management practices in southern Brazil**. *Catena*. Elsevier B.V.; 2009;79:228–236.

Morgan RPC. **Soil erosion and conservation**. 3º ed. Oxford: Blackwell; 2005.

Oliveira JF De, Griebeler NP, Correchel V, Silva VC Da. **Erodibilidade e tensão crítica de cisalhamento em solos de estradas não pavimentadas**. *Rev Bras Eng Agrícola e Ambient*. 2009;13:955–960.

Oliveira JF De, Griebeler NP, Garvil R a, Oliveira JDM, Rabelo MWDO. **Uso do software Estradas para determinação do espaçamento entre desaguadouros em estradas não pavimentadas do interior de Goiás.** Rev Ceres. 2011;58:17–22.

Rotta CM dos S. **Estudo da Recuperação de Áreas Degradadas Por Processos Erosivos: Procedimentos e Eficiência dos Métodos.** São Carlos: Universidade de São Paulo; 2012.

Silva DP da. **Modelo para dimensionamento de sistemas de drenagem de superfície em estradas não pavimentadas** [tese]. Viçosa: Universidade Federal de Viçosa; 2011.

Silva DP da, Pruski FF, Agouridis CT, Márcio J, Denver W, Meireles M. **Model for Designing Infiltration Basins in Tropical and Subtropical Climates with a Focus on Unpaved Roads.** J Hidrol Eng. 2014;19:1–5.

Turton DJ, Smolen MD, Stebler E. **Effectiveness of BMPs in reducing sediment from unpaved roads in the Stillwater Creek, Oklahoma Watershed.** J Am Water Resour Assoc. 2009;45:1343–1351.

van Meerveld HJ, Baird EJ, Floyd WC. **Controls on sediment production from an unpaved resource road in a Pacific maritime watershed.** Water Resour Res. 2014;50:4803–4820.

ESTUDO CATALÍTICO DA POLIMERIZAÇÃO RADICALAR MEDIADA POR $[Ni^{II}(N\text{-SALICILIDENO-CICLOOCTILAMINA})_2]$ EM ACETATO DE VINILA E METACRILATO DE METILA

Talita Teixeira da Silva

Departamento de Química, Universidade Estadual do Piauí-UESPI
Teresina-PI

Yan Fraga da Silva

Departamento de Química, Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho-UNESP
Presidente Prudente-SP

Manoel Henrique dos Santos Galvão

Departamento de Química, Universidade Estadual do Piauí-UESPI
Teresina-PI

Thais Teixeira da Silva

Departamento de Química, Universidade Estadual do Piauí-UESPI
Teresina-PI

Sâmia Dantas Braga

Departamento de Química, Universidade Federal do Piauí-UFPI
Teresina-PI

Maria das Dores Alves de Oliveira

Departamento de Química, Universidade Federal do Piauí-UFPI
Teresina-PI

Juliana Pereira da Silva

Departamento de Química, Universidade Estadual do Piauí-UESPI
Teresina-PI

Cristina Vidal da Silva Neta

Departamento de Química, Universidade Estadual do Piauí-UESPI

Teresina-PI

João Clécio Alves Pereira

Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo-USP
São Carlos-SP

Geraldo Eduardo da Luz Júnior

Departamento de Química, Universidade Estadual do Piauí-UESPI
Teresina-PI

Valdemiro Pereira de Carvalho Júnior

Departamento de Química, Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho-UNESP/SP
Presidente Prudente-SP

Nouga Cardoso Batista

Departamento de Química, Universidade Estadual do Piauí-UESPI
Teresina-PI

RESUMO: O complexo de níquel(II) da base de Schiff derivado da ciclooctilamina (1a) foi sintetizado: $[Ni^{II}(N\text{-salicilideno-ciclooctilamina})_2]$ (2a). A base de Schiff foi caracterizada por FTIR, UV-Vis e 1H -RMN. O complexo foi caracterizado por FTIR, UV-Vis e voltametria cíclica. Por modular a esfera de coordenação do complexo e modificar os efeitos estéricos e eletrônicos oferecidos pela base de Schiff, procuramos avaliar se esses efeitos podem alterar o controle e capacidade do complexo para polimerização de acetato de vinila (VAc)

e metacrilato de metila (MMA) via OMRP. As polimerizações foram iniciadas por azobisisobutironitrila (AIBN) a 55 °C e as melhores conversões foram obtidas usando a razão molar de $[\text{Monômero}]/[\text{AIBN}]/[\text{Ni}] = 542/3/1$. Em ambas as polimerizações, o aumento linear de massas moleculares com a conversão, polímeros com baixas polidispersibilidades e a correlação linear de $\ln([M]_0/[M]_t)$ ao longo do tempo indicaram que a concentração de radicais permaneceu constante durante a polimerização mediada por $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{N-salicilideno-ciclooctilamina})_2]$.

PALAVRAS-CHAVE: Base de Schiff; Complexo de Níquel; Acetato de Vinila; Metacrilato de Metila; OMRP.

STUDY OF CATALYTIC RADICAL POLYMERIZATION MEDIATED $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{N-SALICYLIDENE-CICLOOCTILAMINA})_2]$ VINYL ACETATE AND METHYL METHACRYLATE

ABSTRACT: The nickel(II) complex of Schiff base derived from cyclooctylamine (1a), was synthesized: $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{N-salicylidene-cyclooctylamine})_2]$ (2a). The Schiff base was characterized by FTIR, UV-Vis, and $^1\text{H-NMR}$. The complex was characterized by FTIR, UV-Vis and cyclic voltammetry. By modulating the coordination sphere of these complex and modifying the steric and electronic effects offered by the Schiff base, we sought to assess whether these effects can alter the controlling capacity of complex. The radical polymerization of vinyl acetate (VAc) or methyl methacrylate (MMA) initiated by azobisisobutyronitrile (AIBN) at 55°C was conducted. The best conversions were obtained using a ratio of $[\text{Monomer}]/[\text{AIBN}]/[\text{Ni}] = 542/3/1$. In both polymerizations, the linear increase of molecular weights with the conversion, polymers with low polydispersities, and the linear correlation of $\ln([M]_0/[M]_t)$ over time indicated that the concentration of radicals remained constant during polymerization as mediated by $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{N-salicylidene-cyclooctylamine})_2]$.

KEYWORDS: Schiff base; nickel complex; vinyl acetate; methyl methacrylate; OMRP.

1 | INTRODUÇÃO

Em 1992 foi relatado o primeiro exemplo de OMRP por Wayland, usando complexos porfirínicos de ródio(II) (WAYLAND; POZMIK; FRYD, 1992), desde então a OMRP tem chamado atenção dos pesquisadores, principalmente quando são catalisadas por complexos de coordenação de Co existindo até uma polimerização específica para esse metal a Polimerização Radicalar Mediada por Cobalto (CMRP). Além do cobalto, sistemas baseados em titânio, rutênio, ferro, vanádio, cromo, molibdênio e níquel também foram relatados (SMITH; MCNEIL; ABD-EL-AZIZ, 2010; DEBUIGNE; JÉRÔME; DETREMBLEUR, 2017; POLI, 2015), até mesmo como alternativa de catalisadores mais baratos para OMRP, apresentando também bons resultados, pois suas características eletrônicas e estéricas podem ser moldadas

através da substituição dos ligantes na esfera de coordenação (ALFREDO et al., 2013; DIAZ et al., 2011).

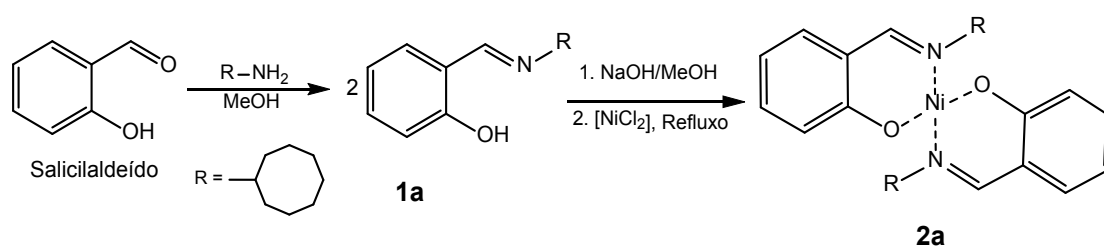
Na OMRP ocorre o processo de troca radicalar que permite um equilíbrio dinâmico entre os radicais livres em crescimento e as espécies dormentes, porém no caso dessa polimerização o complexo metálico é que atua como agente dormente no equilíbrio de ativação/desativação (GOTO e FUKUDA, 2004; HURTGEN et al., 2011). A OMRP pode ocorrer através de dois tipos distintos de mecanismo: mecanismo de terminação reversível (RT), o radical que se propaga é protegido e desativado reversivelmente pelo complexo metálico e o mecanismo de transferência degenerativa (DT), onde o complexo metálico é transferido de uma cadeia dormente, desprotegendo-a, para outra em propagação, protegendo-a (GOTO e FUKUDA, 2004; HURTGEN et al., 2011).

As bases de Schiff também conhecidas como iminas ou azometinas pertencem a uma classe de compostos orgânicos muito alterável e que possui uma variedade de substituintes (LI, et al., 2018; COLLINSON e FENTON, 1996; SONVESSO, 2017). Estas bases podem ser moderadamente instáveis e facilmente polimerizáveis quando derivadas de aldeídos alifáticos, ou serem ainda mais estáveis quando derivadas de aldeídos aromáticos por possuírem um sistema de conjugação eficaz (MATSUMOTO, 2013; MOHAMMED, 2011).

Com isso as bases de Schiff têm ganhado espaço e importância na química de coordenação (PRAKASH e ADHIKARI, 2011; GUPTA e SUTAR, 2008; SANGEETA, et al., 2018; AFONSO, et al., 2017), pois estão sendo cada vez mais utilizadas como ligantes para a formação de complexos com íons metálicos, principalmente metais de transição (BARFEIE, et al., 2018; KILINÇ, et al., 2018). Neste trabalho, propõe-se realizar um estudo da atividade do complexo de Ni(II) derivado de base de Schiff na síntese de polímeros via OMRP a partir de diferentes monômeros, e avaliar os resultados em função das características dos catalisadores, substratos e condições reacionais.

2 | EXPERIMENTAL

O complexo de níquel foi sintetizado a partir da reação de complexação entre o cloreto de níquel (NiCl_2) e o ligante *N*-Salicilideno-Ciclooctilamina (1a) desprotonado, numa proporção $[\text{Ni}]/[\text{L}] = 1:2$.



Estudos sobre a capacidade de controle da polimerização de acetato de vinila (VAc) e metacrilato de metila (MMA) para o complexo 2a foram realizados com AIBN como o iniciador sob a razão molar $[\text{Monômero}]/[\text{AIBN}]/[\text{Ni}]$ de 542/3/1. As reações foram realizadas a 55 °C durante 12 horas para o VAc e 6 horas para o MMA. As alíquotas foram retiradas sistematicamente da reação após certos intervalos de tempo e diluídas em tetraidrofurano (THF). A conversão do monômero foi acompanhada por cromatografia gasosa (CG) e os dados de distribuição de massa molecular foram obtidos através da cromatografia por permeação em gel (GPC).

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

A base de Schiff 1a o complexo de níquel 2a foram caracterizados por FTIR, UV-Vis, $^1\text{H-NMR}$. O espectro do ligante, e dos reagentes salicilaldeído e ciclooctilamina foram plotados juntamente (**Figura 1**) com o objetivo de comparar e correlacionar as principais bandas, investigando assim se a estrutura planejada foi obtida. A **Tabela 1** apresenta as principais bandas atribuídas.

No espectro do ligante sintetizado são destacadas duas bandas, que são O-H e C=N. A banda O-H apresentou baixa intensidade e foi identificada em 2726 cm^{-1} , porém possui um menor valor de número de onda quando comparada a banda O-H do salicilaldeído. A causa desse deslocamento é a interação que ocorre entre o hidrogênio presente na ligação O-H e o nitrogênio presente na ligação C=N, formando assim uma ligação de hidrogênio com o grupamento imina do ligante, gerando o deslocamento da banda para menor número de onda (IMRAN; IQBAL; LATIF, 2008; CISTERNA et al., 2017). A banda C=N foi identificada em 1627 cm^{-1} pertencente ao grupo azometina, é a banda de absorção que fornece maior indicativo para a formação desse ligante (IMRAN; IQBAL; LATIF, 2008; CISTERNA et al., 2017).

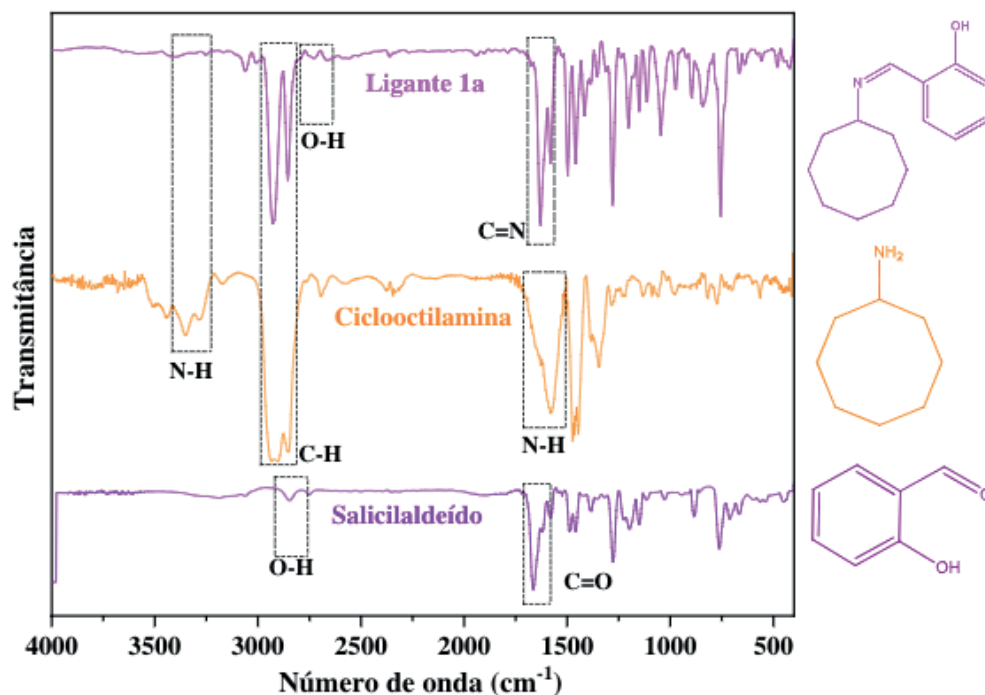


Figura 1. Espectro vibracional na região do infravermelho do ligante 1a, ciclooctilamina e salicilaldeído diluído em pastilha de KBr 1:100.

Composto	n(N-H)a	n(N-H)s	n(C=O)	n(C-H)	n(C=N)	n(O-H)
salicilaldeído	-	-	1663	-	-	2852
ciclooctilamina	3350	1579	-	2916	-	-
1a	-	-	-	2925	1627	2726

Tabela 1. Valores e atribuições das bandas características do espectro de absorção na região do infravermelho para os reagentes e ligante 1a. Os valores estão representados em número de ondas (cm^{-1}).

Realizou-se estudos de RMN de ^1H da base de Schiff em CDCl_3 , com o objetivo de confirmar a estrutura do ligante. A **Figura 2** mostra o espectro de RMN de ^1H do ligante 1a e na **Tabela 2** está sumarizado os valores de deslocamentos químicos obtidos do espectro com suas respectivas atribuições. Para comprovar a estrutura da molécula podemos contar com os sinais l e f pois são os H mais ácidos da molécula e mais desblindados devido estarem próximos de átomos eletronegativos (AFONSO, et al., 2017), confirmando então a estrutura proposta.

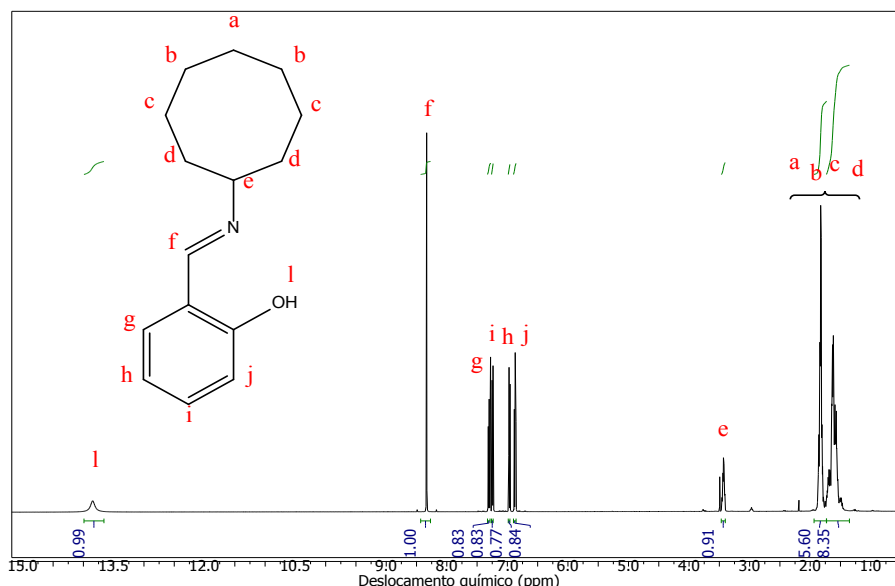


Figura 2. Espectro de RMN de ^1H do ligante 1a em CDCl_3 .

Ligante	Grupo	δ ^1H (ppm)/ (átomo)
1a	CH_2 Octil	1,45 - 1,90 (a-b-c-d) (14 H)
	CH-N Octil	3,40 - 3,45 (e) (1 H)
	CH Salicil	6,84 - 7,32 (j-h-i-g) (4 H)
	CH=N	8,3 (f) (1H)
	O-H Salicil	13,85 (l) (1H)

Tabela 2. Valores dos deslocamentos químicos para RMN de ^1H para o ligante 1a.

Foram feitas medidas de FTIR do ligante isolado e do complexo. Os espectros foram plotados juntamente para comparação e correlação das principais bandas presentes no ligante e complexo (**Figura 3**). Para compostos imínicos, uma das vibrações que fornece maior indicativo, tanto da formação do ligante quanto da possível coordenação dos nitrogênios ao centro metálico, é o estiramento da ligação do grupo azometina (C=N) (CISTERNA, et al., 2017; AMMAR, et al., 2017; CHANDRAKALA, et al., 2012). Outro forte indicio da formação do complexo foi o desaparecimento da banda O-H , remetendo a total desprotonação do ligante fazendo com que o oxigênio se coordenasse completamente ao centro metálico. Outro fator que corrobora para complexação do ligante ao centro metálico através do oxigênio e nitrogênio é o aparecimento de bandas na região de 400 a 600 cm^{-1} este sinal pode ser atribuído a banda Ni-N e Ni-O (AMMAR, et al., 2017; SINGH, et al., 2014). A **Tabela 3** sumariza as principais bandas atribuídas.

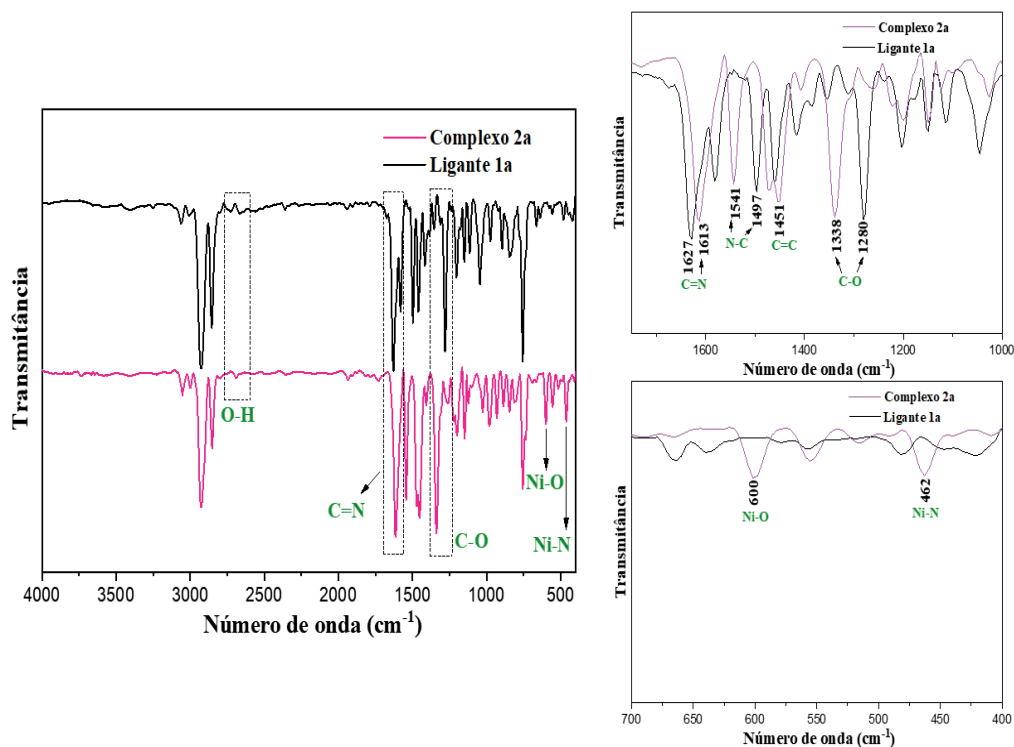


Figura 3. Espectro vibracional na região do infravermelho do ligante 1a e complexo 2a diluído em pastilha de KBr 1:100.

Composto	n(C-O)	n(C=N)	n(N-C)	n(O-H)	n(Ni-N)	n(Ni-O)
1a	1280	1627	1497	2728	-	-
2a	1338	1613	1541	-	462	600

Tabela 3. Valores e atribuições das bandas características do espectro de absorção na região do infravermelho para o ligante 1a e complexo 2a.

Para caracterização por espectroscopia no UV-Vis realizou-se a comparação dos espectros do ligante livre e do complexo (**Figura 4**) as bandas e suas respectivas atribuições estão sumarizadas na Tabela 4. O espectro eletrônico do ligante 1a apresenta fortes bandas de absorção na região ultravioleta (316 - 318 nm), que pode ser atribuída às transições intraligantes, que no caso deste ligante, pode estar encoberta (AFONSO, et al., 2017; BÖTTCHER, et al., 1997). No espectro eletrônico do complexo 2a, essa banda mostra um deslocamento hipsocrômico, as próximas bandas se apresentam na região do ultravioleta entre ca. 363 e 414 nm e são atribuídas a transferência de carga do metal para o ligante (MLCT) (BÖTTCHER, et al., 1997; ERDEM, et al., 2009). Esses resultados indicam a coordenação do ligante ao centro metálico. Na região entre 410 - 414 nm, as bandas de transição $d \rightarrow d$ são atribuíveis (CHANDRAKALA, et al., 2012; ERDEM, et al., 2009; ROTTHAUS, et al., 2006).

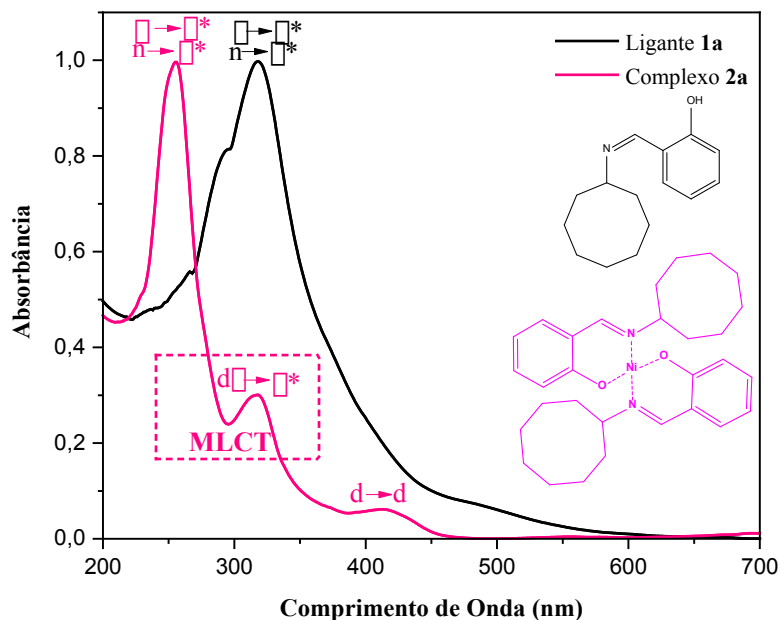


Figura 4. Espectros de absorção na região do UV-Vis para o ligante 1a e complexo 2a em CHCl_3 a $25\text{ }^\circ\text{C}$; $[\text{Ni}] = 1 \times 10^{-5}\text{ M}$.

Compostos	Bandas (nm) e Atribuições	
	Ligante	Complexo
1a-2a	318 ($\pi \rightarrow \pi^*$) / ($n \rightarrow \pi^*$)	247 ($\pi \rightarrow \pi^*$) / ($n \rightarrow \pi^*$)
		322 (MLCT) 413 ($d \rightarrow d$)

Tabela 4. Valores das bandas e atribuição características do espectro eletrônico na região do ultravioleta-visível para o ligante 1a e complexo 2a.

A eficiência mediadora de um complexo no controle da OMRP e de outras polimerizações depende, entre outras propriedades de um par redox de elétrons, por isso a importância do estudo deste por Voltametria Cíclica pois o equilíbrio de ativação/desativação das espécies participantes do mecanismo da polimerização pode estar diretamente relacionado ao equilíbrio redox que o complexo de níquel sofre ao ir para o estado de oxidação Ni^{3+} e voltar para o estado de redução Ni^{2+} (O'REILLY, et al., 2006).

O filme do complexo 2a foi eletrodepositado de acordo com o modelo potenciodinâmico. Na **figura 5** observamos um aumento da corrente de pico anódico e catódico com o aumento do número de ciclos devido ao crescimento do filme. Constatou-se um crescimento da separação do potencial de pico anódico-catódico (ΔE_p), esse comportamento indica uma diminuição da atividade eletroquímica do complexo 2a que prejudica a formação de camadas subsequentes (ZHANG, et al., 2012). Após o primeiro ciclo foi observado um decréscimo na corrente de pico, que pode ser avaliado pela diminuição da atividade redox do filme do complexo devido à oxidação irreversível do ligante (VILAS-BOAS, et al., 1997; ARDASHEVA, et al., 2004), à decomposição de solvente ou a outras reações de adsorção de intermediários

/ dímeros presentes na solução (COUPER; PLETCHER; WALSH, 1990).

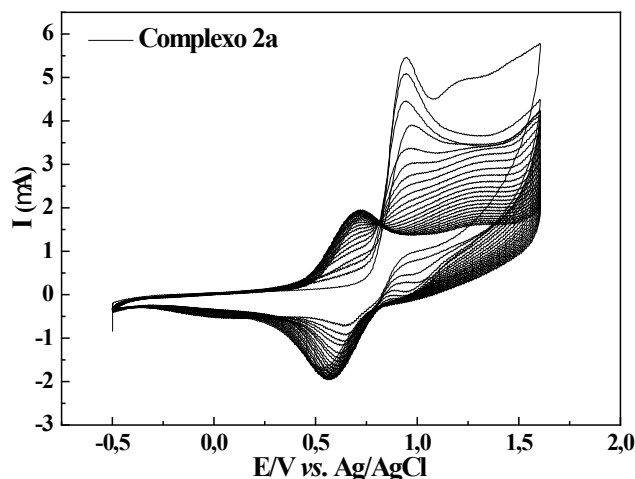


Figura 5. Voltamograma cíclico do complexo 2a em CH₂Cl₂ a 25 °C. [Ni] = 10 mM; [n-Bu₄NPF₆] = 0,1 M. Varredura anódica de -0,5 a 1,6 V e taxa de varredura de 100 mV s⁻¹.

Alguns critérios precisam ser correspondidos para que os processos eletroquímicos sejam considerados reversíveis. Um desses critérios é o cálculo da variação de energia potencial pela equação: $|\Delta E| = |E_{pa} - E_{pc}| = 0,059/n$, que precisa ser igual a $0,059/n$, onde n é o número de elétrons envolvidos no processo (AFONSO, et al., 2017; SAWYER; SOBKOWIAK; ROBERTS, 1995). Os valores do potencial de pico anódico (E_{pa}) e potencial de pico catódico (E_{pc}) foram de 0,721V e 0,553V respectivamente. Apesar do complexo 2a apresentar um processo redox atribuível ao par redox Ni(II)/Ni(III), de acordo com o valor obtido 0,168V do potencial de pico anódico-catódico (ΔE_p), o complexo analisado não possui processo eletroquímico reversível, este foi considerado como processo irreversível. Essa irreversibilidade pode estar relacionada à reorganização da esfera de coordenação, tal como isomerismo de ligação, ou uma mudança na estrutura do complexo no estado oxidado (RIGA, et al., 2017). Contudo apesar de não apresentarem comportamento reversível, essa condição é necessária, mas não suficiente para a eficiência na OMRP.

Com o objetivo de entender o comportamento do complexo frente a OMRP do acetato de vinila e metacrilato de metila, realizou-se uma otimização dos procedimentos de catálise em relação à razão monômero:iniciador:catalisador, tempo e temperatura de reação. Os resultados mais satisfatórios deste trabalho encontram-se na proporção [Monômero]/[AIBN]/[Ni] = 542/3,25/1.

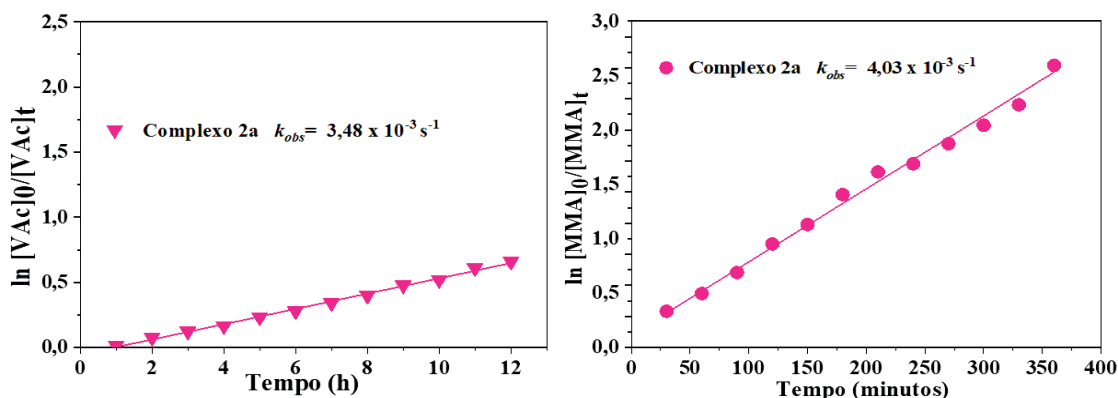


Figura 6. Gráfico de dependência do $\ln([Mon\hat{o}mero]_0/[Mon\hat{o}mero]_t)$ pelo tempo de polimerização OMRP de VAc (∇) e MMA (\bullet) com complexo 2a; $[Mon\hat{o}mero]/[AIBN]/[Ni] = 542/3/1$ com complexo in bulk a 55 °C.

Os estudos cinéticos de polimerização mediados pelo complexo 2a apresentam uma correlação linear de $\ln([Mon\hat{o}mero]_0/[Mon\hat{o}mero]_t)$ como função do tempo (**Figura 6**), com uma constante de taxa de pseudo-primeira ordem (k_{obs}) igual $3,48 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ para VAc (∇) e $4,03 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ para MMA (\bullet). Esse comportamento indica que a concentração de monômero pode ser considerada constante, de modo que a velocidade da polimerização depende apenas da concentração dos radicais que entram na reação. O perfil linear também indica que uma concentração constante de radicais propagantes ($[R\cdot]$) foi alcançada durante o curso da reação (RIGA, et al., 2017; LI, et al., 2008).

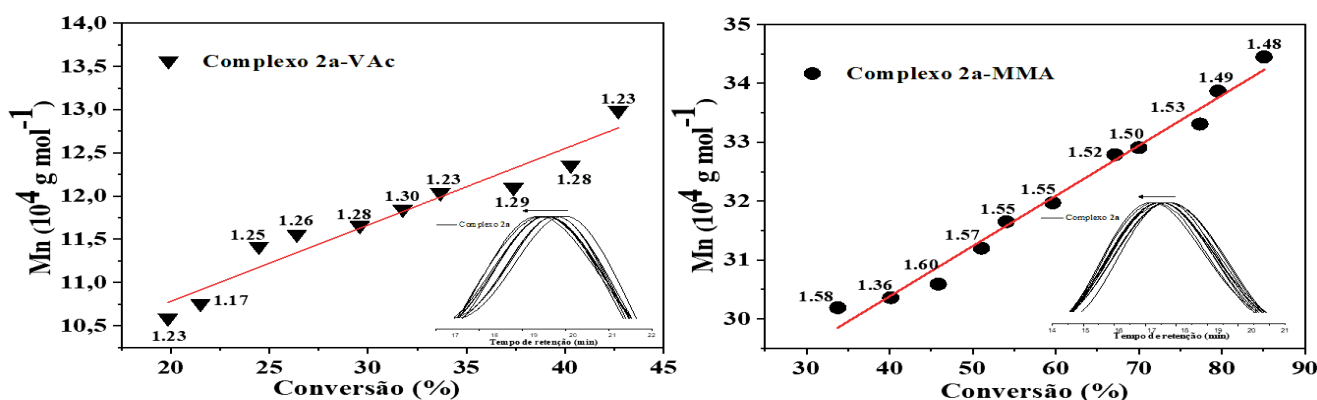


Figura 7. Gráfico da dependência do M_n com a conversão para OMRP de VAc (∇) e MMA (\bullet) com complexo 2a; $[Mon\hat{o}mero]/[AIBN]/[Ni] = 542/3/1$ com complexo in bulk a 55 °C.

O aumento linear da massa molecular com a conversão (**Figura 7**), em conjunto com IPDs para o VAc ilustra um certo nível de controle sobre a polimerização utilizando o complexo **2a** como mediador. Os IPDs foram relativamente baixos (média $\leq 1,3$), no entanto os pesos moleculares experimentais foram um pouco mais elevados que os valores teóricos (**Tabela 5**). As curvas de distribuição de peso molecular

foram monomodais ao longo da polimerização, isso pode ser atribuído ao número de cadeias radicalares crescentes que são maiores ou menores do que o esperado, resultando em um aumento/diminuição efetivo da concentração de monômeros.

Observa-se que houve um aumento linear no peso molecular com a conversão de MMA e valores moderados de IPDs (as curvas de distribuição de peso molecular foram monomodais) (**Figura 7**), o que é indicativo de polimerização controlada com complexo 2a. Os resultados de IPD com MMA como monômero não indicam um controle perfeito da reação com valores entre 1,4 e 1,5 no entanto, o aumento dos valores de M_n sugere que os complexos são capazes de evitar a quebra da cadeia que poderia eventualmente dar origem a polímeros com pesos moleculares mais baixos (RIGA, et al., 2017; MATYJASZEWSKI e XIA, 2001). Os pesos moleculares foram superiores aos valores teóricos.

Complexo 2a-VAc				Complexo 2a-MMA			
Tempo (h)	M_n (te)(10^4)	M_n (exp)(10^4)	IPD	Tempo (min)	M_n (te)(10^4)	M_n (exp)(10^4)	IPD
1	5,81	9,03	1,22	30	16,40	30,08	1,57
2	6,93	10,23	1,23	60	17,94	30,19	1,58
3	7,54	10,59	1,23	90	21,32	30,36	1,36
4	8,17	10,76	1,17	120	24,36	30,59	1,60
5	9,30	11,42	1,25	150	27,12	31,20	1,57
6	10,03	11,56	1,26	180	28,72	31,65	1,55
7	11,24	11,66	1,28	210	31,68	31,97	1,55
8	12,07	11,85	1,30	240	35,66	32,79	1,52
9	12,80	12,04	1,23	270	37,19	32,91	1,50
10	14,21	12,10	1,29	300	41,09	33,31	1,53
11	15,32	12,36	1,28	330	42,26	33,87	1,49
12	16,23	12,99	1,23	360	45,20	34,45	1,48

Tabela 5. Valores de M_n (th), M_n (exp) e IPD no tempo de reação para a OMRP de VAc e MMA com complexo 2a; $[Mon\acute{o}mero]/[AIBN]/[Ni]= 542/3/1$ com de complexo in bulk a 55 °C.

$$M_n,te = [VAc]_0/[Co]_0 \times MW(monomer) \times conv (\%).$$

REFERÊNCIAS

AFONSO, M. B. A.; CRUZ, T. R.; SILVA, Y. F.; PEREIRA, JOÃ. CLÉ. A.; MACHADO, A. E. H.; GOI, B. E.; LIMA-NETO B. S.; CARVALHO-JR V. P. **Ruthenium(II) complexes of Schiff base derived from cycloalkylamines as pre-catalysts for ROMP of norbornene and ATRP of methyl methacrylate.** Journal of Organometallic Chemistry, v. 851, p. 225-234, 2017.

ALFREDO, N. V.; AGUILAR-LUGO, C.; GONZALEZ, O. D.; LE LAGADEC, R.; ALEXANDROVA, L. **Cyclometalated Ruthenium(II) Complex as a Versatile Catalyst for Living/Controlled Radical Polymerization of Hydrophobic and Hydrophilic Monomers.** Macromol. Symp., p. 10–20, 2013.

AMMAR, R. A.; ALAGHAZ, A. -N. M. A.; ZAYED, M. E.; AL-BEDAIR, L. A. **Synthesis, spectroscopic, molecular structure, antioxidant, antimicrobial and antitumor behavior of Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II) and Zn(II) complexes of O2N type tridentate chromone-2-carboxaldehyde Schiff's base ligand.** Journal of Molecular Structure, v. 1141, p. 368-381, 2017.

ARDASHEVA, L. P.; VOVK, G. V.; PCHELOVA, L. G.; SHAGISULTANOVA, G. A. **Anodic electrochemical polymerization of complexes [Ni(Salpn-1,3)] and [Cu(Salpn-1,3)]**. Russ. J. Appl. Chem., v. 77, p. 1962, 2004.

BARFEIE, H.; GRIVANI, G.; EIGNER, V.; DUSEK, M.; KHALAJI, A.D. **Copper(II), nickel(II), zinc(II) and vanadium(IV) Schiff base complexes: Synthesis, characterization, crystal structure determination, and thermal studies**. Polyhedron, v. 146, p. 19-25, 2018.

BÖTTCHER, A.; TAKEUCHI, T.; HARDCASTLE, K. I.; MEADE, T. J.; GRAY, H. B.; WIKEL, D. C.; KAPON, M.; DORI, Z. **Spectroscopy and electrochemistry of cobalt(III) schiff base complexes**. Inorganic Chemistry, v. 36, n. 12, p. 2498-2504, 1997.

CHANDRAKALA, M.; NANJE GOWDA, N. M.; MURTHY, K. G. S.; NAGASUNDARA, K. R. **Activation of – N=CH – bond in a Schiff base by divalent nickel monitored by NMR evidence**. Magnetic Resonance in Chemistry, v. 50, p. 335-340, 2012.

CISTERNA, J.; ARTIGAS, V.; FUENTEALBA, M.; HAMON, P.; MANZUR, C.; DORCET, V.; HAMON, J-R.; CARRILLO, D. **Nickel(II) and copper(II) complexes of new unsymmetrically-substituted tetradentate Schiff base ligands: Spectral, structural, electrochemical and computational studies**. Inorganica Chimica Acta, v. 462, p. 266–280, 2017.

COLLINSON, S. R.; FENTON, D. E. **Metal complexes of bibracchial Schiff base macrocycles**. Coordination Chemistry Reviews, v. 148, p. 19-40, 1996.

COUPER, A.M.; PLETCHER, D.; WALSH, F.C. **Electrode materials for electrosynthesis**. Chem. Rev., v. 90, p. 837, 1990.

DEBUIGNE, A; JÉRÔME, C.; DETREMBLEUR, C. **Organometallic-mediated radical polymerization of ‘less activated monomers’: Fundamentals, challenges and opportunities**. Polymer, v. 115, p. 285-307, 2017.

DIAZ, M. O. G.; MORALES, S. L.; LE LAGADEC, R.; ALEXANDROVA, L. **Homogeneous Radical Polymerization of 2-Hydroxyethyl Methacrylate Mediated by Cyclometalated Cationic Ruthenium(II) Complexes with PF₆ -and Cl- in Protic Media**. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, v. 49, p. 4562–4577, 2011.

ERDEM, E.; SARI, E. Y.; KILINÇARSLAN, R.; KABAY, N. **Synthesis and characterization of azo-linked Schiff bases and their nickel(II), copper(II), and zinc(II) complexes**. Transition Metal Chemistry, v. 34, n. 2, p. 167-174, 2009.

GOTO, A.; FUKUDA, T. **Kinetics of living radical polymerization**. Progress in Polymer Science, v. 29, n. 4, p. 329-385, 2004.

GUPTA, K.C.; SUTAR, A. K. **Catalytic activities of Schiff base transition metal complexes**. Coord. Chem. Rev. v. 252, p. 1420-1450, 2008.

HURTGEN, M.; DETREMBLEUR, C.; JÉRÔME, C.; DEBUIGNE, A. **Insight into organometallic-mediated radical polymerization**. Polym Rev, v. 51, p. 188-213, 2011.

IMRAN, M.; IQBAL, J.; LATIF, S. **Synthesis, Characterization and Biological Properties of p-Nitrosalicylidene Aniline and its Complexes with Ni(II), Co(II), Cu(II), and Zn(II)**. Journal of the Chemical Society of Pakistan, v. 30, n. 4, p. 594-598, 2008.

KILINÇ, D.; ŞAHİN, Ö. **Synthesis of polymer supported Ni (II)-Schiff Base complex and its usage as a catalyst in sodium borohydride hydrolysis**. International Journal of Hydrogen Energy (2018), doi:doi.org/10.1016/ j.ijhydene.2018.02.023.

LI, S.; DE BRUIN, B.; PENG, C. H.; FRYD, M.; WAYLAND, B. B., **Exchange of Organic Radicals with Organo-Cobalt Complexes Formed in the Living Radical Polymerization of Vinyl Acetate**. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 130, n. 40, p. 13373-13381, 2008.

LI, X.; ZHANG D.; LIU, Z.; XU, Y.; WANG, D. **Synthesis, Characterization of a Ternary Cu(II) Schiff Base Complex with Degradation Activity of Organophosphorus Pesticides**. *Inorganica Chimica Acta*, v. 471, n. 24, p. 280-289, 2018.

MATSUMOTO, M. Y. **Síntese, caracterização, atividade antineoplásica e catalítica de complexos de níquel (II) derivados de bases de schiff**. 2013. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia Ambiental). Universidade Federal da Grande Dourados, Dourados-MS, 2013, 74 f.

MATYJASZEWSKI, K.; XIA, J. **Atom Transfer Radical Polymerization**. *Chem. Rev.*, v. 101, n. 9, p. 2921-2990, 2001.

MOHAMMED, M. Q. **Synthesis and characterization of new Schiff bases and evaluation as Corrosion inhibitors**. *Journal of Basrah Researches Sciences*, v. 37, n. 4, p. 116-130, 2011.

O'REILLY R.K. et al. **Nickel(II) α -diimine catalysts for the atom transfer radical polymerization of styrene**. *Inorganica Chimica Acta*, v. 359, p. 4417-4420, 2006.

POLI, R. **New Phenomena in Organometallic-Mediated Radical Polymerization (OMRP) and Perspectives for Control of Less Active Monomers**. *Chem. Eur. J.*, v. 21, p. 6988–7001, 2015.

PRAKASH, A.; ADHIKARI, D. **Application of Schiff bases and their metal complexes-A Review**. *International Journal of ChemTech Research*, v. 3, n. 4, p. 1891-1896, 2011.

RIGA, B. A.; NEVES, M. D.; MACHADO, A. E. H.; ARAÚJO, D. M. S.; SOUZA, J. R.; NASCIMENTO, O. R.; SANTANA, V. T.; CAVALHEIRO, C. C. S.; CARVALHO-JR, V. P.; GOI, B. E. **Synthesis of cobalt(II)- α -diimines complexes and their activity as mediators in organometallic mediated radical polymerization of vinyl acetate**. *Inorg. Chim. Acta*, v. 471, p. 620, 2017.

ROTHHAUS, O.; THOMAS, F.; JARJAYES, O.; PHILOUZE, C.; SAINT-AMAN, E.; PIERRE, J. L. **Valence Tautomerism in Octahedral and Square-Planar Phenoxyl–Nickel(II) Complexes: Are Imino Nitrogen Atoms Good Friends?**. *Chem. Eur. J.*, v. 12, p. 6953–6962, 2006.

SANGEETA, S.; AHMAD, K.; NOORUSSABAH, N.; BHARTI, S.; MISHRA, M. K.; SHARMA, S. R.; CHOUDHARY, M. **Synthesis, crystal structures, molecular docking and urease inhibition studies of Ni(II) and Cu(II) Schiff base complexes**. *Journal of Molecular Structure*, v. 1156, p. 1-11, 2018.

SAWYER, D. T., SOBKOWIAK, A., ROBERTS JR., J. L., **Electrochemistry for Chemists**, 2 ed, Hoboken: Wiley Interscience, 1995.

SINGH, V. P.; SINGH, S.; SINGH, D. P.; TIWARI, K.; Mishra, M. **Synthesis, spectroscopic (electronic, IR, NMR and ESR) and theoretical studies of transition metal complexes with some unsymmetrical Schiff bases**. *Journal of Molecular Structure*, v. 1058, p. 71–78, 2014.

SMITH, K. M.; MCNEIL, W.S.; ABD-EL-AZIZ, A.S. **Organometallic-Mediated Radical Polymerization: Developing Well-Defined Complexes for Reversible Transition Metal- Alkyl Bond Homolysis**. *Macromol. Chem. Phys.* v. 211, p. 10-16, 2010.

SONVESSO, C. S. M. **Filmes finos de complexos metálicos: efeito da arquitetura supramolecular na aplicação de eletrodos modificados como sensores para catecolaminas**. 2017. Tese (Doutorado)–Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências e Tecnologia, Presidente Prudente-SP, 2017, 154 f.

VILAS-BOAS, M.; FREIRE, C.; CASTRO, B.; CHRISTENSEN, P. A.; HILLMAN, A. R. **New Insights**

into the Structure and Properties of Electroactive Polymer Films Derived from [Ni(salen)]. Inorganic Chemistry, v. 36, n. 22, p. 4919, 1997.

WAYLAND, B. B.; POZMIK, G.; FRYD, M. **Mettalloradical reactions of rhodium(II) porphyrins with acrylates: reduction, coupling, and photopromoted polymerization.** Organometallics, v. 11, n. 11, p. 3534-3542, 1992.

ZHANG, Y. K.; LI, J. L.; GAO, F.; KANG, F. Y.; WANG, X. D.; YE, F.; YANG, J. **Electropolymerization and electrochemical performance of salen-type redox polymer on different carbon supports for supercapacitors.** Electrochim. Acta, v. 76, p. 1., 2012.

DETERMINAÇÃO DE MERCÚRIO TOTAL E ORGÂNICO EM AMOSTRAS DE PRÓPOLIS E GEOPRÓPOLIS DO ESTADO DO PARÁ

Brenda Tayná Silva da Silva

Universidade Federal do Pará, Faculdade de
Química
Belém-Pará

Kelly das Graças Fernandes Dantas

Universidade Federal do Pará, Faculdade de
Química
Belém-Pará

RESUMO: Este estudo teve como objetivo a determinação de mercúrio total e orgânico (metilmercúrio) em amostras de própolis e geoprópolis de localidades do Estado do Pará. O mercúrio total foi determinado por espectrometria de absorção atômica com decomposição térmica e amalgamação (TDA AAS). Antes da determinação de mercúrio orgânico por TDA AAS, as amostras foram submetidas a extração do metilmercúrio em forno de micro-ondas com cavidade usando sensor de fibra óptica. Os teores de mercúrio total e orgânico encontrados nas amostras estavam abaixo do valor máximo permitido para mercúrio em alimentos. Nas amostras estudadas não foi encontrado predominância da forma mais tóxica do mercúrio.

PALAVRAS-CHAVE: Mercúrio; metilmercúrio; própolis; geoprópolis; analisador direto de mercúrio.

DETERMINATION OF TOTAL AND ORGANIC MERCURY IN PROPOLIS AND GEOPROPOLIS SAMPLES OF THE PARÁ STATE

ABSTRACT: The aim of this study was to determine total and organic mercury (methylmercury) in propolis and geopropolis samples from localities in the Pará State. Total mercury was determined by atomic absorption spectrometry with thermal decomposition and amalgamation (TDA AAS). Before the determination of organic mercury by TDA AAS, the samples were subjected to extraction of the methylmercury in a microwave oven with cavity using a fiber optic sensor. The total and organic mercury contents found in the samples were below the maximum value allowed for mercury in food. In the studied samples no predominance of the most toxic form of mercury was found.

1 | INTRODUÇÃO

A apicultura é uma importante atividade econômica, sendo que a exportação brasileira deste produto e de seus derivados (geléia real, própolis) é significativa e importante. As espécies usadas são a *Apis mellifera* e os Meliponíneos, ou seja, as denominadas “abelhas sem ferrão”(EMBRAPA,2004).

A própolis e a geoprópolis tem sido utilizada para fins terapêuticos em humanos e animais, em virtude de suas propriedades farmacológicas. Foram encontradas na literatura que a própolis e a geoprópolis possuem diversas atividades, incluindo atividade anti-inflamatória (MIRZOEVA & CALDER, 1996), antimicrobiana, antioxidante (LIMA, 2015) e atividade antitumoral (ASSUNÇÃO, 2008).

O método de biomonitoração vem aumentando especialmente para a monitoração da poluição do ar. O comportamento de forrageamento das abelhas em busca de néctar, resinas de plantas e água tem feito as abelhas visitarem mais de mil flores na fronteira de 7 km² ao redor de sua colméia. Por causa da sua grande mobilidade e contato direto com o meio ambiente dos apiários, as abelhas entram em contato com as amostras através da inalação, da digestão e de seus corpos que são cobertos por cabelo, carregando-os à colmeia. Sendo assim, os produtos produzidos pelas abelhas podem ser usados como indicador de contaminação ambiental (MATIN *et al.* 2016).

O mercúrio pode ser encontrado no meio ambiente em várias espécies químicas. Todas as espécies de mercúrio são consideradas tóxicas, mas as espécies orgânicas tais como metilmercúrio (MeHg⁺) e etilmercúrio são consideradas as mais tóxicas quando comparado ao mercúrio elementar e suas espécies inorgânicas. Métodos analíticos precisos tem sido necessário para avaliar a real toxicidade das amostras quando apresentam teores elevados de mercúrio (PAIVA *et al.* 2016).

Várias técnicas analíticas vêm sendo usadas na determinação de mercúrio total (espectrometria de absorção atômica usando geração de hidreto, espectrometria de emissão óptica com plasma induzido e entre outras. Por outro lado, a análise de mercúrio orgânico tem sido realizada usando técnicas de separação cromatográfica com diferentes detectores (cromatografia gasosa, cromatografia líquida e entre outras). Atualmente, a espectrometria de absorção atômica com decomposição térmica e amalgamação (TDA AAS) também vem sendo usada para determinação de mercúrio total e orgânico (PAIVA *et al.* 2016). Esta técnica tem a vantagem de realizar a análise direta de mercúrio total sem nenhum tratamento prévio da amostra, enquanto que para mercúrio orgânico há a necessidade de uma extração do mercúrio orgânico com posterior determinação por TDA AAS.

O risco de intoxicação pela ingestão de alimentos contaminados com mercúrio depende do teor de mercúrio, a quantidade ingerida e a frequência de ingestão, pois estes fatores são determinantes para acumulação de metilmercúrio no organismo humano. Atualmente, só existe no Brasil o limite de tolerância de mercúrio em alimentos (0,5 mg/kg).

A emissão natural de mercúrio é devida à gaseificação da crosta terrestre, emissões vulcânicas e evaporação natural de corpos d'água. A mineração de ouro e prata, a extração de mercúrio, a queima de combustíveis fósseis e a fabricação de cimento são exemplos de fontes antropogênicas de mercúrio (SOUSA & BARBOSA, 2000).

Os solos possuem uma elevada capacidade de reter e armazenar mercúrio,

devido ao forte acoplamento deste com o carbono presente nos solos. Os solos argilosos apresentam aparentemente uma elevada capacidade de reter mercúrio, podendo acumulá-lo por muitos anos. No entanto, a quantidade de mercúrio acumulada no solo dependerá da história de deposição, da idade e das características deste solo (BISINOTI & JARDIM, 2004).

Alguns estudos indicam que o homem não é o único responsável pelas emissões de mercúrio na Amazônia. Em avaliações das características climáticas 30.000 anos atrás foi possível associar o clima mais seco predominante na Amazônia neste período a emissões mais importantes de mercúrio (Lacerda et al., 1999). A explicação dada por Lacerda e colaboradores indica que a presença mais intensa de incêndios florestais lançariam o mercúrio presente nos solos e na biomassa vegetal na atmosfera, aumentando assim as concentrações do mercúrio em ambientes menos sujeitos à queima (WASSERMAN et al., 2001).

Roulet e Lucotte (1995) encontraram concentrações bastante elevadas de mercúrio em solos amazônicos. Segundo estes autores, o mercúrio forma algum tipo de complexo com o ferro. A natureza destes complexos é ainda uma incógnita, já que a relação entre estes dois metais foi detectada a partir de coeficientes de correlação feitos em perfis de solo. De acordo com eles, esta associação seria amplamente verificável em toda a Amazônia e assim o mercúrio teria uma origem natural e não antropogênica como era imaginado. WASSERMAN et al. (2001) realizaram balanços das emissões oriundas da retirada do ouro na Amazônia e chegaram à conclusão de que seria necessário dez vezes mais garimpo para justificar as quantidades observadas, concluindo assim, que 90% do mercúrio presente nos solos seria natural.

Poucos estudos tem sido encontrados na literatura sobre determinação de mercúrio total em própolis (MATIN et al., 2016, BENVÉHI & BERMEJO, 2013) e nenhum estudo foi encontrado sobre determinação de mercúrio total em amostras de geoprópolis. Além disso, nenhum estudo foi encontrado para determinação de mercúrio orgânico em amostras de própolis e geoprópolis. Sendo assim, este estudo teve como objetivo investigar os teores de mercúrio total e orgânico (metilmercúrio) em amostras de própolis e geoprópolis por espectrometria de absorção atômica com decomposição térmica e amalgamação (TDA AAS).

2 | OBJETIVO

Determinação direta mercúrio total e orgânico em amostras de própolis e geoprópolis.

3 | MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Instrumentos e acessórios

Na secagem das amostras de própolis e geoprópolis, foi utilizada uma estufa microprocessada com circulação forçada (Modelo 0314M222, Quimis, Diadema, São Paulo, Brasil), onde foi retirada toda umidade das amostras por um período de 48 horas à 40 °C.

Uma balança analítica (Analytical plus, Ohaus, Barueri, Brasil) foi utilizada na pesagem das amostras.

A pulverização das amostras de própolis e geoprópolis foi realizada com um moinho analítico (modelo Q298A, Quimis, Diadema, Brasil).

Um forno de micro-ondas com cavidade Start E (Milestone, Sorisole, Itália) foi utilizado para extração do metilmercúrio das amostras de própolis e geoprópolis. O programa de aquecimento do forno de micro-ondas é apresentado na Tabela 1.

ETAPAS	TEMPO (min)	TEMPERATURA (°C)	POTÊNCIA (W)
1	10	110	800
2	10	110	800
3*	25	0	0

Tabela 1. Programa de aquecimento do forno de micro-ondas para digestão de amostras de geoprópolis.

*Etapa de ventilação

Um analisador direto de mercúrio (DMA-80 tri cell, Milestone, Sorisole, Itália) foi utilizado para determinar as concentrações de mercúrio total nas amostras.

O programa de aquecimento do analisador direto de mercúrio para determinação de mercúrio total está apresentado na Tabela 2.

TEMPO (MIN)	TEMPERATURA (°C)	ETAPA
00:00:30	25	Início
00:01:00	250	Rampa
00:01:00	250	Secagem
00:01:30	650	Rampa
00:01:00	650	Decomposição
00:01:30	25	Resfriamento

Tabela 2. Programa de aquecimento para determinação de mercúrio total em amostras de própolis e geoprópolis.

Por outro lado, o programa de aquecimento do analisador direto de mercúrio para determinação de mercúrio orgânico nas amostras está mostrado na Tabela 3.

TEMPO (MIN)	TEMPERATURA (°C)	ETAPA
00:00:30	25	Início
00:01:00	120	Rampa
00:01:30	120	Secagem
00:01:30	300	Rampa
00:01:00	300	Decomposição
00:01:30	25	Resfriamento

Tabela 3. Programa de aquecimento para determinação de mercúrio orgânico em amostras de própolis e geoprópolis.

3.2 Reagentes e soluções

As soluções foram preparadas com água ultrapura (resistividade 18,2 Ω . cm) produzida em sistema Sinergy-UV (Millipore, Bedford, MA, Estados Unidos).

A solução estoque do analito foi preparada a partir do padrão espectroscópico para absorção atômica (Sigma-Aldrich).

3.3 Coleta das amostras

As amostras de própolis e geoprópolis foram obtidas em apiários localizados em diferentes municípios do Estado do Pará. Todas as amostras foram fornecidas pela Embrapa Amazônia Oriental.

Após a coleta, as amostras foram levadas para o laboratório para posterior análise.

A Tabela 4 mostra a origem das amostras e as espécies de abelhas produtoras de geoprópolis.

Amostras	Abreviaturas	Abelha produtora
Geoprópolis de Belterra 1	G.BET 1	<i>Scaptotrigona sp</i>
Geoprópolis de Belterra 2	G.BET 2	<i>Frisiometita Varia</i>
Geoprópolis de Belterra 3	G.BET 3	<i>Melípona seminigra merrillae</i>
Geoprópolis de Igarapé-miri 1	G.IMI 1	<i>Melípona flavolineata</i>
Geoprópolis de Igarapé-miri 2	G.IMI 2	<i>Melípona flavolineata</i>
Geoprópolis de São Caetano de Odivelas 1	G.SCO 1	<i>Melípona fasciculata</i>
Geoprópolis de São Caetano de Odivelas 2	G.SCO 2	<i>Melípona flavolineata</i>
Geoprópolis de Colares 1	G.COL 1	<i>Melípona flavolineata</i>
Geoprópolis de Colares 2	G.COL 2	<i>Melípona flavolineata</i>
Geoprópolis de Castanhal 1	G.CAST 1	<i>Melípona flavolineata</i>
Geoprópolis de Castanhal 2	G.CAST 2	<i>Melípona fasciculata</i>
Geoprópolis de Vigia 1	G.VIG 1	<i>Melípona flavolineata</i>
Geoprópolis de Vigia 2	G.VIG 2	<i>Melípona flavolineata</i>
Geoprópolis de Igarapé-açu	G.IGAÇU	<i>Melípona fasciculata</i>
Geoprópolis de Santo Antônio do Tauá	G.SAT	<i>Melípona flavolineata</i>

Geoprópolis de São João de Pirabas 1	G.SJP 1	<i>Melípona fasciculata</i>
Geoprópolis de São João de Pirabas 2	G.SJP 2	<i>Melípona fasciculata</i>
Geoprópolis de Barcarena	G.BAR	<i>Melípona flavolineata</i>
Geoprópolis de Tracuateua 1	G.TRA 1	<i>Melípona fasciculata</i>
Geoprópolis de Tracuateua 2	G.TRA 2	<i>Melípona fasciculata</i>

Tabela 4. Origem das amostras e espécies de abelhas produtoras de geoprópolis.

A origem e localidade das amostras de própolis estão apresentadas na Tabela 5.

Amostra	Abreviatura
Ourém 1	P.O 1
Ourém 2	P.O 2
Ourém 3	P.O 3
Ourém 4	P.O 4
Colares 1	P.COL 1
Colares 2	P.COL 2
Santo Antônio do Tauá	P.SAT
Vigia	P.VIG
Belém	P.BEL
Tracuateua	P.TRA
São Caetano de Odivelas	P.SCO
São João de Pirabas 1	P.SJP 1
São João de Pirabas 2	P.SJP 2
Igarapé-Miri	P.IMI

Tabela 5. Origem das amostras de própolis.

3.4 Métodos

As amostras de própolis e geoprópolis foram previamente secas em estufa até que sua massa se tornasse constante, posteriormente as amostras foram pulverizadas em um moinho analítico.

Para determinar os teores totais de Hg nas amostras foi pesado 100 mg de cada amostra ($n=3$) diretamente em uma barquinha de níquel que posteriormente foi colocada no DMA. As amostras foram automaticamente transportadas para um forno, onde foram primeiramente secas e depois decompostas termicamente em um fluxo contínuo de oxigênio. Os vapores de mercúrio são concentrados por um amalgamador, um sistema composto de fios de ouro com grande área superficial capaz de acumular o gás monoatômico Hg⁰. O amalgamador, então, eleva rapidamente sua temperatura até 650°C, liberando os vapores de mercúrio. Os vapores de mercúrio são direcionados pelo fluxo de oxigênio às células de leitura com caminhos óticos variados. A escolha da célula de leitura a ser utilizada é realizada automaticamente, dependendo da quantidade de mercúrio total na amostra. A quantificação é feita por

espectrometria de absorção atômica. O comprimento de onda utilizado foi 253.7 nm.

Para a análise do mercúrio orgânico (oHg) nas amostras de própolis e geoprópolis foram utilizados os métodos previamente descritos por Paiva et. al (2016) e Carbonell (2009) com algumas adaptações.

As amostras foram submetidas a um procedimento de extração em sistema fechado assistido por micro-ondas usando o solvente orgânico tolueno em meio ácido. Uma massa de aproximadamente 1 g de cada amostra foi pesada no frasco de digestão e em seguida foram adicionados 6 mL de tolueno, 1,25 mL de água ultrapura e 0,75 mL de solução de HCl 30% (m/m). Os frascos foram fechados e colocados no forno de micro-ondas. Após resfriamento, os frascos foram abertos, sendo retirada uma alíquota de 4 mL da fase orgânica e transferido este volume para um tubo falcon contendo 2 mL de uma solução 2,5% (m/v) de L-cisteína. Após agitação manual, a solução foi centrifugada durante 6 min a 3500 rpm. Para a determinação da fração do oHg no analisador DMA, foi utilizado 100 µL da fase aquosa contendo L-cisteína-oHg em uma barquinha de níquel.

4 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Teores de mercúrio total

A Tabela 6 apresenta os teores médios de mercúrio total (ng g^{-1}) nas amostras de própolis.

Amostra	Hg ($\text{ng g}^{-1} \pm \text{SD}$)
P.O 1	5,76 \pm 0,11
P.O 2	13,56 \pm 0,30
P.O 3	3,10 \pm 0,10
P.O 4	2,90 \pm 0,10
P.COL 1	3,86 \pm 0,15
P.COL 2	10,50 \pm 0,26
P.SAT	<LD
P.VIG	4,40 \pm 0,10
P.BEL	4,36 \pm 0,21
P.TRA	<LD
P.SCO	<LD
P.SJP 1	6,23 \pm 0,25
P.SJP 2	8,36 \pm 0,21
P.IMI	5,67 \pm 0,32

Tabela 6. Teores médios de Hg (ng g^{-1}) em amostras de própolis e seus respectivos desvios padrão ($n=3$).

A amostra P.O2 apresentou o maior teor de mercúrio dentre as amostras

estudadas. Todas as amostras apresentaram valores para mercúrio abaixo do valor máximo permitido pela Legislação Brasileira para alimentos (500 ng g⁻¹).

Os teores de mercúrio obtidos nas amostras P.SJP1, P.SJP 2 e P.COL 2 apresentam valores próximos aos encontrados por BONHEVÍ e BERMEJO (2012). Estes autores encontraram um teor médio de 8,0 ± 2,5 ng g⁻¹ de Hg em amostras de própolis do Sul da Espanha.

A maioria das amostras apresentaram teores maiores comparado aos valores obtidos por MATIN *et al.* (2016) em 5 amostras de própolis da cidade de Esmirna na Turquia. As amostras de própolis da Turquia estavam abaixo do limite de detecção.

A Tabela 7 mostra os teores médios de mercúrio total (ng g⁻¹) nas amostras de geoprópolis.

Amostra	Hg (ng g ⁻¹ ± SD)
G.BET 1	3,43 ± 0,06
G.BET 2	1,60 ± 0,10
G.BET 3	<LOD
G.IMI 1	150,46 ± 0,45
G.IMI 2	150,23 ± 0,25
G.SCO 1	122,27 ± 0,25
G.SCO 2	<LD
G.COL 1	3,76 ± 0,25
G.COL 2	123,13 ± 0,21
G.CAST 1	72,13 ± 0,15
G.CAST 2	70,20 ± 0,2
G.VIG 1	69,27 ± 0,21
G.VIG 2	122,50 ± 0,40
G.IGAÇU	69,23 ± 0,15
G.SAT	108,83 ± 0,29
G.SJP 1	120,37 ± 0,39
G.SJP 2	<LD
G.BAR	153,43 ± 0,32
G.TRA 1	97,73 ± 0,25
G.TRA 2	<LOD

Tabela 7. Teores médios de Hg (ng g⁻¹) em amostras de geoprópolis e seus respectivos desvios padrão (n=3).

A amostra G.BAR apresentou o maior teor de mercúrio entre as amostras estudadas. Isto pode ser devido ao fato de ser uma área de intensa atividade industrial. Não há legislação específica para contaminantes em geoprópolis. No entanto, existe solo argiloso na composição do geoprópolis. Sendo assim, a Resolução CONAMA n° 420/2009 estabelece que o valor de referência de qualidade do solo para mercúrio é de 500 ng g⁻¹.

Os teores mais elevados para Hg total foram encontrados nas amostras de geoprópolis quando comparado com as amostras de própolis.

4.2 Teores de mercúrio orgânico

A Tabela 8 mostra os teores médios de mercúrio orgânico (ng g^{-1}) obtidos em amostras de própolis e a razão entre mercúrio orgânico (oHg) e mercúrio total (tHg).

Amostra	oHg ($\text{ng g}^{-1} \pm \text{SD}$)	oHg/tHg
P.O 1	0,31 \pm 0,01	5,38%
P.O 2	0,90 \pm 0,05	6,63%
P.O 3	0,57 \pm 0,01	18,38%
P.O 4	0,43 \pm 0,03	14,82%
P.COL 1	0,53 \pm 0,02	13,73%
P.COL 2	0,66 \pm 0,02	6,28%
P.VIG	0,31 \pm 0,01	7,04%
P.BEL	1,18 \pm 0,02	27,06%
P.SJP 1	0,84 \pm 0,01	13,48%
P.SJP 2	1,00 \pm 0,05	11,96%
P.IMI	0,37 \pm 0,03	6,52%

Tabela 8. Teores médios e porcentagens de mercúrio orgânico oHg (ng g^{-1}) em amostras de própolis e seus respectivos desvios padrão ($n=3$).

A amostra P. BEL foi que apresentou o maior teor e a maior porcentagem de mercúrio orgânico em sua composição quando comparado as outras amostras de própolis estudadas.

A Tabela apresenta os teores médios de mercúrio orgânico (ng g^{-1}) obtidos em amostras de geoprópolis.

Amostra	oHg ($\text{ng g}^{-1} \pm \text{SD}$)	oHg/tHg
GBET1	0,79 \pm 0,01	23%
GBET2	<LOD	—
GIMI1	0,58 \pm 0,06	0,38%
GIMI2	0,98 \pm 0,03	0,65%
GSCO1	0,97 \pm 0,06	0,79%
GCOL1	1,48 \pm 0,03	39,36%
GCOL2	0,96 \pm 0,04	0,78%
GCAST1	0,55 \pm 0,04	0,76%
GCAST2	0,66 \pm 0,04	0,94%
GVI1	0,14 \pm 0,01	0,20%
GVI2	0,97 \pm 0,02	0,79%
GIGAÇU	1,57 \pm 0,03	2,27%
GSAT	1,16 \pm 0,05	1,06%
G.SJP 1	0,76 \pm 0,02	0,63%
G.BAR	1,77 \pm 0,04	1,15%
G.TRA 1	1,15 \pm 0,03	1,18%

Tabela 9. Teores médios e porcentagens de mercúrio orgânico oHg (ng.g^{-1}) em amostras de geoprópolis e seus respectivos desvios padrão ($n=3$).

O mercúrio orgânico foi encontrado em todas as amostras de geoprópolis, exceto a amostra G.BET2 que se mostrou abaixo do limite de detecção (0,06 ng g⁻¹). A amostra G. BAR da cidade de Barcarena foi que apresentou o maior teor de mercúrio orgânico. Por outro lado, a amostra G. COL1 apresentou a maior porcentagem de oHg em sua composição.

Os resultados obtidos mostraram que quando há ocorrência de mercúrio nas amostras de própolis ou geoprópolis, a forma orgânica não foi a predominante.

PAIVA et al. (2016) encontraram maiores porcentagens de oHg/tHg (58- 99%) em amostras de sushi da cidade de Campinas (SP) quando comparado aos valores obtidos nas amostras de própolis e geoprópolis.

KEHRIG et al. (2008) obtiveram uma razão entre oHg e tHg em amostras de Tucunaré do rio Tapajós, Madeira e Negro superior a 61%, indicando que a forma orgânica foi a predominante no músculo dos peixes.

Assume-se que as reações de metilação e desmetilação ocorram em todos os compartimentos ambientais, sendo que cada ecossistema atinge seu próprio estado de equilíbrio com respeito às espécies individuais de mercúrio. No entanto, devido à bioacumulação de metilmercúrio, a metilação prevalece sobre a desmetilação em ambientes aquáticos (MICARONI et al., 2000).

4.3 Exatidão do procedimento analítico

A exatidão do procedimento analítico por TDA AAS foi avaliado pelo método de adição e recuperação, onde quantidades conhecidas dos analitos foram adicionadas às amostras. O material de referência certificado também foi usado para avaliar a exatidão do procedimento de análise por TDA AAS para mercúrio total.

A Tabela 10 apresenta os resultados obtidos para mercúrio total pelo método de adição e recuperação e para o material de referência certificado.

Método	Matriz	Concentração adicionada (ng mL ⁻¹)	Concentração encontrada (ng mL ⁻¹)	Recuperação (%)
Adição e recuperação	Própolis	10,0; 20,0	9,3; 17,5	93,0; 87,5
	Geoprópolis	10,0; 20,0	8,4; 18,0	84,0; 90,0
Material de referência certificado	GBW07605	0,013	0,0117; 0,0128	90; 98,5

Tabela 10. Recuperações obtidas para o método de adição e recuperação de analito e para o material de referência certificado.

A Tabela 11 apresenta os valores obtidos para adição e recuperação do mercúrio orgânico (metilmercúrio).

Matriz	Concentração adicionada (ng mL ⁻¹)	Concentração encontrada (ng mL ⁻¹)	Recuperação (%)
Própolis	10,0; 20,0	11,8; 21,6	118,0; 108,0
Geoprópolis	10,0; 20,0	8,9; 22,3	89,0; 111,5

Tabela 11. Recuperações obtidas para o método de adição e recuperação de mercúrio orgânico.

As recuperações obtidas pelo método de adição e recuperação estão de acordo com as recomendações da AOAC (2013) de 70 a 125%. Um teste *t* do valor médio obtido para o material certificado contra o valor certificado de 0,013 ng g⁻¹, não apresentou diferença significativa (*p* < 0,05). Os teores recuperados são aceitáveis e possibilitam inferir que a exatidão da medida por TDA AAS está adequada.

4.4 Figuras de mérito

As equações das células de leitura foram $y=0,1278x + 0,0089$ (Cell 0), $y=0,0443x + 0,0202$ (Cell 1) e $y=0,0007 + 0,0255$ (Cell 2). Os coeficientes de correlação obtidos para célula 0, 1 e 2 foram 0,9986, 0,9942 e 0,9919, respectivamente.

Os limites de detecção e quantificação foram calculados segundo INMETRO (2016). Os limites de detecção (LD) encontrados para tHg e oHg foram de 0,01 e 0,06 ng g⁻¹, enquanto os limites de quantificação (LQ) para tHg e oHg foram de 0,03 ng g⁻¹ e 0,17 ng g⁻¹. O LD encontrado para oHg foi 33 vezes menor que o LD obtido nos estudos de Hg em amostras de sushi por PAIVA et al. (2016) usando o analisador direto de mercúrio dual cell. Sendo assim, podemos inferir que foi obtido uma maior sensibilidade usando analisador de mercúrio tri cell neste estudo.

5 | CONCLUSÃO

O procedimento analítico proposto usado para a extração do mercúrio orgânico nas amostras de própolis e geoprópolis utilizando sistema fechado assistido por micro-ondas e quantificação pelo analisador direto de mercúrio tri-cell permitiu o uso de um reduzido volume de reagentes químicos concordando com princípios de “química verde”, apresentou alta eficiência de extração do oHg, redução do risco de contaminação e do tempo de análise. Os resultados obtidos para ambas amostras estudadas mostraram que a forma mais tóxica do mercúrio não é a predominante.

6 | AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao PIBIC/UFPA (2016-2017) pela bolsa concedida à Brenda T. S. da Silva e pelo apoio financeiro do CNPq e FAPESPA (Projeto REPENSA). Ao pesquisador Dr. Giorgio C. Venturieri da Embrapa Amazônia Oriental pelo suporte na coleta das amostras.

REFERÊNCIAS

Association of official agricultural chemists (AOAC). **Guidelines for single laboratory validation of chemical methods for dietary supplements and botanicals**, 2013.

Assunção, A.K.M. **Efeito antitumoral do tratamento profilático com extrato hidroalcoólico de geoprópolis de *Melipona fasciculata* Smith**. São Luís, 44f. Monografia (Graduação em Ciências Biológicas) - Universidade Federal do Maranhão, 2008.

Bisinoti, M.C. & Jardim, W.F. **O comportamento do metilmercúrio (metilHg) no ambiente (Behavior of methylmercury in the environment)**. *Química Nova*, v. 27, p. 593-600, 2004.

]

Bonvehí, J S; Bermejo, F J O. Element content of propolis collected from different areas of South Spain. *Environmental Monitoring and Assessment*, v. 185, p 6035–6047, 2013.

Carbonell, G.; Bravo, J. C.; Fernandez, C.; Tarazona, J. V. **A new method for total mercury and methylmercury analysis in muscle of seawater fish**. *Bulletin of Environmental Contamination Toxicology*. V. 83, p. 210-213. 2009.

CONAMA, CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. **Resolução nº 420/2009**. Disponível em <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=620>>. Acessado em 30 de Julho de 2017, às 14h00.

Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA). Produção de própolis. 2010. Disponível em: <<http://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/item/32166/1/ProducaoPropolis.pdf>>. Acesso em 02 de fevereiro de 2017.

Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial (INMETRO). **Orientação Sobre Validação de Métodos Analíticos**. DOQ-CGCRE-008. Rev.: 05, 1-31, Ago. 2016.

Kehrig, do A.H.; Howard, B.M.; Malm, O. **Methylmercury in a predatory fish (*Cichla* spp.) inhabiting the Brazilian Amazon**. *Environmental Pollution*, v. 154, p. 68-76, 2008.

Lacerda, L D; Salomons W. **Mercury from gold and silver mining: A Chemical Time Bomb**. Springer – Verlag, 1998.

Lima, M V D. **Geoprópolis produzida por diferentes espécies de abelhas: atividades antimicrobiana e antioxidante e determinação do teor de compostos fenólicos**, 2015. Dissertação (mestrado em ciências farmacêuticas) – Universidade Federal do Pará.

Matin, G; Kargar, N; Buyukisik, H B. **Bio-monitoring of cadmium, lead, arsenic and mercury in industrial districts of Izmir, Turkey by using honey bees, propolis and pine treeleaves**. *Ecological Engineering*, v.90, p. 331-335, 2016.

Micaroni, R C C M; Bueno, M I M S; Jardim, W F. **Compostos de mercúrio: revisão de métodos de determinação, tratamento e descarte**. *Química Nova*, v. 23, 9p, 2000.

Mirzoeva, O.K. & Calder, P.C. **The effect of propolis and its components on eicosanoid production during inflammatory response**. *Prostaglandins, Leukotrienes and Essential Fatty Acids*, v.55, p.441-449, 1996.

Paiva EL; Alves JC; Milani RF; Boer BS; Quintaes KD; Morgano MA. **Sushi commercialized in Brazil: Organic Hg levels and exposure intake evaluation**. *Food Control*. v. 69, p. 115–123, 2016.

Roulet, M.; Lucotte, M., 1995. **Geochemistry of mercury in pristine and flooded ferrolitic soils of a tropical rain forest in French Guiana, South America**. *Water, Air and Soil Pollution*, 80: 1079-1088.

Souza de J.R.; Barbosa, A.C. **Contaminação por mercúrio e o caso da Amazônia**. Química Nova na Escola, São Paulo, v. 12, p. 3-7, 2000.

Wasserman, J.C.; Hacon, S.S; Wasserman, M.A. **O ciclo do mercúrio no ambiente amazônico**, Mundo & vida (UFF), niterói, v. 2, n.1/2, p. 46-53, 2001.

AVALIAÇÃO DA SECAGEM DA CASCA DE MANGOSTÃO (*Garcinia mangostana* L.) EM DIFERENTES AMBIENTES

Gabriela Nascimento Vasconcelos

Universidade Federal do Pará, Faculdade de Engenharia Química
Belém – Pará

Elza Brandão Santana

Universidade Federal do Pará, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química
Belém – Pará

Rafael Alves do Nascimento

Universidade Federal do Pará, Programa de Doutorado em Recursos Naturais
Belém – Pará

Elisangela Lima Andrade

Universidade Federal do Pará, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química
Belém – Pará

Lorena Gomes Corumbá

Universidade Federal do Pará, Faculdade de Química
Ananindeua – Pará

Lênio José Guerreiro de Faria

Universidade Federal do Pará, Faculdade de Engenharia Química
Belém – Pará

Cristiane Maria Leal Costa

Universidade Federal do Pará, Faculdade de Engenharia Química
Belém – Pará

L.) é um fruto nativo da Ásia, que se adaptou ao clima da Região Amazônica, apresenta forte coloração em sua casca, indicando presença de antocianinas. Para extração destas, o teor de umidade do material deve ser reduzido. Assim, o objetivo deste trabalho foi analisar o tipo de secagem do material sobre a quantificação de antocianinas totais, utilizando quatro tipos de processos: secagem à temperatura ambiente (31°C), em sala climatizada (20°C), leito fixo (secador de bandeja) e leito dinâmico (tipo jorro) nas temperaturas de 35, 40 e 45°C. Os dados experimentais foram analisados utilizando-se modelos matemáticos relativos à cinética à estimativa da difusão da umidade. Para os secadores de leito fixo e de jorro, o melhor modelo foi o de Midilli et al. A difusividade efetiva foi estimada com base na equação da esfera, utilizando a lei de Fick, no qual, apresentou uma elevação diretamente proporcional ao aumento de temperatura de secagem, na faixa de $7,32 \times 10^{-10}$ a $15,99 \times 10^{-10}$ m²/s e $1,281 \times 10^{-10}$ a $4,757 \times 10^{-10}$ m²/s, para secagem em leito fixo e jorro, respectivamente. A energia de ativação, E_a , que descreve a relação da difusividade em relação à temperatura foi obtida pela equação de Arrhenius, apresentou os valores de 64,80 e 99,00 (kJ/mol). Os valores de energia de ativação estimados estavam dentro da faixa observada para outros equipamentos. Em relação a extração e obtenção das antocianinas,

RESUMO: O Mangostão (*Garcinia mangostana*

a temperatura de 40°C, no leito fixo, foi a melhor condição por apresentar uma retenção de antocianina de 90,28%.

PALAVRAS-CHAVE: secagem; leito fixo; leito de jorro; mangostão

EVALUATION OF DRYING OF MANGOSTEEN BARK (*Garcinia mangostana* L.) IN DIFFERENT ENVIRONMENTS

ABSTRACT: The mangosteen (*Garcinia mangostana* L.) is a native fruit of Asia, which adapted to the Amazonian climate, presents a strong coloration in its bark, indicating the presence of anthocyanins. For extraction of these, the moisture content of the material should be reduced. Drying at room temperature (31°C) in a room with air conditioning (21°C), fixed bed tray (dryer with forced air circulation) and dynamic bed (spouted bed type) at temperatures of 35, 40 and 45°C. The experimental data were analyzed in relation to kinetic models and to the estimation of moisture diffusion. Among the models, the best described was the process for the room temperature and the room with air conditioning. For the other drying systems, the best model was Midilli et al. The effective diffusivity was estimated based on the equation of the sphere, using Fick's law, in which it presented an increase directly proportional to the increase of drying temperature, in the range of 7.32×10^{-10} to 15.99×10^{-10} m²/s, and 1.281×10^{-10} at 4.757×10^{-10} m²/s, for fixed bed and spouted bed drying, respectively. The activation energy, E_a , which describes the relationship of diffusivity to temperature was obtained by the Arrhenius equation, presented values of 64.80 and 99.00 (kJ/mol). The estimated activation energy values were within the range observed for other equipment. In relation to the extraction and obtaining of anthocyanins, it was inferred that the temperature of 40°C in the fixed bed was the best condition, since it presented anthocyanin retention of 90.28%.

KEYWORDS: drying; fixed bed; spouted bed; mangosteen.

1 | INTRODUÇÃO

O Mangostão (*Garcinia mangostana* L.) é nativo do sudeste asiático, e no Brasil, os maiores produtores são as regiões Norte e Nordeste. É comumente consumido na forma fresca e possui um sabor agradável e característico. A polpa é a única parte comestível, representando apenas 24% da massa total do fruto, o restante é considerado rejeito agroindustrial (SACRAMENTO et al., 2007).

O processamento dos resíduos do mangostão representa uma alternativa tecnológica e sustentável na obtenção de bioativos como a antocianinas e tem despertado o interesse científico (SILVA et al., 2007). Nesse contexto, estudos relacionados a extensão da vida útil desse resíduo são necessários. Dentre as tecnologias que podem ser utilizadas, a secagem apresenta boas perspectivas de uso, uma vez que é eficiente para remover o excedente de água de produtos agrícolas, aumentando a sua estabilidade em condições de estocagem prolongada,

além de reduzir a formação de microrganismos, como fungos, capazes de decompor o objeto desejado.

Para representar a cinética de secagem de produtos agroindustriais, utilizam-se modelos matemáticos que servem para simulações de processo e no aperfeiçoamento de secadores. Dentre os modelos mais estudados, destaca-se o da difusão, baseado na segunda Lei de Fick, e expressa que o fluxo de massa por unidade de área é proporcional ao gradiente de concentração de água (ROMERO-PEÑA; KIECKBUSCH, 2003).

A partir do uso do modelo da difusão, podem-se determinar as principais propriedades termodinâmicas dos materiais bem como fundamentar o estudo dos fenômenos físicos que ocorrem na superfície dos mesmos. Diante o exposto, o objetivo deste trabalho foi realizar a secagem da casca do mangostão em diferentes sistemas de secagem e avaliar a porcentagem de retenção de antocianinas. Analisou-se também o ajuste de diferentes modelos matemáticos aos dados experimentais e determinou-se o coeficiente de difusão e a energia de ativação.

2 | MATERIAIS E MÉTODOS

Os frutos de mangostão foram produzidos por agricultores da cidade de Santo Antônio do Tauá, próxima à região metropolitana de Belém. Os frutos foram transportados ao Laboratório de Corantes (LabCor) - FEQ/UFGA, onde foram selecionados, lavados em água corrente e expostos a separação da parte comestível (polpa e sementes) e das cascas. Após essa etapa os frutos foram acondicionados em sacos de papel e de plástico e mantidos em refrigeração à temperatura de 8°C até a realização do trabalho.

2.1 Preparação e caracterização físico-química das cascas

Parte da amostra foi separada para medições físicas específicas (três lotes contendo doze frutos cada) da massa (massa do fruto, casca, polpa e sementes), diâmetro longitudinal, transversal e espessura das cascas. As cascas de mangostão foram cominuídas em moinhos de facas (modelo LQL 15BIVMF60N5), e caracterizadas quanto ao teor de umidade, massa específica aparente e real, porosidade (WEBB; ORR, 1998) e diâmetro médio equivalente de Sauter (McCABE et al., 1993).

As análises físico-químicas da casca do mangostão cominuída realizadas em duplicata foram: Sólidos totais (método nº 920.151, AOAC 1997), resíduo mineral fixo (cinzas) (método nº 940.26, AOAC 1997), lipídeos totais (método nº 968.20, AOAC 1997), proteínas totais (método nº 920.152, AOAC 1997), valor energético (Anderson et al. 1988), pH (método nº 981.12, AOAC 1997) e sólidos solúveis (°Brix) (método nº 932.12, AOAC 1997).

2.2 Equipamentos

Para secagem em leito fixo foi utilizado um secador de bandejas atmosférico, com circulação de ar forçada da marca QUIMIS, modelo Q314M222. Para a cinética em leito dinâmico foi utilizado o leito de jorro, constituído por um corpo em acrílico composto por uma base cônica com ângulo de 60° e 12 cm de altura, acoplado a um corpo cilíndrico de 80 cm de altura e 16 cm de diâmetro, e de acessórios como, um soprador centrífugo de 7 CV e de resistências elétricas.

2.3 Ensaio da cinética de secagem

Foram realizados ensaios de cinética de secagem em quatro diferentes sistemas de secagem: Secagem natural a temperatura ambiente, natural em sala climatizada, em leito fixo com circulação de ar forçada e em leito de jorro.

2.3.1 Secagem natural a temperatura ambiente e em sala climatizada

A secagem natural foi conduzida em ambiente coberto e com circulação natural de ar. A temperatura ambiente média foi de 31°C e umidade relativa do ar de 90%. A secagem em sala climatizada ocorreu com o controle efetivo da temperatura (20°C) e da umidade relativa do ar (80%).

Para os ensaios de secagem natural e em sala climatizada, duas amostras de 150 g da casca de mangostão triturada foram expostas à secagem em bandejas e pesadas continuamente em balança analítica (marca Gehaka, modelo BG 8000 com precisão de 0,01 g) até que a variação das massas fosse menor que 1 g. A cinética de secagem foi realizada com base nos dados experimentais de decréscimo da massa de material em função do tempo de operação.

2.3.2 Secador de bandejas

Os ensaios para secagem em leito fixo (secador de bandejas) e em leito dinamicamente ativo (leito de jorro) foram realizados em três temperaturas devidamente controladas (35, 40 e 45°C). Na secagem em leito fixo, o material foi disposto em três bandejas, em três regiões distintas do secador e foram pesadas em intervalos regulares até se atingir o equilíbrio com as condições do ambiente de secagem, indicado quando não havia mais uma variação significativa nas massas das amostras.

2.3.3 Leito de jorro

Aproximadamente 400 g de cascas, cominuídas em moinho de facas, foram submetidas a secagem em leito de jorro. Amostras do material foram coletadas em

intervalos regulares de tempo, em quantidades adequadas para não ocorrer uma descacacterização do leite, e usadas para a construção das curvas de secagem. As amostras foram levadas à estufa a 105°C por 24 horas para a determinação das massas de sólido seco (m_{ss}).

2.4 Análise da cinética de secagem

Para obtenção das curvas do comportamento cinético foi determinado a razão de umidade (X_r) obtida por meio da Equação 1.

$$X_r = \frac{X_t}{X_0} \quad (1)$$

Na qual X_r representa a razão de umidade, adimensional; X_t é a umidade em função do tempo t , decimal, em base seca (b.s.); X_0 é a umidade inicial do produto, decimal (b.s.).

Alguns dos principais modelos utilizados na secagem de produtos agroindustriais, listados na Tabela 1, foram avaliados a fim de determinar o melhor ajuste aos dados experimentais.

Referência	Modelo	Equação
Newton	$X_r = e^{-kt}$	(2)
Page	$X_r = e^{-kt^n}$	(3)
Midilli et al.	$X_r = a \cdot e^{-k \cdot t^n} + b \cdot t$	(4)
Dois termos	$X_r = a \cdot e^{-k \cdot t} + b \cdot e^{-k_1 \cdot t}$	(5)
Henderson e Pabis modificado	$X_r = a \cdot e^{-k \cdot t} + b \cdot e^{-k_1 \cdot t} + c \cdot e^{-k_2 \cdot t}$	(6)

Tabela 1 – Modelos de secagem aplicados a secagem da casca do mangostão

A qualidade dos modelos foi avaliada com base nas estatísticas coeficiente de determinação (R^2), desvio médio relativo (D) (Equação 7), erro padrão da estimativa (SE) (Equação 8) e na análise do comportamento da distribuição de resíduos.

$$D = \frac{100}{N} \sum \frac{|Y - Y'|}{Y} \quad (7)$$

$$SE = \sqrt{\frac{\sum (Y - Y')^2}{df}} \quad (8)$$

Nessas equações, N representa o número de experimentos; df os graus de liberdade e Y e Y' são os valores experimentais e preditos pelo modelo, respectivamente.

2.5 Determinação do coeficiente de difusão efetivo

Para secagem em leito fixo e jorro, a determinação do coeficiente de difusão efetivo (D_{eff}) das cascas cominuídas de mangostão foi ajustada ao modelo matemático da difusão para a forma esférica, por meio da solução da Equação 11, gerada a partir da solução analítica da segunda Lei de Fick, truncada no primeiro termo (CRANK, 1975).

Para o cálculo do raio (r) na Equação 09, considerou-se o diâmetro médio equivalente de Sauter. A avaliação da influência da temperatura sobre o coeficiente de difusão efetivo foi realizada pela relação de Arrhenius (Equação 10), que ao ser logaritmada, transforma-se na Equação 11, possibilitando a construção do gráfico do logaritmo natural da difusividade efetiva (D_{eff}) *versus* o inverso da temperatura absoluta, (1/T), em Kelvin. Determina-se em seguida a energia de ativação (E_a) da secagem das amostras pela inclinação da equação de Arrhenius, a qual corresponde ao coeficiente angular da reta.

$$Xr = \frac{6}{\pi^2} \exp\left(\frac{-\pi^2 t D_{\text{eff}}}{r^2}\right) \quad (09)$$

$$D_{\text{eff}} = D_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (10)$$

$$\ln D_{\text{eff}} = \ln D_0 - \frac{E_a}{RT} \quad (11)$$

Nessas equações, D0 representa um fator pré-exponencial de Arrhenius (m^2/s) e R é a constante universal dos gases (8,314 J/mol).

2.6 Determinação das antocianinas totais

A solução extratora de antocianinas foi preparada a partir de álcool a 92,5° e água destilada na proporção 70/30 (v/v), acidificada com 1% de ácido clorídrico (v/v). As cascas de mangostão *in natura* e oriundas das cinéticas nos diferentes leitos foram submetidos à maceração na proporção de 1:4 por 24 horas ao abrigo da luz a temperatura ambiente ($30^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$). Após esse período, o material foi filtrado em papel de filtro Whatman nº 2 e o extrato resultante foi acondicionado para posterior

quantificação de antocianinas.

A determinação das antocianinas totais (Ant_{totais}) foi baseada na adaptação da metodologia de Fuleki e Francis (1968), por meio da Equação 12. Uma alíquota de 1 mL do extrato antociânico foi diluído em solução de álcool acidificado com HCl (85:15 v/v) em balão de 10 mL. A absorvância (Abs) foi medida no comprimento de onda (λ) de 535 nm, em espectrômetro da marca Biosystems, modelo T704 (UV/VIS Spectrometer).

$$Ant_{\text{totais}}(\text{mg}/100\text{g da amostra}) = \frac{\text{Abs. Fd. } 100}{E_{1\text{ cm}}^{1\%}} \quad (12)$$

Onde: Abs é a leitura da absorvância em 535 nm; $E_{1\text{ cm}}^{1\%}$ é o fator de diluição e é o coeficiente de absorvância (98,29).

A diluição adotada para o extrato foi escolhida de acordo com os valores de absorvância entre 0,200 e 0,800. O espectrofotômetro foi calibrado com o branco que corresponde a solução de Etanol:HCl 1,5 N (na proporção de 85:15). A porcentagem de retenção foi calculada baseando-se nos valores de antocianinas antes e após o processo de secagem, conforme a Equação 13.

$$Rt_{\text{Ant}}(\%) = \frac{Ant_{\text{totais}}(\text{apos a secagem})}{Ant_{\text{totais}}(\text{antes da secagem})} \times 100 \quad (13)$$

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Caracterização físico-química e física das cascas de mangostão

Os testes que avaliaram as características físicas e físico-químicas das cascas de mangostão estão descritos a partir dos ensaios médios (em triplicata) \pm desvio padrão. Características físico-químicas: umidade inicial (60,07 % b.u. \pm 0,58), sólidos totais (39,93 % \pm 0,58), cinzas (0,90 % \pm 0,00), lipídeos (0,62 % \pm 0,09), proteínas (0,52 g/100 mL \pm 0,12), sólidos solúveis (1,50 brix \pm 0,00), pH (4,42 \pm 0,00). Características físicas: massa específica real (1,49 g/cm³ \pm 0,0022), Massa específica aparente (0,92 g/cm³ \pm 0,05); diâmetro médio de Sauter (736,5 mm \pm 5,47) e porosidade do leito de partículas (0,38 \pm 0,03).

A análise físico-química da casca do mangostão apresentou valor médio de umidade elevada de 60,07% b.u, o que pode favorecer a proliferação de microrganismos, comprometendo a qualidade do material, o que justifica a necessidade da redução da umidade para a conservação do produto. O teor de cinzas encontrado de 0,90%

e, de pH, em torno, de 4,42 foram superiores ao encontrado por Chisté et al. (2009), que apresentou teores de 0,46 a 0,69% para cinzas e, de pH na faixa de 3,85 a 3,9. Entretanto, para os teores de proteínas e sólidos solúveis e, do Brix, que foram de 0,52%, 0,64% e 4,9°, respectivamente, estes valores mostraram-se inferiores aos encontrados aos resultados de Chisté et al. (2009).

3.2 Secagem natural a sombra e em ambiente controlado

Após 60 horas de secagem das amostras submetidas à secagem natural a sombra ($T = 31^{\circ}\text{C}$, $\text{UR} = 90\%$) e em ambiente com o controle das propriedades psicrométricas do ar, temperatura de bulbo seco 20°C e umidade relativa do ar $\text{UR} = 80\%$, as umidades finais resultantes foram de 38% (secagem natural) e 28% (secagem controlada), ambas em base úmida (b.u.). Observou-se maior remoção de umidade, em ambiente com temperatura e umidade relativa do ar controladas, em virtude das condições mais propícias a transferência de massa (umidade) do material para o ambiente.

Entretanto, em ambas as amostras, não foi alcançado equilíbrio termodinâmico com o ambiente e ainda se observou a proliferação de fungos, provavelmente devido ao alto teor de umidade final que é acima do limite aceitável para inibição de crescimento microbiano em produtos naturais ($< 6\%$ b.u.), segundo Rahman (2008). Este comportamento inviabilizou a extração posterior de antocianinas indicando que este sistema de secagem, nas temperaturas utilizadas, não é recomendável como etapa preparatória para extração de corante.

3.3 Secadores de bandejas e leito de jorro

Após 130 minutos de operação, para as três temperaturas de secagem, a casca de mangostão cominuída apresentou umidades finais médias menores que 5,5% b.u. e 7,2% b.u., para a secagem em leito fixo e de jorro, respectivamente, indicando uma eficiente remoção de umidade. Na Tabela 2 constam os valores dos parâmetros e das estatísticas obtidos com os ajustes não lineares dos modelos cinéticos aos dados experimentais de secagem.

Verifica-se na Tabela 2 que para grande maioria dos modelos o valor do coeficiente de determinação (R^2) está acima de 99%. Entretanto, para se avaliar a excelência dos ajustes, somente as estatísticas R^2 , D e SE não são suficientes, tornando-se necessária a avaliação de outros indicadores estatísticos de desempenho, com base na análise de regressão (MYERS et al., 2009).

Dessa forma, torna-se necessária uma análise de resíduos, em atendimento às premissas exigidas pela estatística paramétrica. Para Kashaninejad et al. (2007) e Mohapatra; Rao (2005), valores para o desvio médio relativo (D) e erro padrão da estimativa (SE) inferiores a 10% e 3% respectivamente, são recomendados para a seleção de modelos.

Secador de bandejas										
Modelo de Newton					Modelo de Page					
T (°C)	k	R ²	D	e	T (°C)	k	n	R ²	D	SE
35	0,028	99,21	16,78	0,028	35	0,016	1,145	99,60	14,68	0,019
40	0,041	98,90	25,56	0,033	40	0,022	1,188	99,40	29,59	0,024
45	0,053	98,92	33,83	0,031	45	0,031	1,172	99,41	37,03	0,025
Modelo de Midilli et al.										
T (°C)	k	n	a	b	c	K1	K2	R ²	D	SE
35	0,011	1,258	0,981	0,00035				99,84	6,39	0,014
40	0,017	1,283	0,992	0,00026				99,95	5,44	0,009
45	0,027	1,239	0,999	0,00036				99,94	9,01	0,012
Modelo de dois Termos										
T (°C)	k	n	a	b	c	K1	K2	R ²	D	SE
35	0,029		0,506	0,506		0,024		99,70	15,32	0,028
40	0,043		0,507	0,507		0,011		95,01	25,73	0,032
45	0,055		0,517	0,517		0,029		99,33	33,64	0,032
Modelo de Henderson e Pabis modificado										
T (°C)	k	n	a	b	c	K1	K2	R ²	D	SE
35	0,029		0,345	0,345	0,345	0,029	0,029	99,30	15,32	0,030
40	0,043		0,348	0,348	0,348	0,043	0,043	99,11	25,73	0,035
45	0,055		0,346	0,346	0,346	0,055	0,055	99,10	33,64	0,034
Leito de jorro										
Modelo de Newton					Modelo de Page					
T (°C)	k	R ²	D	e	T (°C)	k	n	R ²	D	SE
35	0,013	99,18	19,91	0,064	35	0,008	1,122	99,70	18,63	0,065
40	0,023	98,24	19,87	0,050	40	0,008	1,271	99,73	14,18	0,032
45	0,026	96,16	33,53	0,063	45	0,004	1,522	99,57	24,80	0,051
Modelo de Midilli et al.										
T (°C)	k	n	a	b	c	K1	K2	R ²	D	SE
35	0,012	0,959	1,004	-0,001				99,93	8,35	0,064
40	0,006	1,387	0,991	0,0004				99,93	7,83	0,031
45	0,003	1,649	0,985	0,0003				99,82	9,09	0,047
Modelo de dois termos										
T (°C)	k	n	a	b	c	K1	K2	R ²	D	SE
35	0,014		0,512	0,512		0,014		99,35	19,56	0,071
40	0,025		0,535	0,535		0,025		98,93	17,36	0,048
45	0,029		0,054	0,054		0,029		97,46	32,09	0,068
Modelo de Henderson e Pabis modificado										
T (°C)	k	n	a	b	c	K1	K2	R ²	D	SE
35	0,014		0,341	0,341	0,341	0,014	0,014	99,35	19,54	0,076
40	0,025		0,357	0,357	0,357	0,025	0,025	98,93	17,36	0,052
45	0,029		0,367	0,367	0,367	0,029	0,029	97,46	32,09	0,073

Tabela 2. Ajuste dos modelos cinéticos aos dados experimentais em função do tipo de secador

Dos modelos analisados, o de Midilli et al. foi o que apresentou o melhor ajuste, com base nos valores de R² acima de 99,82%, e nos menores valores de DMR e SE

(< 9,0 % e < 0,065 %, respectivamente).

Além disso, somente para o modelo de Midilli et al. observou-se uma distribuição de resíduos aleatória em relação aos valores experimentais da umidade do material (indicando independência), homogeneidade de variâncias (homocedasticidade) e distribuição de probabilidade normal (resultados não apresentados nesse artigo).

A análise dos gráficos de ajuste em 2D do modelo de Midilli et al. (Figuras 1a e 1b) indica a boa qualidade de predição, se compararmos a proximidade dos pontos experimentais da linha cheia (indicativa do modelo).

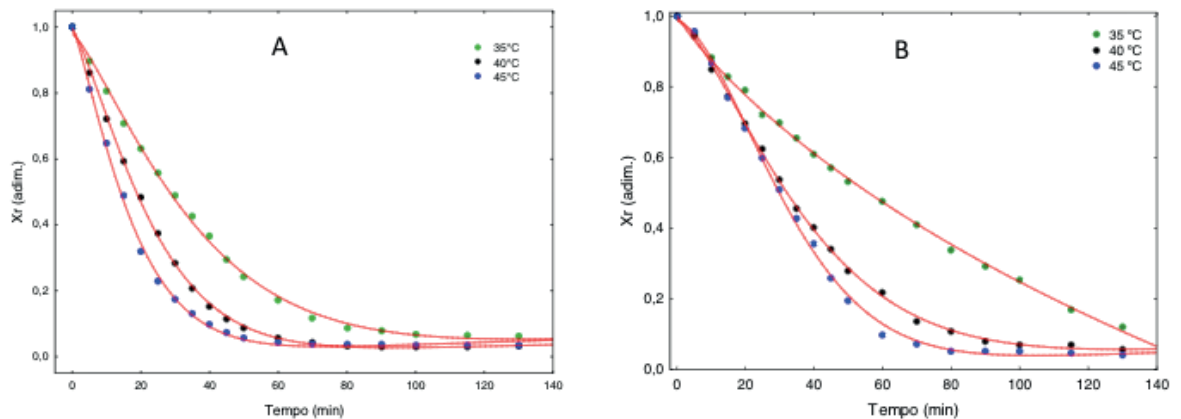


Figura 1. Ajuste do modelo de Midilli et al. aos dados experimentais da secagem de cascas de mangostão no secador de bandejas (Figura 1A) e em leito de jorro (Figura 1B).

Além disso, ficou evidente o comportamento já esperado, que com o aumento da temperatura do ar de secagem, ocorre maior taxa de remoção de água do produto. Isso se deve, conforme a teoria, a ação dos mecanismos de transferência simultânea de calor e massa que estão presentes no fenômeno da secagem (STRUMILLO; KUDRA, 1986).

3.4 Coeficiente de difusão efetiva

A determinação da ordem da difusão da água nas condições de secagem que atingiram a umidade de equilíbrio, durante a secagem das cascas de mangostão, foi de 10^{-10} , para ambos os sistemas leito fixo e jorro, conforme indicado na Tabela 3.

O intervalo obtido para a coeficiente de difusão, para o leito fixo e de jorro está entre $7,316 \times 10^{-10}$ a $15,985 \times 10^{-10}$ m^2/s e $1,281 \times 10^{-10}$ a $4,757 \times 10^{-10}$ m^2/s , respectivamente, e está dentro do esperado para produtos agrícolas, na faixa 10^{-9} a 10^{-11} , conforme Madamba et al. (1996). A difusividade efetiva para as cascas de mangostão aumentou com a elevação da temperatura do ar de secagem, sugerindo que para menores temperaturas, as cascas de mangostão oferecem maior resistência interna ao transporte de água, resultando em menores coeficientes de difusão. Desta forma, a elevação da temperatura do ar de secagem indica uma maior intensidade

do fenômeno de migração de água do interior para a periferia da casca, concordando com a literatura (STRUMILLO; KUDRA, 1986).

De acordo com a metodologia de cálculo adotada obteve-se a energia de ativação de 64,80 kJ/mol e 99,00 kJ/mol, pela equação de Arrhenius na forma logarítmica (Equação 11), para a secagem em leito fixo e de jorro, respectivamente.

T (°C)	Leito fixo		Leito de Jorro	
	Deff x10 ¹⁰ (m ² /s)	R ² (%)	Deff x10 ¹⁰ (m ² /s)	R ² (%)
35	7,316	99,41	1,281	80,84
40	13,395	99,42	2,573	85,49
45	15,985	99,83	4,757	86,03

Tabela 3. Valores experimentais do coeficiente de difusividade efetiva para as cascas de mangostão e o respectivo coeficiente de determinação, para a secagem em leito fixo e jorro

3.5 Retenção de antocianinas

Na Tabela 5 são apresentados os dados da retenção de antocianinas totais nas diferentes condições de secagem. Foram obtidos valores aceitáveis de concentração de antocianinas totais acima de 90% de retenção após secagem em sala climatizada e em leito fixo na ordem de 85 a 90%.

Condições de Secagem		Antocianinas totais (mg/100g)		Retenção de antocianinas totais (%)
		Antes da secagem	Após a secagem	
Sombra	21°C	15,44	11,57	74,93
Controle	1°C		13,99	90,60
Leito Fixo	35°C	5,97	5,13	86,02
	40°C		5,39	90,28
	45°C		5,12	85,76
Leito de jorro	35°C		4,21	70,50
	40°C		3,36	56,35
	45°C		4,03	67,60

Tabela 5. Quantificação de antocianinas totais.

Entretanto, os valores de antocianinas totais encontradas foram bem abaixo da faixa obtida por Chisté et al. (2009) que estudou as características físicas e físico-químicas da casca de mangostão em três períodos de safra. Esse fato pode ter ocorrido devido ao longo período de armazenamento da matéria-prima até o processamento, fato que pode ser corroborado pelos valores baixos das antocianinas totais antes dos processos de secagem. Os primeiros processos de secagem realizados apresentaram um teor inicial de antocianinas de 15,44 mg/100 g da amostra, bem superior ao teor inicial de antocianinas antes dos processos em leito fixo e de jorro, que foram realizados com um intervalo de quatro meses após os

primeiros processos de secagem.

De acordo, com os valores sumarizados na Tabela 5, observou-se que a secagem em sala climatizada, foi a condição experimental em que houve menor degradação de antocianinas no material extraído, fato este justificado devido à menor temperatura de exposição uma vez que a antocianina é um pigmento termosensível.

Pode-se também constatar que a secagem no leito de jorro proporcionou as menores porcentagem de retenção de antocianinas totais, isto, pode ter ocorrido, devido ao intenso contato sólido-fluido (ar de secagem) durante a secagem o que favorece as altas taxas de transferência de calor e massa neste processo, intensificando não somente a retirada de umidade (secagem mais eficiente), como acentuado a degradação das antocianinas presente na amostra em função da grande corrente de oxigênio (ar de secagem) em contato direto/intenso com o material durante o processo. Este comportamento é corroborado por Stringheta (1991), que afirma que temperatura e oxigênio são fatores determinantes na estabilidade das antocianinas, pois, à medida que as antocianinas são submetidas a temperaturas superiores à 25°C, sua degradação é intensificada.

4 | CONCLUSÕES

Com a secagem no leito fixo e no leito de jorro, foi possível alcançar umidades que inibem o crescimento de agentes microbiológicos patogênicos, como fungos, propiciando a armazenagem segura do material. Os diferentes sistemas de secagem avaliados demonstraram ser significativos quanto a retenção de antocianinas após o processo de remoção de umidade.

Desta forma, a partir desse trabalho, é possível inferir que os resíduos de mangostão (casca) apresentam condições satisfatórias de beneficiamento, podendo gerar tecnologias para o aproveitamento racional dessa matéria prima, fonte de antocianinas, a fim de serem adotadas por produtores, empreendedores e técnicos, visando agregar valor e melhorar a qualidade dos produtos para a aplicação desse corante natural em diferentes segmentos industriais.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq pelo apoio na realização do presente trabalho (Processo: 313170/2014-2).

REFERÊNCIAS

AOAC. **Official methods of analysis of the Association of Official Analytical Chemists**: 16a. Ed. Washinton, 1997. V.2, 850 p.

CRANK, J. **The mathematics of diffusion**. 2nd ed. Oxford: Oxford University Press, 1975.

CHISTÉ, R. C.; FARIA, L. J. G.; LOPES, A. S.; MATTIETTO, R. A. **Características físicas e físico-químicas da casca de mangostão em três períodos de safra**. Revista Brasileira de Fruticultura, Jaboticabal, v.31, n.2, 2009.

FULEKI, T.; FRANCIS, F.J. **Quantitative methods for anthocyanins**. 1. Extraction and determination of total anthocyanin in Cranberries. Journal of Food Science, Chicago, v.33, n.1, p.72-77, 1968.

KASHANINEJAD, M.; MORTAZAVI, A.; SAFEKORDI, A.; TABIL, L. G. **Thin-layer drying characteristics and modeling of pistachio nuts**. Journal of Food Engineering, v.78, p.98-108, 2007.

McCABE, W. L. et al. **Unit operations of chemical engineering**. 5^a ed., New York: McGraw-Hill. 1993.

MADAMBA, P. S. et al. **Thin layer drying characteristics of garlic slices**. Journal of Food Engineering. v.29, n.1, p.75-97. 1996.

MOHAPATRA, D.; RAO, P. S. **A thin layer drying model of parboiled wheat**. Journal of Food Engineering, v. 66, p.513-518, 2005.

MYERS, R. H.; MONTGOMERY, D. C. ANDERSON-COOK, C. M. **Response surface methodology: process and product optimization using designed experiments**. 3rd. ed., New Jersey: Wiley, 2009.

RAHMAN, M. S. **Food Properties Handbook**. Second Edition Taylor & Francis Group, LLC. ISBN-13: 978-0-8493-505-4. 2008.

ROMERO-PEÑA, L. M., KIECKBUSCH, T. G. **Influência de condições de secagem na qualidade de fatias de tomate**. Brazilian Journal of Food Technology, Campinas, v.6, n.1, p.69-76. 2003.

SACRAMENTO, C. K. *et al.* **Cultivo do mangostão no Brasil**. Revista Brasileira de Fruticultura, vol. 29, no. 1, Jaboticabal, 2007.

SILVA, A. G.; CONSTANT, P. B. L.; SABAA-SRUR, A. U. O.; MARTINS, E.; MAIA, M. C. A. **Quantificação das antocianinas no mangostão (*Garcinia mangostana* L.) em safras distintas**. Anais do XV ENAAL- Congresso Latino Americano de Analistas de Alimentos, Fortaleza. 2007.

STRINGHETA, P.C.; **Identificação da estrutura e estudo da estabilidade das antocianinas extraídas da inflorescência de capim gordura (*Melinis minutiflora*, Pal de Beauv.)**, Campinas, 1991, 138 p. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) – UNICAMP.

STRUMILLO, C.; KUDRA, T. **Drying: principles, applications and design**. In: Topics in chemical engineering. New York: Gordon and Breach Science Publishers, 1986.

WEBB, P. A., ORR. C. **Analytical Methods in Fine Particle Technology**. Micromeritics Instrument Corporation, Norcross, USA. 1997.

FAKE NEWS: UM PROBLEMA MIDIÁTICO MULTIFACETADO

Felipe de Matos Müller

Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC)

Florianópolis – Santa Catarina

Márcio Vieira de Souza

Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC)

Florianópolis – Santa Catarina

FAKE NEWS: A MULTI-CATE MEDIA PROBLEM

ABSTRACT: The aim of this article is to show the phenomenon of *fake news* as a multifaceted media problem. The article is within the area of Knowledge Media, having as general scope a study of media and information, whose subject of study is connected to the media, sharing and dissemination. The methodology used for this article was a qualitative exploratory approach, based on a literature review. The first section will address *fake news* as a media phenomenon. The second section will offer a distinction between *fake news* and rumors. The third section will discuss three issues related to *fake news*: the failure of the click system as a reward, the impact of *fake news* on electoral and political decisions, and the push that information cascades give *fake news*. The fourth and last section will consider some proposed solutions to the problems generated by *fake news*.

KEYWORDS: *fake news*; disinformation; misleading information; rumors; social media.

1 | INTRODUÇÃO

Após o Brexit e as eleições presidenciais de 2016 nos EUA, surgiu um grande interesse por parte de curiosos e pesquisadores em vários lugares do mundo sobre o fenômeno

RESUMO: O objetivo geral deste artigo é mostrar o fenômeno das *fake news* como um problema midiático multifacetado. O artigo está dentro da área de Mídia do Conhecimento, tendo como escopo geral um estudo de mídia e informação, cujo tema de estudo está diretamente relacionado à mídia, compartilhamento e disseminação. A metodologia utilizada para esse artigo foi uma abordagem qualitativa exploratória, tendo como base uma revisão da literatura. A primeira seção abordará as *fake news* enquanto fenômeno midiático. A segunda seção oferecerá uma distinção entre *fake news* e boatos. A terceira seção discutirá três problemas relacionados às *fake news*: a falha do sistema de cliques como recompensa, o impacto das *fake news* sobre as decisões eleitorais e políticas, e o impulso que as cascatas informacionais dão às *fake news*. A quarta e última seção considerará algumas soluções propostas para os problemas gerados pelas *fake news*.

PALAVRAS-CHAVE: *fake news*; desinformação; informação enganosa; boatos; mídia social.

das *fake news* (Gelfert, 2018). Embora vários estudos tenham sido realizados sobre os seus impactos políticos e culturais, sobre suas formas e meios de disseminação e sobre o uso de estratégias e ferramentas para evitá-lo, pouca atenção se deu a natureza do próprio fenômeno. Termos como “notícias falsas”, “mentiras”, “boatos”, “fatos alternativos”, entre outros, têm sido utilizados como sinônimos ou equivalentes à “*fake news*”. As *fake news* têm se mostrado como uma epidemia da sociedade da informação, não apenas da internet ou da mídia (Marshall, 2017). “Qualquer definição putativa de “*fake news*” deve estar situada em relação a essas variadas formas de desinformação pública e às distorções dos processos comunicativos” (Gelfert, 2018).

Há uma visão pessimista acerca das consequências geradas pelas *fake news*, de modo geral, em virtude da abrangência do impacto que elas têm sobre a sociedade da informação (Marshall, 2017). O impacto das *fake news* tem alcançado vários tipos de população. Entre elas estão a ampla variedade de usuários de mídias sociais (Rochlin, 2017), os jornalistas (Johnson e Kelling, 2017), cidadãos (Shin et al., 2018) e políticos (Lakoff, 2017), os jovens (Smith e McMenemy, 2017), as empresas (Song et al., 2017) e suas marcas (Berthon e Pitt, 2017), os cientistas (Peters, 2018), os ambientalistas (Peh, 2018), etc.

Entre os temas recorrentes associados às *fake news* estão (a) as mídias sociais como meio propício para a sua criação e disseminação, (b) o seu conteúdo, frequentemente associado como falso e enganador, e (c) a sua motivação, pelo fato da disseminação envolver algum tipo de planejamento e deliberação (Gelfert, 2018). Várias questões podem ser erguidas sobre a primeira temática. Entre elas estão: Por que as *fake news* têm se destacado nas mídias sociais? Qual o impacto das *fake news* sobre determinados grupos de usuários das mídias sociais (jovens, jornalistas, idosos, políticos, empresas, etc.)? As *fake news* têm o mesmo impacto sobre qualquer tipo de mídia social? Outras questões podem ser erguidas sobre a segunda temática, por exemplo: Como as *fake news* mantêm a aparência de notícias? Toda *fake news* implica falsidade? Por que o conteúdo das *fake news* têm recebido acolhimento por parte de vários segmentos da população? Quais são os meios e /ou ferramentas para identificar ou filtrar as *fake news*? Sobre a terceira temática, mais questões podem ser erguidas. As *fake news* estão associadas a motivações estritamente egoístas e/ou maldosas? *Fake news* têm sido disseminadas deliberadamente com vistas a atingir um determinado objetivo político, social ou econômico (por exemplo, influenciar uma eleição, a percepção de um produto ou empresa, o comportamento social das pessoas)? As *fake news* têm um poder disruptivo?

Entender qual é a natureza específica das “*fake news*”, seu potencial disruptivo e desinformativo e, alguns dos grandes problemas gerados por elas, torna-se fundamental para buscar soluções alternativas.

O artigo está dentro da área de Mídia do Conhecimento, tendo como escopo geral um estudo de mídia e informação, cujo tema de estudo está diretamente

relacionado à mídia, compartilhamento e disseminação. O objetivo geral deste artigo é mostrar o fenômeno das *fake news* como um problema midiático multifacetado. Na próxima seção será oferecida uma distinção entre *fake news* e boatos. Na terceira seção serão discutidos três problemas relacionados às *fake news*: a falha do sistema de cliques como recompensa, o impacto das *fake news* sobre as decisões eleitorais e políticas, e o impulso que as cascatas informacionais dão às *fake news*. E, por último, serão abordadas algumas soluções propostas para lidar com esse fenômeno.

2 | CONCEITOS-CHAVE

Há um uso frequente e indiscriminado entre os termos “*fake news*” e “boato”. Por vezes, usuários das mídias sociais caracterizam determinada notícia como *fake news*, tendo como base sites de verificação de boatos. Todavia, as *fake news* e os boatos parecem ser dois fenômenos distintos. Para entender melhor essa distinção, será feita uma apreciação comparativa entre as noções de “*fake news*” e de “boato”.

2.1 O que é *fake news*?

Alguns autores oferecem uma definição do termo “*fake news*”. Entre eles estão Rochlin (2017), Allcott e Gentzkow (2017), Tandoc Jr, Lim e Ling (2018) e Gelfert (2018). Escolhemos utilizar a apreciação conceitual de Gelfert (2018) sobre o fenômeno das *fake news*, para nos ajudar em nosso propósito, em virtude de sua amplitude e acurácia.

Axel Gelfert (2018) define “*fake news*” como “a apresentação deliberada de alegações (tipicamente) falsas ou enganosas como notícias, na qual as alegações são enganosas de propósito (*by design*)”.

A primeira condição a considerar é que “*fake news* é uma espécie de desinformação” (Gelfert, 2018), uma informação falsa que visa a induzir em erro. A consequência provável de uma informação falsa com a aparência de notícia é a formação de crenças falsas por parte do público alvo. A relevância do problema causado pelas *fake news* está no fato de elas constituírem um fenômeno sócio político que atinge um número expressivo de indivíduos (Gelfert, 2018). Muitas pessoas tendem a formar crenças falsas por terem aceito o conteúdo das *fake news*. As consequências disso em cenários de tomada de decisão podem ser destrutivas, dada a relevância e impacto da decisão (por exemplo, apoio ou rejeição a um candidato, ou a um projeto de lei, ou a uma iniciativa social, etc.).

A segunda condição é que as *fake news* se apresentam com a aparência de notícia (Gelfert, 2018). Elas podem se apresentar como uma imitação da notícia genuína ou como uma notícia sensacionalista, a fim de despertar a curiosidade do público a ponto de receber um clique ou ser, inclusive, compartilhada. Tandoc Jr, Lim e Ling (2018) indicam seis formas pelas quais as *fake news* circulam na mídia social, são elas: a sátira, a paródia, a notícia fabricada, a notícia manipulada, a propaganda

e a publicidade. Em qualquer caso, as *fake news* se apresentam *como uma notícia* com força para despertar a curiosidade das pessoas.

A terceira condição para que uma alegação apresentada como notícia seja contada como uma *fake news* é se ela é enganosa deliberadamente e não apenas acidentalmente (Gelfert, 2018). O fato da apresentação de alegações falsas ou enganosas como notícias ser deliberada é um pressuposto que está presente no ponto de origem de toda *fake news*. Isso significa que as *fake news* envolvem algum planejamento humano. Depois, a própria pessoa, outras pessoas ou até mesmo robôs, podem cumprir o plano, produzindo e disseminando *fake news*. Não é necessário que todo propagador de *fake news* o faça deliberadamente, mas que a produção e disseminação de *fake news* seja a consequência do resultado de um processo deliberativo. Afinal, “a disseminação de crenças falsas não é meramente um efeito das *fake news*, mas um resultado direto de sua função” (Gelfert, 2018). Notícias podem ser falsas como resultado de uma falha não prevista em um processo institucional confiável de produção de notícias (Gelfert, 2018). Notícias podem ser acidentalmente falsas, mas *fake news*, não. “Pode-se esperar que o motivo oculto daqueles que intencionalmente criaram a *fake news* esteja diretamente relacionado ao conteúdo das alegações que eles estão fabricando” (Gelfert, 2018).

Gelfert (2018) explica, também, que ser “de propósito” (*by design*) “reflete a novidade do fenômeno das *fake news*, que é a sua dimensão sistêmica, sobretudo quando disseminada nas mídias sociais”. Portanto, a dimensão sistêmica é constitutiva das *fake news*, por causa do seu modo de propagação. O fenômeno das *fake news* parece ser indissociável do caráter sistêmico inerente ao design de suas fontes e canais de disseminação (Gelfert, 2018).

2.2 O que é boato?

Os boatos são um fenômeno muito antigo. Todavia, recentemente, com o surgimento da internet, eles ganharam novamente a atenção de pesquisadores. Entre os estudos recentes que caracterizam o fenômeno estão os trabalhos de C. A. J. Coady (2006), David Coady (2006 e 2012), Sunstein (2010), Gelfert (2013) e Muller (2016).

Para David Coady (2006) “as duas características (...) essenciais para uma comunicação constituir um boato são que ele deve ter passado por muitas mãos (ou lábios) e que ele tenha um status não oficial no tempo e local em questão”.

A primeira condição é que “o número de informantes por meio do qual um boato se espalhou deve ser bastante grande. (...) Em geral, quanto mais um boato se espalhou, mais plenamente ele merece o nome” (Coady, 2006). Um problema que surge aqui é que “grande” é um termo vago. Poder-se-ia perguntar quão grande deve ser a cadeia de propagação para ser um boato. Ou ainda, qual é o menor tamanho que a cadeia precisa ter para configurar um boato? Apesar disso, parece

típico dos boatos espalharem-se em cadeias de propagadores. Contudo, tipicamente os boatos são transmitidos oralmente, “de boca em boca”, e, por isso, o alcance da cadeia pode não ser tão grande, dadas as condições geográficas e populacionais.

A segunda condição, proposta por David Coady (2006), é que “os boatos são essencialmente coisas não-oficiais. Nenhuma declaração pública de um governo ou de uma agência governamental, por exemplo, não importa o quão longe está de um relato da testemunha original, poderia ser um boato”. Esse entendimento de que o boato é um “caso especial de comunicação informal” está baseado no reconhecido estudo de psicologia dos boatos de Robert H. Knapp (1944). A falta de verificação oficial, todavia, não implica que o conteúdo veiculado seja falso. Boatos podem ser verdadeiros, embora os mais preocupantes sejam os falsos (Coady, 2006; Sunstein, 2010, Muller, 2016). “Em vez da falta de evidência em geral, é a falta de confirmação independente por fontes autorizadas que é característica do boato” (Gelfert, 2013).

Uma outra característica indicada por C. A. J Coady (2006) e Muller (2016) é que no caso dos boatos ninguém sabe onde a cadeia de propagação se originou. Geralmente é típico do boato a expressão “ouvi dizer que ‘tal e tal’”. A identificação dos atores da cadeia de propagação não é típica dos boatos. De acordo com C. A. J. Coady (2006, pp. 265), “não há, algumas vezes, fontes originárias (...), visto que o boato pode surgir a partir de mera especulação”. Se o boato iniciou com base em um fato ou em mera especulação, se o primeiro propagador era confiável e não era mentiroso, qual era a sua motivação, ninguém sabe. Esse fenômeno é típico dos boatos. “Se alguém rastrear a fonte original de propagação, então pode avaliar a fonte, e, conseqüentemente, deixa de configurar um boato” (Muller, 2016).

E, por último, uma característica importante acerca dos propagadores dos boatos é que eles podem ter várias motivações. Sunstein (2010, pp. 17-21) menciona quatro perfis de propagadores de boatos falsos: os estritamente egoístas, os egoístas, os altruístas e os maldosos. Os estritamente egoístas buscam o próprio interesse, prejudicando os outros; os egoístas buscam o próprio interesse, mas não visam a prejudicar os outros; os altruístas buscam beneficiar a causa na qual estão engajados, sendo imprudentes em relação à verdade; e os maldosos buscam causar danos a alguém ou a alguma instituição (Sunstein, 2010, pp. 17-21). Todavia, como os boatos também podem ser verdadeiros, outros motivos podem ser contabilizados, como espalhar alguma informação vital em uma sociedade governada por um regime que nega a liberdade de expressão.

2.3 Fake news versus boatos

Considerando as caracterizações de “*fake news*” e “boatos” realizadas acima, pode-se estabelecer um quadro comparativo entre esses dois fenômenos sobre quatro aspectos.

O primeiro aspecto a considerar é que as *fake news* são tipicamente falsas e,

por causa, disso podem gerar danos epistemológicos, morais, econômicos, políticos, etc. As consequências de uma decisão baseada em desinformação podem ser desastrosas. Por outro lado, os boatos podem ser tanto verdadeiros quanto falsos. Os boatos mais famosos são os falsos, por causa dos danos que podem causar, mas eles também podem ser verdadeiros e úteis em sociedades onde há repressão, censura e falta de liberdade de expressão. Enquanto boatos podem ser verdadeiros, *fake news* são sempre falsas.

Um segundo aspecto a considerar está relacionado ao tipo de canal pelo qual eles são difundidos. As *fake news* podem ser difundidas tanto por vias formais quanto informais. Elas tipicamente se apresentam como notícias genuínas e atraem a curiosidade do público que tem contato com elas. Por outro lado, os boatos partem e trafegam caracteristicamente por vias informais, sem a identificação do fato original ou de fonte confiável. Os boatos não costumam ter a aparência de notícias genuínas, mas são antes uma espécie de “ouvir dizer” por aí.

Um terceiro aspecto a considerar é se a sua disseminação é planejada ou acidental. As *fake news* são disseminadas como consequência de um ato deliberado. A sua propagação é sempre planejada e visa a alcançar objetivos específicos. Essa característica distingue a notícia falsa, propagada acidentalmente ou defectivamente por uma fonte jornalística confiável, de uma *fake news*. Por outro lado, os boatos podem ou não ser deliberados. Há várias motivações para difundir boatos, tanto verdadeiros quanto falsos. Todavia, boatos também podem ser propagados acidentalmente ou por ingenuidade, ignorância, etc. Enquanto que os boatos podem ser disseminados acidentalmente, as *fake news* são sempre disseminadas deliberadamente.

Um último aspecto a considerar é o meio de propagação e disseminação. As *fake news* são um fenômeno da internet, mais especificamente das mídias sociais. As mídias sociais têm um modo sistêmico de disseminação. O seu poder de alcance é muito grande, pode-se dizer que é global. Por outro lado, é típico dos boatos serem transmitidos oralmente. Apenas mais recentemente eles alcançaram a internet e as mídias sociais. Embora os boatos se difundam em grandes cadeias, o seu alcance pode ser tanto global quanto local.

3 | METODOLOGIA

A metodologia utilizada para esse artigo foi uma abordagem qualitativa exploratória, tendo como base uma revisão da literatura, cujo objetivo foi identificar os grandes problemas relacionados ao tópico e suas linhas de investigação. Realizou-se, uma busca na base de dados SCOPUS com o termo “*fake news*” sobre título, resumo e palavras-chave sem restrição de período temporal até o primeiro trimestre de 2018. Obteve-se inicialmente uma lista com 310 documentos. Destes, realizou-se uma restrição, considerando apenas aqueles documentos que possuem pelo menos

uma das seguintes palavras-chave: “*fake news*”, “*misinformation*” e “*disinformation*”. Apenas os artigos em língua inglesa foram contabilizados, restando 32 documentos. Outros documentos sobre boatos (*rumors*) foram adicionados, baseados em uma revisão narrativa da literatura, a fim de oferecer subsídios para estabelecer uma comparação crítica e conceitual entre “*fake news*” e boatos (*rumors*).

4 | TRÊS PROBLEMAS

Entre os vários problemas associados às *fake news* (Marshall, 2017), três problemas se destacaram na literatura pesquisada: (a) a grande falha do sistema de cliques como recompensa, (b) o impacto das *fake news* sobre as decisões políticas, e (c) a formação de cascatas informacionais.

4.4 Sistema de cliques como recompensa

As mídias sociais têm levado aos usuários um mercado de cliques, no qual não há aparente defesa contra as *fake news* (Rochlin, 2017). As *fake news* têm sido projetadas para não serem limitadas pelos fatos, visto que o seu objetivo fundamental é gerar cliques e compartilhamentos (Gelfert, 2018). Afinal, “quanto mais cliques um link receber, mais dinheiro em publicidade ele gerará” (Rochlin, 2017).

Pesquisas sobre a relação entre cliques e *fake news* tem indicado que o número de cliques e compartilhamentos sobre *fake news* tem aumentado, sobretudo por causa da utilização de manchetes sensacionalistas ou imagens atraentes, que capturam a atenção e despertam a curiosidade dos usuários (Bakir e McStay, 2018). Concomitantemente, está diminuindo a confiança pública nas notícias em muitos países, sobretudo pela preferência que determinadas organizações de notícia têm na velocidade de publicação em detrimento da precisão, buscando aumentar a receita de publicidade por meio de cliques em suas notícias (Tandoc Jr et al, 2017).

Em uma era de pós-confiabilidade, os fatos e evidências têm sido substituídos por crenças e emoções pessoais, de tal forma que uma narrativa verdadeira tem menor importância que uma narrativa alinhada com o que a pessoa quer ouvir (Rochlin, 2017). A checagem de fatos, que faz parte da atividade profissional do jornalista, está sendo ameaçada pelo fato de ser exigente e complexa (Tandoc Jr et al, 2017), demandando tempo e recursos. As mídias sociais, por estarem cada vez mais disseminando uma grande quantidade de notícias, estão não somente se entrelaçando com o jornalismo, mas elas estão a ponto de se tornarem fontes primárias de notícias (Rochlin, 2017). A preferência pela rapidez em publicar a notícia em detrimento a precisão e o uso de várias estratégias para obter cliques e compartilhamentos têm favorecido a ampla disseminação das *fake news*.

4.5 Decisões políticas

Pesquisas relacionadas a eleições políticas mostram a influência das *fake news* e seus efeitos políticos entre vários tipos de mídia. Estudos como o de Balmas (2014) identificam como a visualização de *fake news*, dentro do processo de comunicação política, exerce influência nas atitudes e decisões políticas, aumentando os sentimentos de ineficácia, alienação e cinismo em relação aos políticos. Os seus resultados colocam em relevo pontos importantes, a saber, a exposição à *fake news* e seu impacto na percepção dos candidatos políticos e a percepção das *fake news* como notícias (Balmas, 2014).

Pesquisas sobre a vitória de Donald Trump nas eleições presidenciais estadunidenses mostram como a sua vitória e discurso influenciaram decisivamente a noção de verdade cultural, impulsionando para uma era pós-verdade (Lakoff, 2017). Vários termos emergiram com vigor nas mídias sociais, desde a campanha de Trump à presidência dos EUA. Entre eles estão: “mentira”, “pós-verdade”, “verdade”, “fatos alternativos”, “desinformação”, “*fake news*”, entre outros. A quantidade de pesquisas e buscas em relação ao impacto do discurso de Donald Trump foi alta (Jankowski, 2018), de tal maneira que a palavra “pós-verdade” (*post-truth*) foi indicada como a palavra do ano de 2016 pelo Dicionário de Oxford (Spinelli e Santos, 2017). Pesquisas sobre a campanha eleitoral presidencial dos EUA em 2016 analisaram e mostraram o fenômeno da mídia empática, mostrando, inclusive a presença de *fake news* automatizadas e empaticamente otimizadas (Bakir e McStay, 2017). A influência sistemática das *fake news* sobre o cenário político parece ter se estabelecido.

Outro ponto importante descrito e analisado recentemente é o processo de desinformação política. Estudos indicam que esse processo é dinâmico e está relacionado ao padrão temporal, à mutabilidade do conteúdo e às fontes de desinformação (Shin et al., 2018), e mostram também que os sites de redes sociais congestionam o tráfego de notícias com *fake news* (Nelson e Taneja, 2018). A dificuldade de acessar e discriminar notícias genuínas e a superexposição sistemática às *fake news* dentro do cenário político ergue-se como um grande obstáculo ao cenário eleitoral em nossos dias.

4.6 Cascatas informacionais

As pesquisas com base no Tweeter mostram que tweets sobre *fake news* sofrem um número maior de modificações no conteúdo durante a disseminação em comparação com as notícias autênticas (Jang et al., 2018) e que *bots* políticos são eficazes na geração de cascatas informacionais de retweets (Bastos e Mercea, 2017).

O artigo de Bastos e Mercea (2017) mostrou que uma rede expressiva de contas de Tweeter-bots pode ser ativada e desativada durante algum período eleitoral, promovendo uma amplificação de determinada posição, gerando uma cascata

informativa, como foi exemplificado no caso do Brexit. Cascatas informativas se formam por meio da influência que o número de adesões a um assunto tem sobre a tomada de decisão de um indivíduo sobre aquele assunto. Quando muitos indivíduos aderem a um determinado assunto, outros passarão a aderir àquele assunto com base nesse número inicial, a menos que tenham motivo para rejeitá-lo (Sunstein, 2010, pp. 29). Se um exército de Tweeter-bots expressa um grande número de adesões sobre uma determinada posição política, isso deve influenciar a posição de tantos outros que tiverem acesso a esse grande número de adesões e não tiverem razões em contrário. Em resumo, a maioria submete-se à multidão (Sunstein, 2010, pp. 29).

A proliferação de *fake news* em cascatas informativas expõe a ingenuidade e credulidade de certa parcela da população. Afinal, os números são mais impactantes, quando as pessoas não sabem o que pensar sobre o assunto, não tendo razões em favor ou em contrário. A falta de informação diante de um exército de Tweeter-bots programados para influenciar eleições e dissipar *fake news* abre o caminho largo para a desinformação política.

5 | SOLUÇÕES PROPOSTAS

Entre as estratégias de solução que estão aparecendo na literatura, três delas se destacam: uma estratégia educacional, uma estratégia normativa e uma estratégia instrumental. A primeira sugere o letramento informativo e midiático, a segunda sugere a elaboração de uma ética da informação e da mídia, e a terceira sugere a checagem e verificação da qualidade da informação.

Estudos mostram que os jovens têm mudado a sua visão e comportamento sobre o que significa ser bem informado, preferindo notícias opinativas em vez de objetivas (Marchi, 2012), e que usam passivamente várias fontes de informação sobre política e sobre o mundo ao seu redor (Smith e McMenemy, 2017). Marchi (2012) indica que os adolescentes que participaram da pesquisa embora valorizem a notícia verdadeira, não tendem a acreditar que o jornalismo profissional seja confiável; eles preferem os programas falados de entrevistas opinativas, por que lhes oferece uma ampla gama de perspectivas, que lhes permite entender os eventos políticos, lhes possibilitando o desenvolvimento de suas próprias opiniões. Na era da rede de informações, os jovens têm acesso a mais fontes de informações e diversidade de opiniões do que antes. Todavia, os jovens têm uma competência maior para filtrar as informações e bloquear as informações falsas na era da informação? Parece que o problema da falta de avaliação crítica da informação e de suas fontes permanece. Diante das opiniões fascinantes, muitos ainda sequer consideram verificar a confiabilidade das fontes. Para Smith e McMenemy (2017), os jovens usam uma ampla gama de fontes de informação sobre política e sobre o mundo ao

seu redor, “essas fontes de informação incluem família, amigos, professores, notícias de televisão, jornais, programas de rádio, programas de comédia, mídias sociais e reuniões comunitárias”. Todavia, alguns tem dificuldade de uma avaliação crítica das fontes de informação (validade, confiabilidade, verdade). El Rayess et al (2018), concluem, com sua pesquisa com estudantes da Universidade Notre Dame-Louaize (NDU), no Líbano, que “os alunos não aderem, quando se trata de avaliar e verificar a autoridade das fontes de informação”; e observam que a falta de atenção imediata sobre as informações, pode tornar os estudantes alvos fáceis das *fake news*; fato que está associado ao excesso de autoconfiança em suas habilidades de avaliação.

O letramento informacional e midiático pode ser uma alternativa diante da falta de informação e passividade. Estudos relacionados a atitude das pessoas diante do fenômeno das *fake news* discutem sobre a importância de incluir o letramento midiático e informacional na formação básica do processo educacional (El Rayess et al, 2018) e como ele pode ser utilizado como uma estratégia para capacitar os indivíduos na busca de informação e notícias autênticas (Day, 2017), sugerindo, inclusive, que os jogos educativos podem ser uma mídia eficiente para capacitar o público contra as *fake news* (Roozenbeek e Van Der Linden, 2018). Marchi (2012) assevera que os adolescentes participantes não associaram objetividade das notícias com a apresentação de prós e contras; eles se mostraram céticos em relação a noção de objetividade da notícia; eles estão mais em contato com a rede de familiares, amigos e pares; e a maioria deles se preocupa apenas com as notícias de interesse pessoal. De acordo com Smith e McMenemy (2017), os jovens podem precisar de mais apoio para desenvolver habilidades para fazer uma avaliação crítica das fontes de informação. Nesse sentido, a alfabetização informacional pode ajudar os jovens a desenvolver as habilidades significativas para avaliar as informações e suas fontes. Para El Rayess et al (2018), seria importante que os alunos desenvolvessem habilidades para o pensamento crítico, sendo a alfabetização informacional e midiática uma alternativa paralela, quando se pensa o currículo. No entanto, Day (2017) enfatiza que a alfabetização informacional está voltada para a aquisição de informação verdadeira, não tanto para a mediação tecnológica, e sugere que se deve rever a ideia de que a promoção das TIC resulta diretamente em mais conhecimento. Afinal, nem toda informação (em sentido amplo) é um caso de conhecimento. Contudo, a educação para o conhecimento continua sendo um objetivo fundamental e prioritário. Chen, Conroy e Rubin (2015) observam que “a capacidade de avaliar criticamente e avaliar a qualidade da informação é uma habilidade essencial, mas que está faltando em um grande segmento da população”, até mesmo entre os “nativos digitais”.

Estudos que tangenciam questões de ética aplicada às *fake news* discutem sobre a indiferença e insincera tolerância por parte dos atores políticos para com a verdade (Dentith, 2017) e sobre o papel do jornalista no cenário institucional (Johnson e Kelling, 2017). A preferência por ser o primeiro a publicar e ser o mais

lucrativo, em vez de ser mais preciso, afetou a qualidade das notícias, colocando as organizações jornalísticas tradicionais diante de dilemas e problemas éticos (Chen, Conroy e Rubin, 2015). Esses problemas éticos estão diretamente associados a questões epistemológicas, visto que não se deve divorciar a pergunta sobre “o que devemos fazer” da pergunta sobre “o que devemos crer”. Para Dentith, (2017), as *fake news* são o produto de uma “sociedade educada”, na qual certas coisas não devem ser ditas, afim de manter a polidez nas relações sociais; afinal, a polidez é um recurso para evitar desavenças e constrangimentos. Todavia, quais são nossos deveres intelectuais? O cenário político parece ser modelado por essa polidez. Talvez devamos deixar a polidez de lado e enfrentar as questões difíceis diante da proliferação das *fake news* investindo em uma ética da crença e da informação.

Estudos sobre a checagem e a verificação dos fatos para combater as *fake news* mostram como a polarização ideológica e bolhas informacionais nas mídias sociais diminuem as chances de cruzar o conteúdo das notícias (Spohr, 2017). Contudo, as bolhas informacionais não parecem ser mais prováveis hoje do que ontem (Marchi, 2012). Jovens jornalistas e usuários de mídia social não estão dispostos a confiar exclusivamente nas ferramentas de verificação de fatos, embora vejam utilidade nos serviços (Brandtzaeg; Følstad e Chaparro Domínguez, 2017). Geralmente os indivíduos separam as notícias autênticas das *fake news* com base em seu próprio conhecimento prévio (Tandoc Jr et al., 2017). Diante do cenário de disseminação das *fake news*, o comportamento de compartilhamento nas mídias sociais está sendo determinado pela qualidade da informação percebida, cujos critérios são satisfação, relevância e confiabilidade (Koochikamali e Sidorova, 2017; Browing e Sweetser, 2014).

6 | CONSIDERAÇÕES FINAIS

O fenômeno das *fake news* chamaram a atenção do público em geral depois do seu impacto sobre o Brexit e sobre as eleições presidenciais estadunidenses de 2016. A possibilidade de influenciar populações diversas mostra a abrangência do fenômeno. O seu impacto sobre a tomada de decisão política despertou a curiosidade de cidadãos e estudiosos. Três linhas de investigação surgiram desde então: (a) uma sobre o seu conteúdo, (b) outra sobre os seus meios de disseminação e sistematicidade, e (c) uma terceira sobre a sua motivação e planejamento.

A distinção entre *fake news* e boatos foi útil para percebermos o que há de novo sobre o fenômeno das *fake news*. Enquanto que os boatos são um fenômeno muito antigo, cuja propagação depende da comunicação informal transmitida oralmente, as *fake news* parecem ser um fenômeno que acompanha o surgimento da internet, mais precisamente das mídias sociais, cuja disseminação da desinformação é planejada e sistematicamente abrangente. A força das *fake news* é ampliada pelas possibilidades de sua disseminação, sobretudo nas mídias sociais. A impotência para

discriminar as *fake news* das notícias genuínas leva a um clima de pessimismo.

Alguns problemas gerados pelas *fake news* foram colocados em evidência. O impacto sistemático e abrangente das *fake news* sobre uma determinada população parece ser ameaçador. O poder de influenciar decisões na esfera política parece abrir o leque de vários outros problemas, como a utilização de exércitos de Tweeter-bots para gerar cascatas informacionais de desinformação, ou para influenciar os usuários a dar cliques e fazer o compartilhamento (retweets) de *fake news*, visando aumentar o lucro com publicidade.

As soluções propostas para lidar com o fenômeno das *fake news* vão em três linhas: o letramento informacional e midiático, o projeto normativo de elaborar uma ética da mídia social e o uso instrumental de técnicas baseadas no raciocínio crítico e em tecnologias da informação e comunicação para filtrar e checar as (des)informação que se tem contato.

AGRADECIMENTOS

Agradecimento à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – CAPES, pela bolsa de doutorado e pelo incentivo a pesquisa dentro do PPGEHC, UFSC, Brasil.

REFERÊNCIAS

ALLCOTT, H., GENTZKOW, M. Social media and fake news in the 2016 election. **Journal of Economic Perspectives**, 31(2), p. 211-36, 2017.

BAKIR, V., MCSTAY, A. Fake news and the economy of emotions: Problems, causes, solutions. **Digital Journalism**, 6(2), p. 154-175, 2018.

BALMAS, M. When fake news becomes real: Combined exposure to multiple news sources and political attitudes of inefficacy, alienation, and cynicism. **Communication Research**, 41(3), p. 430-454, 2014.

BASTOS, M. T., MERCEA, D. The Brexit Botnet and User-Generated Hyperpartisan News. **Social Science Computer Review**, p. 1-18, 2017.

BERTHON, P. R., PITT, L. F. Brands, Truthiness and Post-Fact: Managing Brands in a Post-Rational World. **Journal of Macromarketing**, p. 1-10, 2018.

BOTELHO, L. L. R., CUNHA, C. J. C. A., & Macedo, M. O método da revisão integrativa nos estudos organizacionais. **Gestão e sociedade**, 5(11), p. 121-136, 2011.

BRANDTZAEG, P. B., FØLSTAD, A., CHAPARRO DOMÍNGUEZ, M. A. How Journalists and Social Media Users Perceive Online Fact-Checking and Verification Services. **Journalism Practice**, p. 1-21, 2017.

BROWNING, N., SWEETSER, K. D. The let down effect: Satisfaction, motivation, and credibility assessments of political infotainment. **American Behavioral Scientist**, 58(6), p. 810-826, 2014.

- CHEN, Y., CONROY, N. J., RUBIN, V. L. News in an online world: The need for an “automatic crap detector”. **Proceedings of the Association for Information Science and Technology**, 52(1), p. 1-4, 2015.
- COADY, C. A. J. Pathologies of testimony. In LACKEY, J.; SOSA, E. (Eds.). **The epistemology of testimony**. Oxford: Oxford University Press, p. 253–271, 2006.
- COADY, D. Rumour has it. **International Journal of Applied Philosophy**, 20(1), p. 41-53, 2006.
- COADY, D. **What to believe now: Applying epistemology to contemporary issues**. Wiley-Blackwell, 2012.
- DAY, R. E. Before information literacy [Or, Who Am I, as a subject-of-(information)-need?]. **Proceedings of the Association for Information Science and Technology**, 54(1), p. 57-70, 2017.
- DENTITH, M. R. The problem of fake news. **Public Reason**, 8(1-2), p. 65-79, 2017.
- EL RAYESS, M. et al. Fake news judgement: The case of undergraduate students at Notre Dame University-Louaize, Lebanon. **Reference Services Review**, 46(1), p. 146-149, 2018.
- GELFERT, A. Coverage-reliability, epistemic dependence, and the problem of rumor-based belief. **Philosophia**, 41(3), p. 763-786, 2013.
- GELFERT, A. Fake news: A Definition. **Informal Logic**, 38(1), p. 84-117, 2018.
- HAIGH, M.; HAIGH, T.; KOZAK, N. I. Stopping Fake news: The work practices of peer-to-peer counter propaganda. **Journalism Studies**, p. 1-26, 2017.
- JANG, S. M. et al. A computational approach for examining the roots and spreading patterns of fake news: Evolution tree analysis. **Computers in Human Behavior**, 84, p. 103-113, 2018.
- JANKOWSKI, N. W. Researching Fake news: A Selective Examination of Empirical Studies. **Javnost-The Public**, 25(1-2), p. 248-255, 2018.
- JOHNSON, B. G.; KELLING, K. Placing Facebook: “Trending”, “Napalm Girl”, “fake news” and journalistic boundary work. **Journalism Practice**, p. 1-17, 2017.
- KNAPP, R. H. (1944) Psychology of Rumor. **The Public Opinion Quarterly**, 8, p. 22-37, 1944.
- KOOHIKAMALI, M.; SIDOROVA, A. Information Re-Sharing on Social Network Sites in the Age of Fake news. **Informing Science: The International Journal of an Emerging Transdiscipline**, 20, p. 215-235, 2017.
- LACKEY, J. The nature of testimony. **Pacific Philosophical Quarterly**, 87(2), p. 177-197, 2006.
- LAKOFF, R. T. The hollow man. **Journal of Language and Politics**, 16(4), p. 595-606, 2017.
- MARCHI, R. With Facebook, blogs, and fake news, teens reject journalistic “objectivity”. **Journal of Communication Inquiry**, 36(3), p. 246-262, 2012.
- MARSHALL, J. P. Disinformation Society, communication and cosmopolitan democracy. **Cosmopolitan Civil Societies: An Interdisciplinary Journal**, 9(2), p. 1-24, 2017.

MÜLLER, F. M. Definindo boato. **Veritas (Porto Alegre)**, 61(2), p. 425-436, 2016.

NELSON, J. L.; TANEJA, H. The small, disloyal fake news audience: The role of audience availability in fake news consumption. **New Media & Society**, p. 1-18, 2018.

PEH, K. S. H. Truth matters for conservation and the environment. **Land Use Policy**, 72, p. 239-240, 2018.

PETERS, T. Who's Winning the War Against Science? **Theology and Science**, p. 1-11, 2018.

ROCHLIN, N. Fake news: belief in post-truth. **Library Hi Tech**, 35(3), p. 386-392, 2017.

ROOZENBEEK, J.; VAN DER LINDEN, S. The fake news game: actively inoculating against the risk of misinformation. **Journal of Risk Research**, p. 1-11, 2018.

SHIN, J. et al. The diffusion of misinformation on social media: Temporal pattern, message, and source. **Computers in Human Behavior**, 83, p. 278-287, 2018.

SMITH, L. N.; McMenemy, D. Young people's conceptions of political information: Insights into information experiences and implications for intervention. **Journal of Documentation**, 73(5), p. 877-902, 2017.

SONG, R. et al. Does Deceptive Marketing Pay? The Evolution of Consumer Sentiment Surrounding a Pseudo-Product-Harm Crisis. **Journal of Business Ethics**. 2017.

SPINELLI, E. M.; Santos, J. A. Pós-Verdade, Fake news e Fact-Checking: Impactos e oportunidades para o jornalismo. In: **15º Encontro Nacional de Pesquisadores em Jornalismo (SBPJor)**, 2017.

SPOHR, D. Fake news and ideological polarization: Filter bubbles and selective exposure on social media. **Business Information Review**, 34(3), p. 150-160, 2017.

SUNSTEIN, C. **A verdade sobre os boatos: como se espalham e como acreditamos neles**. Rio de Janeiro: Elsevier, 2010.

TANDOC JR, E. C. et al. Defining "Fake news" A typology of scholarly definitions. **Digital Journalism**, 6(2), p. 137-153, 2018.

TANDOC JR, E. C., Ling, R., Westlund, O., Duffy, A., Goh, D., & Zheng Wei, L. Audiences' acts of authentication in the age of fake news: A conceptual framework. **New Media & Society**, p. 1-19, 2017.

IDENTIFICAÇÃO E CONTROLE EM TANQUES DE NÍVEL DISPOSTOS DE FORMA NÃO-ITERATIVA

Luiz Fernando Gonçalves Pereira

Instituto Federal de ciência e tecnologia do Norte de Minas Gerais, *campus* Montes Claros - Montes Claros, MG, Brasil

Fernando Lopes Santana

Instituto Federal de ciência e tecnologia do Norte de Minas Gerais, *campus* Montes Claros - Montes Claros, MG, Brasil

Mario Luiz Pereira Souza

Instituto Federal de ciência e tecnologia do Norte de Minas Gerais, *campus* Montes Claros - Montes Claros, MG, Brasil

Renan Zuba Parrella

Universidade Federal de Santa Catarina, - Florianópolis - SC, Brasil

Saulo Fernando dos Santos Vidal

Instituto Federal de ciência e tecnologia do Norte de Minas Gerais, *campus* Montes Claros - Montes Claros, MG, Brasil

RESUMO: O presente trabalho fundamenta-se na identificação e controle de um processo no qual foram realizadas perturbações, de diferentes magnitudes, nas bombas alimentadoras de dois tanques de nível dispostos de forma não-iterativa. Foram analisadas várias referências (livros, artigos científicos, revistas e sites) que demonstraram a importância da identificação e controle de processos em diversos setores industriais. Ademais, foi utilizado o software livre Scilab em comunicação com a placa

Arduino Uno para realização das perturbações e aplicação de controle PI no sistema analisado. O trabalho desenvolvido tem como justificativa o interesse dos acadêmicos às formas existentes de identificação e controle de processos e a possibilidade da aplicação de um software livre como interface de comunicação controlador sistema.

PALAVRAS-CHAVE: Controle de Processos, Arduino, Scilab, Controle PI.

IDENTIFICATION AND CONTROL IN LEVEL TANKS NON-ITERATIVE

ABSTRACT: The present work is based on the identification and control of a process which disturbances, of different magnitudes, were realized in the feeding pumps of two level tanks arranged non-iteratively. Several references (books, scientific articles, magazines and websites) were analyzed and demonstrated the importance of the identification and control of processes in many industrial sectors. In addition, the Scilab free software was used in communication with the Arduino Uno board to perform perturbations and application of PI control in the studied system. The work developed has as justification the interest of the academic in the existing forms of identification and control of processes and the possibility of

the application of a free software as interface of controller-system communication.

KEYWORDS: Process Control, Arduino, Scilab, PI Control.

1 | INTRODUÇÃO

A necessidade de redução de despesas operacionais e de tempo tem inserido na indústria química uma tendência para a realização de processos integrados, os quais se caracterizam pela variabilidade em reuso de massa e energia. Para tais processos, a validação da confiabilidade do projeto e a sua operabilidade prática requerem a simulação de toda planta com o uso de modelos rigorosos (SECCHI, 1995).

Com base no supracitado, a indústria moderna necessita, em consideráveis proporções, de sistemas automáticos no processo produtivo. Tais sistemas são de grande confiabilidade e precisão, sendo essenciais para manter a alta produtividade do setor em questão. Como parte dos sistemas automáticos, tem-se os sistemas de controle, que visam manter certa variável de processo em um valor desejado.

Para tanto, deve-se dispor de sensores que forneçam o valor da variável de processo e de um controlador, o último compara o valor atual dessa variável com o valor desejado e aplica uma lógica em uma variável manipulada, a fim de que a variável de processo atinja o valor estabelecido previamente. Objetivando controlar de maneira mais eficiente um processo, pode-se obter um modelo matemático que represente os componentes do sistema de controle e, por consequência, o sistema global (FARIA, 2013).

O intuito do trabalho em questão é a utilização do software Arduino-UNO como interface de comunicação no controle de nível de um reservatório. Tem-se interesse, além dos citados anteriormente, na visualização e identificação do processo através de gráficos gerados na plataforma *Xcos* disponível no *software Scilab* com auxílio do *software LibreOffice* e a implementação do controle no sistema.

1.1 Controle PID

Consoante a Neto (2005), no meio industrial, quando existe a necessidade de se controlar uma determinada planta, através da utilização de controladores projetados a partir de um modelo matemático linear do processo a ser controlado, facilita-se tanto o projeto quanto a implementação do controlador a ser utilizado.

O controle PID é um dos controladores mais utilizados atualmente. Para Coelho (2006), é importante elencar que o controlador *PID* tem-se caracterizado mais popular, pelo fato de deter uma utilização de fácil implementação e, deste modo, possuir uma grande aceitação pelos operadores, destacando-se nos pólos industriais. Em relação às suas vantagens, dispõe de baixo custo, clareza na execução e, também, possibilita eficaz comportamento dinâmico ao processo controlado, caso seja sintonizado adequadamente.

No controle proporcional a razão dos sinais de saída $U'(s)$ e de entrada $E'(s)$ do sistema são relacionados entre si por meio de um ganho proporcional k_c . Caracteriza-se por ser um método simples e de resposta rápida pelos sistemas quanto ao aumento do ganho k_c . Seborg (2017) destaca que, uma desvantagem presente na aplicação do controle proporcional é que após uma mudança de set-point ou uma perturbação sustentada, a resposta do sistema apresenta um erro de estado estacionário (*off-sett*).

A ação de controle integral é proporcional a área do erro atual do controle e é comumente utilizada porque proporciona a eliminação do erro de estado estacionário. Contudo, complementam Dorf e Bishop (2011) que, se aumentado, o ganho integral k_i poderá vir a propiciar instabilidade a resposta do sistema.

A ação de controle gerada pelo termo derivativo é proporcional à taxa de variação do sinal de erro, ou seja, a sua derivada no tempo (PATANÉ, 2008), é também conhecida como ação antecipatória.

A Figura 1 ilustra o diagrama de blocos do controle PID em paralelo. A Equação 1 descreve a ação de controle para este arranjo com sua função de transferência no domínio de Laplace.

$$G_c(s) = K_c + \frac{K_i}{s} + K_D s \quad (1)$$

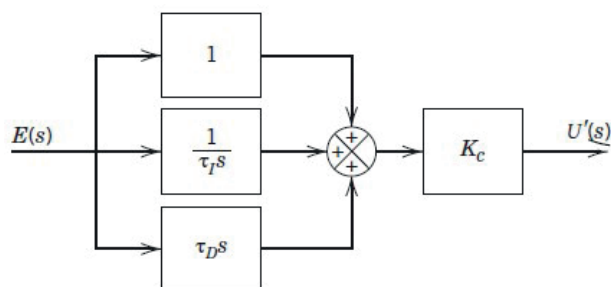


Figura 1: Diagrama de blocos de um controle PID.

1.2 Identificação e sintonia da planta de nível

Uma função de transferência de segunda ordem pode surgir fisicamente sempre que dois processos de primeira ordem estão conectados em série, cada um com uma função de transferência de primeira ordem, que relaciona a entrada com a saída do processo, pode ser fisicamente conectado para que a saída do primeiro processo seja utilizada como entrada do segundo processo (SEBORG, 2017). A Equação 2 exibe uma função de transferência de segunda ordem.

$$G(s) = \frac{Y(s)}{U(s)} = \frac{K_{P1}K_{P2}}{(\tau_1s+1)(\tau_2+1)} = \frac{K_P}{\tau^2s^2+2\xi\tau s+1} \quad (2)$$

Onde K_p e τ correspondem ao ganho do processo e o período natural de oscilação, respectivamente. Já o ξ fornece a medida de quantidade de amortecimento do processo.

Ziegler e Nichols propuseram regras para a determinação dos parâmetros de controle *PID* baseadas na resposta do sistema frente a uma perturbação (OGATA, 2010). A Figura 2 exibe uma curva de reação de um processo de segunda ordem após a aplicação de um degrau de magnitude A , que é aproximada para um processo de primeira ordem com tempo morto com intuito de melhorar o acordo entre modelo e respostas experimentais. Essa modificação é conhecida como modelo de primeira ordem com tempo de atraso (SEBORG, 2017) e esta apresentada na Figura 3.

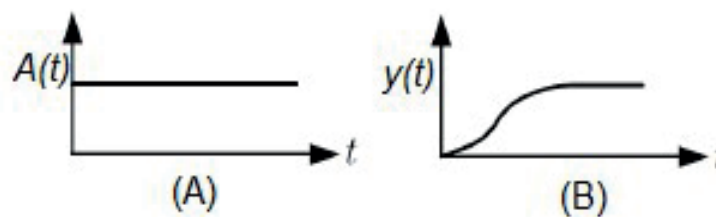


Figura 2: Resposta de um processo para um degrau de magnitude A . (A) Perturbação do tipo degrau e (B) curva de reação do sistema.

Uma tangente deve ser traçada no ponto de inflexão da resposta ao degrau. A interseção da reta tangente traçada com o eixo x (onde $y = 0$) é o tempo de morto, t_d , do sistema. O ponto que a reta tangente cruza o valor do estado estacionário (onde $y' = AK_p$) corresponde ao tempo $t = t_d + \tau$. Assim sendo, a constante de tempo do processo, τ , pode ser encontrado subtraindo t_d do ponto de interseção (SEBORG, 2017). Essa aproximação resulta na Equação 3.

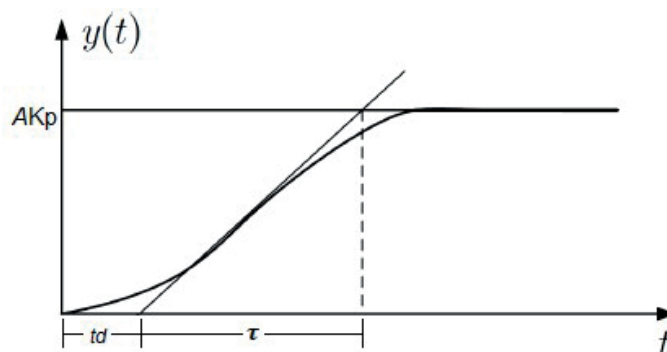


Figura 3: Análise gráfica da curva de reação do processo para obter parâmetros de um modelo de primeira ordem e atraso de tempo.

$$G(s) = \frac{K_p \cdot e^{-t_D s}}{\tau \cdot s + 1}$$

(3)

Com a definição dos valores de K_p , τ e t_d , Ziegler e Nichols sugeriram determinar os parâmetros do controle *PID* de acordo com a Tabela 1.

Tipo de controlador	K_C	τ_I	τ_D
P	$\frac{\tau}{t_D K_P}$	∞	-
PI	$\frac{0,9\tau}{t_D K_P}$	$0,33t_D$	-
PID	$\frac{1,2\tau}{t_D K_P}$	$2t_D$	$\frac{t_D}{2}$

Tabela 1: Regra de sintonia de Ziegler-Nichols baseada na resposta ao degrau da planta.

Fonte: Ziegler (1942)

2 | MATERIAIS E METÓDOS

Para a realização do experimento de identificação do processo, utilizou-se uma planta de um sistema de nível de segunda ordem. Sua modelagem é efetuada por equações diferenciais lineares obtidas a partir da natureza física do sistema. Na Figura 4, é mostrado a estrutura física do Sistema utilizado nesse trabalho, possuindo os seguintes materiais:

- Placa Arduino UNO;
- Duas Pontes H L298N;
- Sensor de Nível por Pressão diferencial (MPX5010DP);
- Duas Bombas submersas de 12v;
- Fonte de 12v;
- Computador que possua o software Scilab (para realizar a comunicação serial com o Arduino).

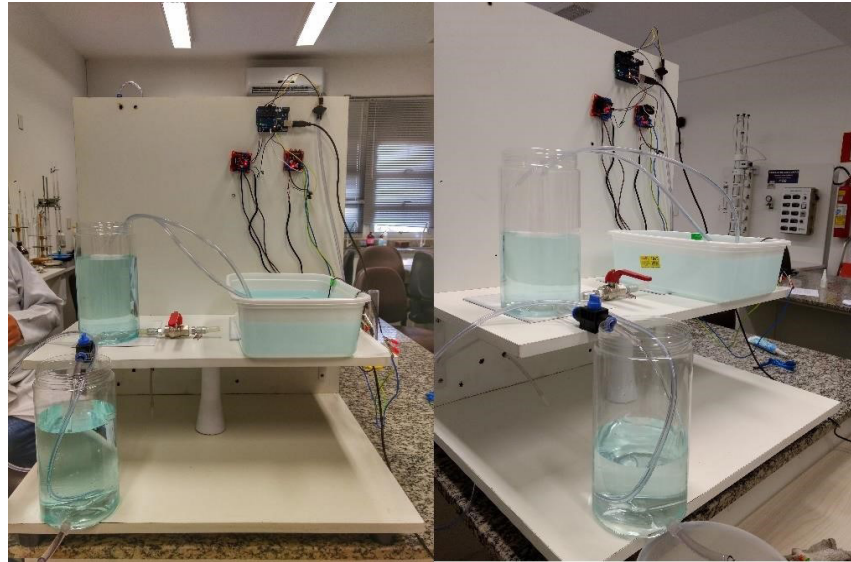


Figura 4 - Módulo de Controle de Nível.

O processo é composto por variável manipulada, controlada e distúrbio; a altura do segundo tanque (h_2) é a variável controlada, uma vez que esta é a grandeza ou condição que se deseja medir e controlar, para que o tanque nunca transborde ou esvazie, por exemplo. A variável manipulada é a grandeza ou condição modificada pelo controlador, que neste processo uma das bombas é entendida como variável manipulada. Por fim, o distúrbio é um sinal que tende a afetar de maneira adversa o valor da variável controlada do sistema, neste caso, o distúrbio é uma das vazões de entrada do primeiro tanque, sendo entendida como a outra bomba existente no sistema.

2.1 Calibração Do Sensor De Nível

O sensor foi calibrado para adequar os valores de leitura de nível no sistema.

- Utilizando uma fita métrica mediu-se o nível de líquido em um dos recipientes utilizados na montagem do módulo de nível;
- Simultaneamente, através do *Scilab (Xcos)* foram adquiridos dados de nível que eram indicados pelo sensor;
- Através dos dados mensurados pela fita métrica e os dados obtidos por meio do indicador do sensor, traçou-se uma curva com ajuste, obtendo assim, a equação de calibração do sensor.

2.2 Identificação Do Sistema

O processo de identificação do Módulo de Controle de Nível foi realizado por meio de perturbações de diferentes magnitudes realizadas na variável de entrada do processo para se determinar a função de transferência do sistema.

As perturbações foram realizadas por meio do ajuste do valor do sinal de entrada das bombas. Para variável manipulada realizou-se as seguintes perturbações no

sinal PWM enviado para a bomba em relação ao valor inicial: +10%; +20%; -10%; -20%, onde o valor de PWM varia de 0 a 255, onde 0 significa zero volts e 255 corresponde a 12 V. O valor inicial de funcionamento da bomba que faz o papel de variável manipulada no processo foi fixado em 35%.

Após a aquisição de dados experimentais realizada, a curva de identificação é encontrada via aproximação da função de segunda ordem para uma de primeira ordem com tempo morto. O *Solver*, ferramenta do *software LibreOffice*, é utilizado na identificação com intuito de encontrar os valores de τ , k_p e t_d minimizando o erro entre a curva de reação do sistema e a curva de identificação simulada.

2.3 Controle e sintonia do sistema

Para realização do controle e sintonia do sistema, optou-se pelo uso de técnicas já estabelecidas na literatura uma vez que, o intuito do trabalho é verificar se o módulo didático possa ser utilizado em aulas práticas e verificar a funcionalidade Arduino-Scilab aplicado em controle de processos.

Para que o processo exiba uma resposta desejada frente a uma perturbação, deve-se inserir um sistema de controle. Um passo importante ao aplicar o controle no sistema, é definir as características desejadas de desempenho do controlador, para que seja possível avaliar a aplicação do controle no sistema.

Apenas as ações proporcional e integral foram implementadas a fim de que fosse possível eliminar o *off-set* no sistema e analisar a influência de cada ação na resposta de controle do processo.

O método de sintonia de Ziegler-Nichols foi escolhido pela facilidade de sintonia e pela característica do processo de segunda ordem, podendo assim, ser aproximado para um processo de primeira ordem com tempo morto.

Para avaliação de eficiência da aplicação do controle foram realizados dois testes: supervisorio e regulatório. No teste supervisorio, o valor de referência, y_{sp} , é alterado por meio de uma perturbação degrau inserida no sistema, o objetivo do controle é agir na variável manipulada afim de fazer a variável controlada alcançar o valor de referência, y_{sp} . Para o teste regulatório, o objetivo da malha de controle é eliminar todos os efeitos dos distúrbios do processo para manter o valor de referência do processo.

Inseridos os parâmetros do controlador *PI*, a resposta do sistema frente a um degrau de $y'_{sp} = (2 \text{ cm})/s$, no distúrbio do processo de +10% no sinal de entrada do distúrbio do sistema.

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

Posteriormente, foi realizada a calibração do sensor de pressão diferencial MPX5010DP, usado como sensor de nível, instrumento fundamental para a aquisição

de dados experimentais no sistema. A Figura 5 exibe a curva de ajuste utilizada para condicionar os dados de saída do sensor para realização dos experimentos.

A curva obtida através da aquisição de dados do sistema montado possui muitos ruídos, que podem ser causados por oscilações de carga no tanque, devido a sensibilidade do sensor, e pelos ruídos elétricos gerados pelo sistema. Esses ruídos dificultam a identificação do sistema. Com auxílio da ferramenta *Solver* do *software* LibreOffice, após a identificação do sistema por meio da aplicação dos dados experimentais na equação da curva característica para processos de primeira ordem com tempo morto, obteve-se os valores do ganho (k_p e k_d), do tempo morto (t_d) e da constante de tempo (τ) e se obteve a função de transferência proveniente das respostas geradas pelo sistema após as perturbações realizadas.

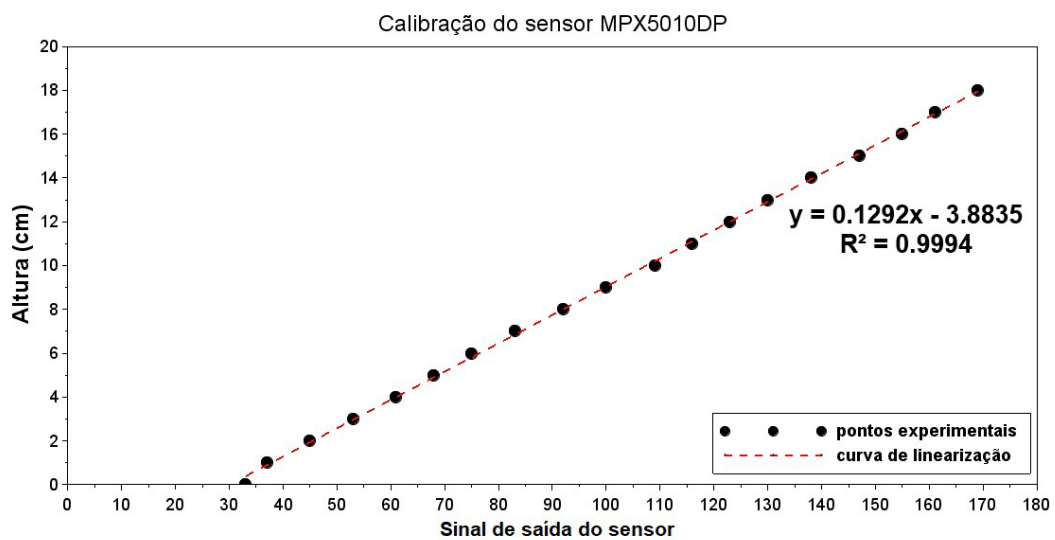


Figura 5: Curva de calibração do sensor de nível.

A Figura 6 apresenta os gráficos de resposta frente as perturbações realizadas na bomba de entrada (h_2' vs tempo) e a Figura 7 mostra a comparação da curva de reação do sistema com a curva de identificação.

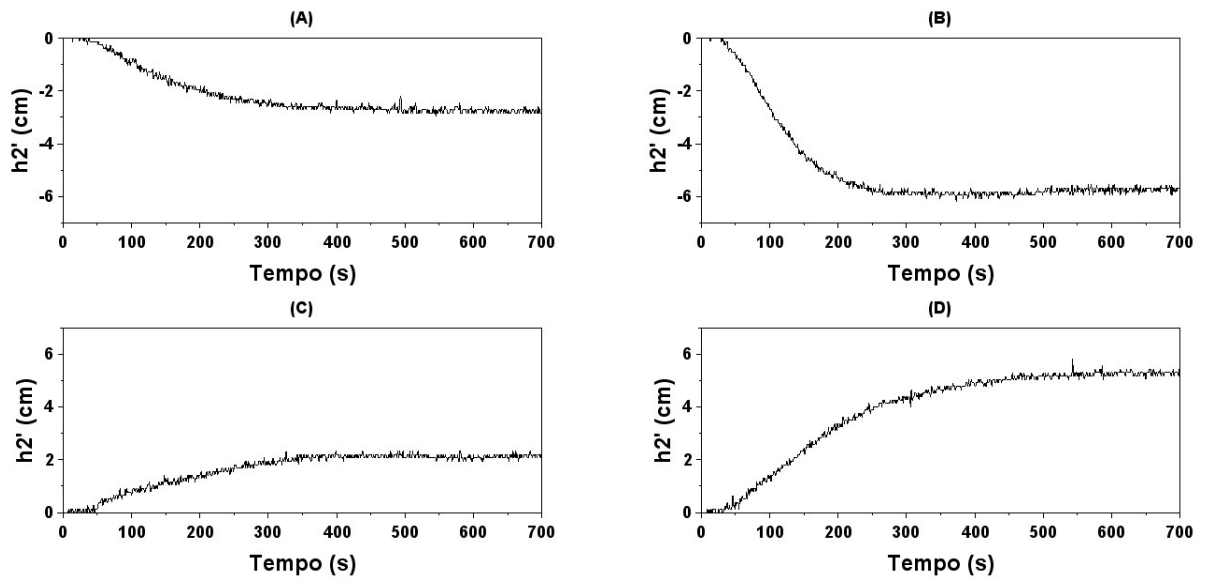


Figura 6: Curva de reação do sistema após perturbações na variável manipulada. (A) corresponde a perturbação -10%, (B) corresponde a perturbação -20%, (C) corresponde a perturbação +10% e (D) corresponde a perturbação +20%.

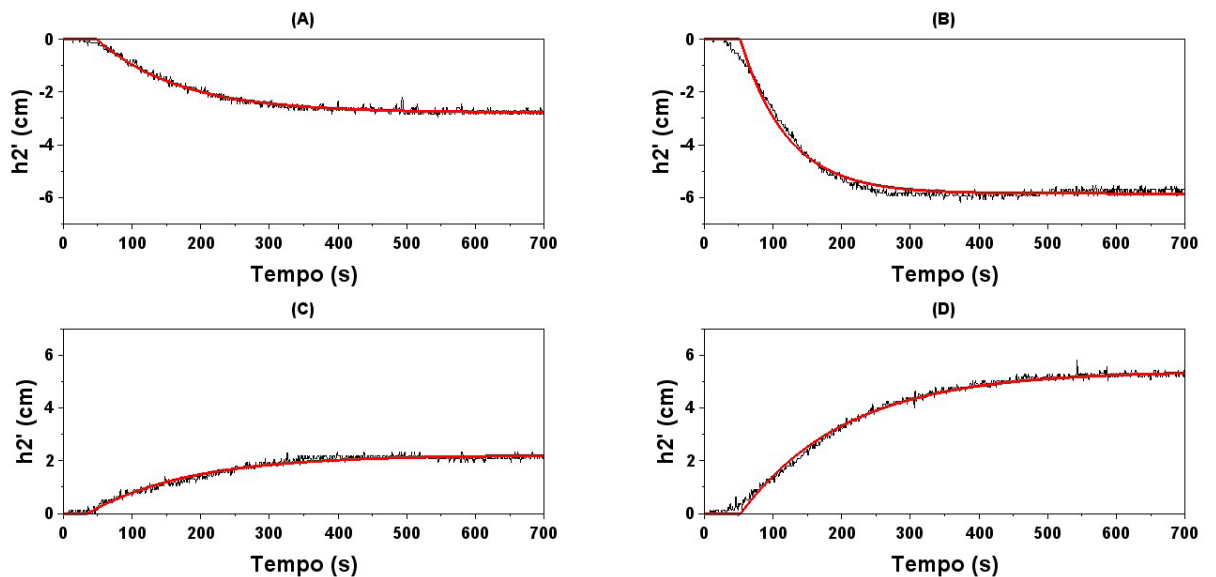


Figura 7: Curva de reação do sistema com a curva de identificação da variável manipulada. (A) corresponde a perturbação -10%, (B) corresponde a perturbação -20%, (C) corresponde a perturbação +10% e (D) corresponde a perturbação +20%.

Os resultados provenientes da identificação do processo após perturbações na variável manipulada estão expostos na Tabela 2.

Perturbação	τ	K_p	t_d
-10%	120,00	0,73	48,51
-20%	68,17	0,56	52,34
+10%	148,43	1,88	35,24
+20%	153,81	0,93	53,17

Tabela 2: Parâmetros do sistema após perturbações na variável manipulada.

A função de transferência, $G_P(s)$, obtida através da média dos valores encontrados para as quatro perturbações realizadas, que determina o comportamento dinâmico do processo é descrita pela Equação 4.

$$\frac{h'_2(s)}{F'_M(s)} = G_P(s) = \frac{1,03.e^{-47,31.s}}{122,60.s+1} \quad (4)$$

Após a identificação do processo ocorre e a seleção do tipo de controlador do processo em malha fechada, foram definidos os parâmetros do controlador por meio das regras de sintonia de Ziegler-Nichols. Os parâmetros de sintonia do controlador encontrados foram de $K_c = 2,26$ e $\tau_i = 157,54$. Para este caso de aplicação é possível inferir que a diminuição do tempo de integração leva o processo a apresentar oscilações de menor amplitude, além de tornar o processo mais rápido. O termo integral elimina o *off-set* apresentado pelo controle proporcional, porém, como pode ser observado pela Figura 8, ao inserir-se o termo integral o processo tornou-se oscilatório. Para o teste regulatório, a ação do controle eliminou os efeitos do distúrbio aplicado no processo, como exibe a Figura 9.

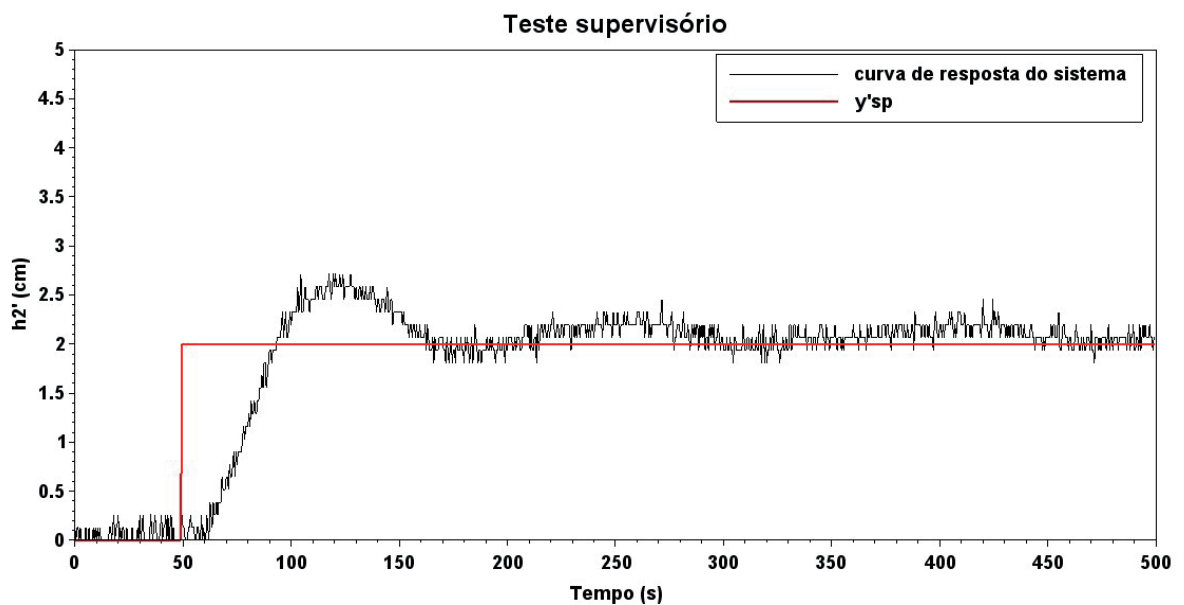


Figura 8: Teste supervisorío com controle *PI*.

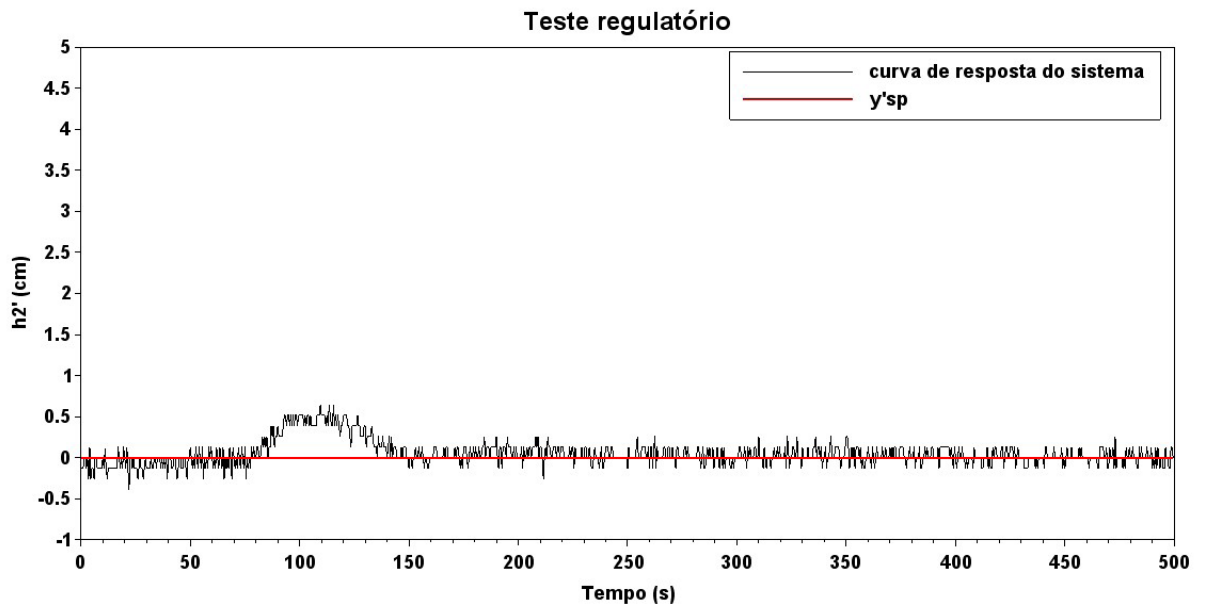


Figura 9: Teste regulatório com controle *PI*.

4 | CONCLUSÃO

A análise do trabalho realizado mostra que os objetivos foram atingidos e exibem que o Arduino possui um grande potencial de aplicação para construção de sistemas de controle de nível de baixo custo.

Os resultados se mostraram satisfatórios desde a identificação do processo até a resposta do controlador *PI* sintonizado pela regra de Ziegler-Nichols, nota-se uma resposta eficaz do sistema em malha fechada. As respostas frente as perturbações foram estáveis apresentando oscilações, naturais da implementação do termo integral no controle, apenas no teste supervisorio, com o controlador sempre retornando a variável controlada ao seu valor de referência.

REFERÊNCIAS

COELHO, L.S.; MARIANI, V.C.; Sistema híbrido neuro-evolutivo aplicado ao controle de um processo multivariável. Revista Controle & Automação/Vol.17 no.1/Janeiro, Fevereiro e Março 2006.

DORF, RICHARDS C.; BISHOP, ROBERT H. Sistemas de Controle Modernos. 12 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2011.

FARIA, R. de O.(2013) Controle de Nível em um Tanque sujeito à Perturbações e Mudanças do Valor de Referência. UFRJ, Escola Politécnica. Rio de Janeiro.

NETO, A. H. Técnicas ant-windup em estruturas de controle PID, RST E GPC. UFSC. Florianópolis, 2005

SANTOS, C. M. M.; COSTA, B. L. G.; SILVA, R. A.; SCALASSARA, P. R.. Desenvolvimento de um módulo de controle de nível utilizando o kit arduino uno. Anais do XX Congresso Brasileiro de Automática Belo Horizonte, p. 4091-4097. 2014

OGATA, KATSUHIKO. Engenharia de controle moderno. 3. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2000.

PATANÉ, E. J.. Implementação de controle de velocidade em malha fechada para motores de corrente contínua utilizando sistema de aquisição de dados. Dissertação – Escola de Engenharia Mauá. São Caetano do Sul, 2008 SEBORG, D. E., Process dynamics and control. Mellichamp – 4th ed. John Wiley & Sons, 2017.

SECCHI, A.R.(1995) Modelagem e Simulação de Processos. UFRGS. Disponível em: http://www2.peq.coppe.ufrj.br/Pessoal/Professores/Arge/COQ790/Modelagem_Processos.pdf

ZIEGLER, J. G., NICHOLS, N. B., Optimum Settings for Automatic Controllers, Trans. ASME, 64, 759, 1942.

IMPROVING URBAN MOBILITY THROUGH A BUS COLLABORATIVE SYSTEM

Fábio Rodrigues de la Rocha

Federal University of Santa Catarina (UFSC) -
Computer Engineering, Araranguá-SC Brazil

Ramon Tramontin

Federal University of Santa Catarina (UFSC) -
Computer Engineering, Araranguá-SC Brazil

ABSTRACT: The Internet of Things is the tendency to have a growing number of electronic devices connected on the Internet, exchanging information for convenience of users. In this paper, we apply some Internet of Things concepts to track buses in a city. Our system improves to bus location by dealing with issues of GPRS/GSM using a collaborative strategy. As a proof of concept we implemented our system using both low cost and readily available components.

KEYWORDS: Internet of Things, Smart Cities, Public transportation

1 | INTRODUCTION

Urban mobility is an important trend in our society due to problems caused by the increasing number of cars and people living in modern cities. An alternative to mitigate the problem is through the use of efficient public transport where a tracking system is a key

aspect.

In the last decades, public transportation companies (PTC) started to apply tracking systems named Automatic Vehicle Location (AVL) which are based on Global Positioning System (GPS) and GSM-based (Global System for Mobile Communications) to transmit the bus location together with telemetry data from the vehicle engine control unit (ECU) (FERREIRA et al., 2012). With this real-time data, it is possible to improve the public transportation reliability and also implement mobile solutions where customers have access to routes, buses locations, current occupancy and can also collaborate with other customers. One problem that may happen is when a communication infrastructure is unreliable due to blind spots in the cellphone provider coverage or even when entering zones where the number of clients accessing the network is greater than the provider's capacity. In these situations a bus cannot send its location and the arrival times are unknown to the system and its users.

Another problem is the implementation cost. Even though it has been in use for years in some cities, the high costs of equipment prevented the dissemination of such systems.

Fortunately, nowadays, by using some concepts of **Internet of Things** the problem

can be revisited to address both the imprecision of bus location (when it cannot send its position) and the implementation cost of a solution. The Internet Of Things (IoT) is a concept where a wide variety of devices can connect to the Internet (OLSON, 2016),(ATZORI; IERA; MORABITO, 2010),(MIORANDI et al., 2012). At first the Internet was thought as a network that connected only people. However, today the scenario is such that there are more electronic devices accessing the Internet than people. For 2020 the expectation is 50 billion devices on the Internet when world population will achieve only 7.6 billion (RAY;VERMA, 2016).

In this paper we propose a collaborative tracking system where users apply a mobile application to track buses on-line, query for routes, ask questions to the operator, etc. and also can help to mitigate the infrastructure problem by detecting a nearby bus and send an approximate location for that bus to the system. In this collaborative environment, the combined locations by several mobile applications (users) can fill the gap of the buses missing locations. The proposal is beneficial to both clients and the PTC as it improves the service provided to clients and also gives strategic information to the company as well as encourages the use of public transport. As a proof of concept we implement the system by using low cost and readily available devices together with open source software.

This text was based on the author's former paper *"Improving Public Transport Location by Using a Collaborative Mobile System"* published at WLATAC-2018/CLEI.

1.1 Review

GPS tracking systems have been in use for years to track trucks and cars. More recently applications like Uber and Cabify allow to track a taxi location in real-time. A bus tracking system is available in Chicago, Illinois. The system uses GPS on the buses and periodically transmits the coordinates of the bus. Clients can access a web interface and find out where a specific bus is and the arrival time at a particular bus stop. On their web page there is an alert saying that if the bus can not send data to the servers (bus without Internet access - GPRS/GSM/3G), it will not appear on the web page, even if it is in service. Another company LiveViewGPS sells a device to be used on a bus (an embedded system) that captures GPS coordinates and transmits to the company's website using 3G Internet access. Their business model is to be a service provider for transport companies rather than sell devices. Thus, data is kept on servers at LiveViewGPS where it is available to the transport provider or clients. Telemetry information can be read from the vehicle ECU using a standard interface called OBD-II. Using an OBD-II reader it is possible to capture information such as engine temperature, amount of fuel available, battery voltage, RPM, speed, fuel injection status, probe status, etc. These pieces of information are useful to detect problems and can be sent to the transport provider.

2 | METHODOLOGY

AVL systems apply embedded technologies such as GPS devices and GPRS modules for Internet access, as well as embedded software on micro-controllers. Some of these technologies, for convenience and cost can be replaced. As examples the GPS and GPRS system modules in a custom embedded system could be replaced by providing the bus driver with a smartphone (with GPS) running a mobile application. The **bus driver's mobile application** can capture the GPS coordinates and send to the system using the cellphone's infrastructure. Also, by doing this we reduce the scope of technologies in use. Another advantage is that a smartphone is an off the shelf component therefore, in case of malfunction can be easily replaced.

Inside the bus there is also a simple **beacon** emitter named **Bus-ID** which broadcasts a Bus identification. This ID is used by a collaborative system where ordinary customers will play a role in improving the location of buses.

2.1 Collaborative system

The **mobile customer application** scans the nearby networks and whenever it detects a beacon (access point) it verifies if that MAC address belongs to a Bus-ID. If it is the case, the mobile application will capture and submit the GPS coordinates to the public transport provider (something like: at 12:34 PM bus X was at coordinates (k, w) - message sent by client Jonny1998). In the figure 1 the Server that keeps the bus locations can be updated by the buses and the clients' mobile applications within the range of the network signal issued by the buses. In this example The information provided by the bus itself is preferred due to its accuracy, therefore, only when it is not available the system will apply the information provided by the mobile customer applications.

In some situations the server may receive locations from many mobile apps targeting the same bus. In this case, a **merging algorithm** is used to combine the submitted data and improve the location quality such that the combined information becomes more valuable than a single mobile's.

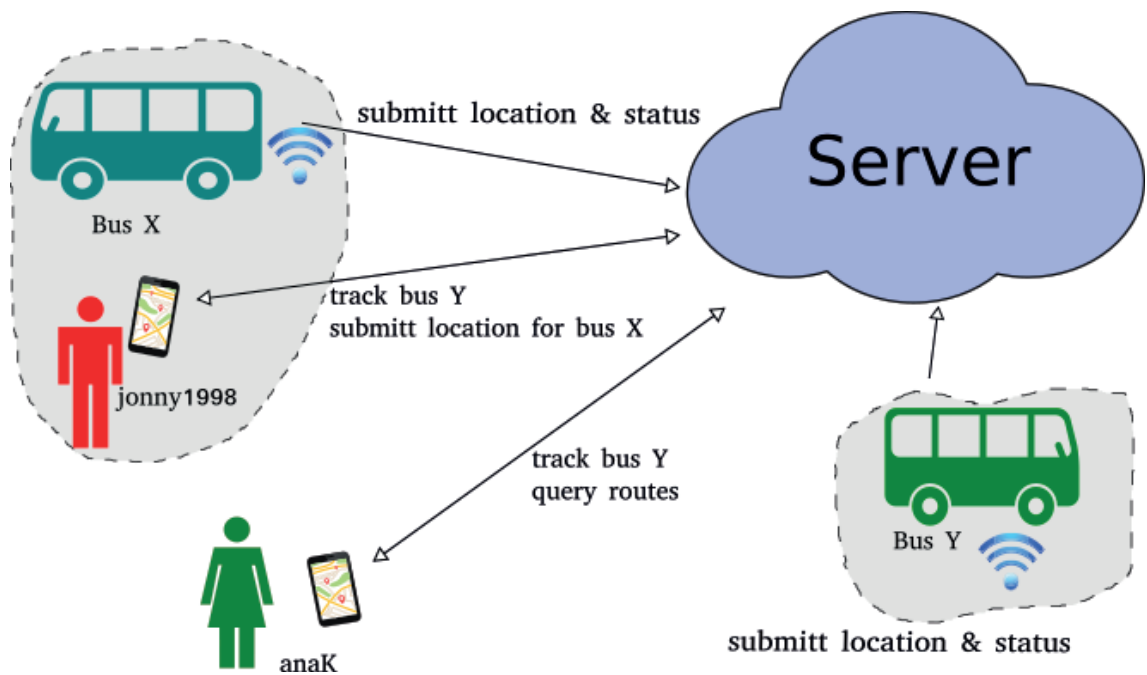


Figure 1. Use case

3 | DEVELOPMENT

The Bus-ID was implemented using an ESP8266 micro-controller in a development kit (NodeMCU) which provides wireless 802.11b/g/n capability, low cost and open source development tools. The embedded software for the ESP8266 was developed using the Arduino IDE.

3.1 Server and mobile apps

The server is responsible for receiving and respond to requests by customers and buses and is implemented using NodeJS (TILKOV; VINOSKI, 2010) due to its capacity to scale the demand. The information is stored using the MongoDB (BANKER, 2011) to keep track of buses locations, buses settings (route, plate, MAC address in use, etc.).

Each of the mobile apps (Bus Driver's and Customer's) have its own set of messages to exchange with the Server. In both cases, all communication is implemented using web-sockets to avoid the latency of periodic connections. The mobile apps are written using Apache Cordova which is a framework based on JavaScript, HTML and CSS to create mobile apps for Android, iOS and Windows Mobile. By using plugins it enables the developer to access the smartphone's resources (database, GPS data, camera, accelerometer, etc.). Also, as both Cordova and NodeJS (applied on the Server) use JavaScript it is easier to reuse code among applications. (CAMDEN, 2015).

3.1.1 Merging algorithm

The bus is the main source of location for the tracking system and it should periodically submit its location at most every 1 minute together with its Bus-ID and time-stamp. In cases the bus cannot update its location during a current time-window (e.g: 3 minutes), the Server will accept locations from clients.

The Merging algorithm uses the Geographic midpoint computed from stored locations and it is calculated by finding the center of gravity. The latitude and longitude for each location is converted into radians and then into Cartesian (x,y,z) coordinates. The x,y, and z coordinates are added together. A line can be drawn from the center of the earth out to this new x, y, z coordinate, and the point where the line intersects the surface of the earth is the geographic midpoint. This surface point is converted into the latitude and longitude for the midpoint.

3.2 Telemetry and status information

Besides its location, the bus might send telemetry information on the bus engine and also other data (seats in use, temperature and humidity inside the bus, etc.). In this more advanced scenario, the bus OBD-II interface is used to capture the telemetry data and send to the driver's smart-phone using the USB port. An overview of the components inside a bus is shown in figure 2.

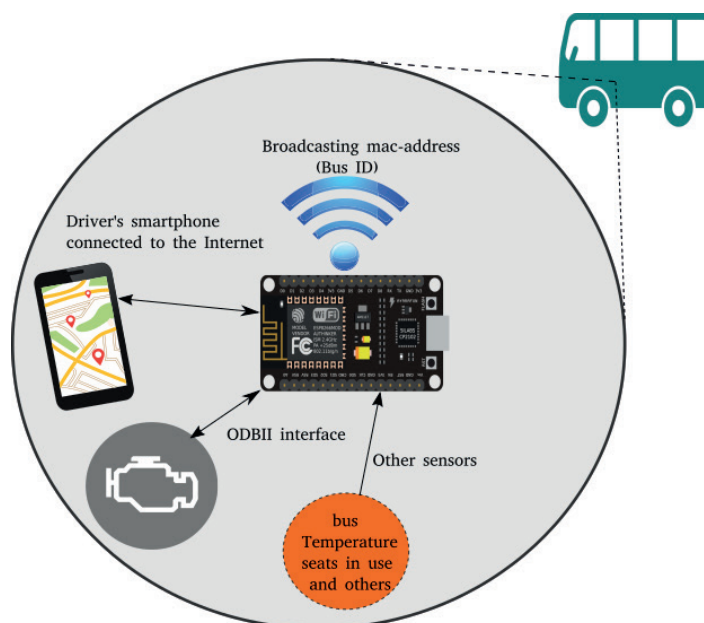


Figure 2. Components inside a bus

4 | CONCLUSION AND FUTURE WORK

In this paper we have shown preliminary results of a system under development to provide a bus tracking system with real-time location. Our collaborative system can

be implemented in a real life scenario using low-cost devices and increase the bus tracking precision when the Internet access is temporally unavailable. As a future work we intend to test other radio systems such as Bluetooth LE and also deal with security and privacy concerns.

REFERENCES

ATZORI, L.; IERA, A.; MORABITO, G. **The internet of things: A survey.** *Computer Networks*, v. 54, n. 15, p. 2787 – 2805, 2010. ISSN 1389-1286.

BANKER, K. **MongoDB in Action.** Greenwich, CT, USA: Manning Publications Co., 2011.

CAMDEN, R. K. **Apache Cordova in Action.** 1st. ed. Greenwich, CT, USA: Manning Publications Co., 2015.

FERREIRA, M. et al. **Vehicular sensing: Emergence of a massive urban scanner.** *International Conf. on Sensor Systems and Software - S-Cube*. [S.l.: s.n.], 2012. ., p. .-.

MIORANDI, D. et al. **Internet of things: Vision, applications and research challenges.** *Ad Hoc Networks*, Elsevier, v. 10, n. 7, p. 1497–1516, 2012.

OLSON, N. **The internet of things.** *New Media & Society*, v. 18, n. 4, p. 680–682, 2016.

RAY, S. S.; VERMA, A. **Profitable solution to emerging market challenges through internet of things.** *Telecom Business Review*; New Delhi, v. 9, n. 1, p. 1–8, 2016.

TILKOV, S.; VINOSKI, S. **Node.js: Using javascript to build high-performance network programs.** *IEEE Internet Computing*, v. 14, n. 6, p. 80–83, Nov 2010. ISSN 1089-7801.

GRAPPHIA: UMA FERRAMENTA *M-LEARNING* PARA ENSINO DA ORTOGRAFIA

Luciana Pereira de Assis

Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha
e Mucuri
Departamento de Computação
Diamantina-MG

Adriana Nascimento Bodolay

Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha
e Mucuri
Faculdade Interdisciplinar em Humanidades
Diamantina-MG

Luiz Otávio Mendes Gregório

Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha
e Mucuri
Departamento de Computação
Diamantina-MG

Magno Juliano Gonçalves Santos

Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha
e Mucuri
Departamento de Computação
Diamantina-MG

Alessandro Vivas Andrade

Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha
e Mucuri
Departamento de Computação
Diamantina-MG

Pedro Henrique Cerqueira Estanislau

Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha
e Mucuri
Departamento de Computação
Diamantina-MG

Gilberto Carvalho Lopes

Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha
e Mucuri
Departamento de Computação
Diamantina-MG

Daniela Perri Bandeira

Universidade do Estado de Minas Gerais
Faculdade de Educação
Belo Horizonte-MG

RESUMO: O presente trabalho visa contribuir para o ensino/aprendizagem da Língua Portuguesa, em específico a ortografia, propondo um aplicativo digital para dispositivos móveis. Esse aplicativo foi desenvolvido para atender um grupo de crianças entre 8 e 10 anos. Partimos do princípio de Alvarenga (1995) de que os jogos são atividades de aprendizagem mais indicada para o caso das irregularidades ortográficas, em que há letra concorrentes para representar o mesmo som. A metodologia consiste na criação de uma base de dados de palavras de um mesmo campo semântico, comuns no vocabulário das crianças, que possuem pelo menos duas diferentes representações gráficas. Baseado nesses dados, uma aplicação para dispositivos móveis foi proposta a fim de abordar estas dificuldades ortográficas.

PALAVRAS-CHAVE: m-learning, dispositivos móveis, ortografia

GRAPPHIA: A M-LEARNING TOOL TO TEACH ORTOGRAPH

ABSTRACT: The present work aims to contribute to the teaching/learning of the Portuguese Language, especially orthography, from the use of a digital application for mobile devices. This application is designed to serve an age group of children aged 8 to 10 years. We start from Alvarenga's (1995) principle that games are learning activities best suited for the case of orthographic irregularities, in which there are competing letter to represent the same sound. The methodology consists in the creation of a database of words of the same semantic field that are frequent in the children's vocabulary, which have at least two different graphic representations. Based on these data, a mobile application was proposed, addressing these orthographic difficulties.

KEYWORDS: M-Learning, mobile devices, orthography

1 | INTRODUÇÃO

Um problema muito comum na aprendizagem da língua escrita é a concorrência, isto é, duas letras podem representar o mesmo som no mesmo contexto. Lemle (1988) apresenta alguns exemplos:

É o caso da letra S e da letra Z, que são usadas, ora uma, ora outra, para representar o mesmo som [z] entre duas vogais. Temos MESA, mas também REZA. Temos AZAR, mas também CASAR. Do mesmo tipo é a rivalidade entre C-Ç, e SS, usados entre vogais para representar aquilo que é sempre o mesmo som [s]: POSSEIRO e ROCEIRO, ASSENTO e ACENTO, PASSO e LAÇO, CAÇADO e CASSADO. Da mesma maneira, o CH e o X competem na representação da fricativa palatal surda (taxa, racha) e o G e o J rivalizam no privilégio de representar a fricativa palatal sonora (jeito, gente, sujeira, bagageiro) (LEMLE, 1988, pp.23).

Dificuldades de aprendizagem da ortografia de algumas palavras são comuns em crianças que se apropriaram do código escrito (DIAS, 2009) e a relação entre som e letras interferem no processo de aprendizagem (LEMLE, 1988; MORAIS, 2003). Apesar de ser cobrada por professores, Morais *et al.* (2005) afirma que ela não é efetivamente ensinada na escola.

Existem duas categorias de palavras em relação a norma ortográfica (MORAIS, 2005). Uma classe é composta de palavras que a grafia é controlada por regras. A segunda categoria é composta por vocábulos que não são controlados por uma regra. Em ambos os casos, é necessário um trabalho sistematizado do professor, seja para construir as regras, com o primeiro grupo, ou para exercitar a memória, no que se refere ao segundo grupo (MORAIS, 2005).

Considerando que os aprendizes de Língua Portuguesa (LP) apresentam dificuldades na aprendizagem das chamadas irregularidades, este trabalho tem como objetivo o desenvolvimento um aplicativo, direcionado para crianças na faixa etária de 8 a 10 anos para auxiliar no ensino/aprendizagem de ortografia, especificamente no que se refere a esse grupo de palavras. O sistema possui as

seguintes funcionalidades: cadastro de usuário, acesso a interface gráfica, conexão e acesso a banco de dados e servidor web, cálculo de acertos, seleção de palavras a serem apresentadas ao usuário, acesso a áudios de ajuda, dentre outras.

2 | DESENVOLVIMENTO

O domínio das habilidades relacionadas à aprendizagem da escrita faz parte dos objetivos para o ensino da LP na educação básica. Um dos aspectos relacionados a essa habilidade engloba o domínio da norma ortográfica, o que nos leva à identificação da importância da ortografia para o ensino da LP escrita. Apesar de se conteúdo cobrado nas escolas, sobretudo nas aulas de Português, a temática se vê relegada a segundo plano, sob o argumento de que os alunos aprenderiam a norma ortográfica naturalmente.

Ao contrário do que argumentam professores, apontamos para uma necessidade de incluir o conhecimento sobre a ortografia um conhecimento a ser abordado em sala de aula. Conforme apontado por Morais (2005, p. 18): “por tratar-se de um objeto de conhecimento de tipo normativo, convencional, prescritivo, defendemos que cabe à escola ensiná-lo sistematicamente”. É exatamente nessa direção que elaboramos a proposta deste projeto: o tratamento desse conteúdo a partir de um jogo digital.

Ressaltamos que há poucas pesquisas sobre metodologias para o ensino de ortografia. Rego (2005) faz um levantamento de dez trabalhos sobre essa questão, cujos resultados corroboram a hipótese de que a ortografia deve se tornar um objeto de reflexão e que são necessárias intervenções pedagógicas para o seu ensino.

Destacamos, também, a relevância do diagnóstico do professor sobre a natureza do erro ortográfico do aluno para uma intervenção mais adequada. Julgamos ser necessário que o professor conheça a taxionomia dos erros de ortografia, bem como faça um mapeamento dos erros em textos de seus alunos, conforme sugerido por Morais (2005 b). Por exemplo: se se verifica que o aluno escreve *rrato* no lugar de *rato*, esse é um indício de que o aprendiz pode ainda não assimilado a regra de que o som [h] em início de palavra exige o uso da letra *r*. O mesmo não ocorre no caso de *meza*: nesse caso, temos a concorrência entre *s* e *z* para representar o som [z]. Tal conhecimento se torna importante porque é possível evitar sobrecarregar o aluno com exercícios de memorização para os dois casos.

Tanto Alvarenga (1995) quanto Morais (2005) discutem estratégias para o ensino das dificuldades ortográficas de naturezas diferentes. Ambos os autores defendem a ideia de que o uso de jogos para a memorização é a metodologia que melhor se aplica ao caso das irregularidades.

Entendemos os jogos como atividades lúdicas que possibilitam a aquisição de novos conhecimentos, costumes, bem como contribuem para o ensino de respeito a regras, desenvolvem raciocínio, dentre outras finalidades. O jogo pode ser muito mais

que um momento de lazer, pois, quando aplicado à educação permite desenvolver e concluir tarefas que, ao final, resultarão em novos conhecimentos. Segundo Tarouco (2004, p. 1):

Os jogos divertem os jogadores enquanto motivam, ao mesmo tempo que facilitam o aprendizado e aumentam a capacidade de retenção do que foi ensinado. Os jogos permitem ainda o reconhecimento e entendimento de regras, identificação dos contextos que estas são aplicadas e invenção de novos contextos para a modificação das mesmas.

Os jogos, porém, evoluíram e hoje o que se tem de mais moderno são os aplicativos móveis, disponíveis para milhares de pessoas, podendo elas usufruir em qualquer lugar, a qualquer hora. A influência cada vez mais forte dos aplicativos móveis alcançou o âmbito da educação, tornando-os uma ferramenta de auxílio na aprendizagem de conteúdos escolares.

Diante desse contexto, é nosso objetivo desenvolver um *framework* para implementação de jogos digitais educacionais para dispositivos móveis Android. O desenvolvimento do *framework* será útil uma vez que diferentes jogos digitais poderão ser desenvolvidos a partir dele para diferentes problemas ortográficos.

A ideia é que cada dificuldade ortográfica seja tratada em um “mundo” ou uma “fase” diferente. O aplicativo permite que existam vários “mundos” diferentes interligados por uma tela inicial. Isso justifica o uso de um *framework* para suportar o desenvolvimento de diferentes aplicações.

O aplicativo foi desenvolvido utilizando a ferramenta Unity, pois ele permite a geração de aplicativos para diferentes dispositivos e sistemas: Android, IOS, PC, Web e até consoles PS4 e Xbox One. Além disso, colabora animações, imagens, áudios e outros objetos para geração do aplicativo final.

O aplicativo proposto foi organizado em cinco partes:

1. Identificação do usuário: cadastro de usuário ou seleção de um usuário já existente.
2. Seleção de módulo: cada módulo disponível representa uma irregularidade ortográfica diferente.
3. História: apresentação de um livro contendo uma história que reproduz demasiadamente as irregularidades ortográficas referente ao módulo selecionado.
4. Jogo: apresenta algumas das palavras encontradas na história para que o usuário possa completar. As letras concorrentes são apresentadas como opção para completar a palavra apresentada.
5. Ditado: apresenta um áudio com as palavras que foram apresentadas no jogo para que o usuário possa escrevê-las por completo.

O sistema consta com a funcionalidade de exportar dados de desempenho do estudante. Os dados são armazenados no formato JSON através da Firebase Realtime Database. Uma das características do Realtime Database é a continuação do seu funcionamento, mesmo que o aplicativo esteja off-line. A cada uso do

aplicativo, são preservados os dados em disco rígido e os dados são sincronizados com a versão do servidor remoto e todos os outros clientes assim que restabelecer uma conexão com a rede (FIREBASE, 2018).

3 | APRESENTAÇÃO DO SOFTWARE

Na versão atual, o sistema trabalha com dois módulos: 1. palavras com "s" e "z" e 2. palavras com "u" e "l". O programa inicia apresentando a tela inicial onde existe a possibilidade de identificação do usuário e cadastro de um novo usuário (figuras 1 e 2).



Figura 1. Tela inicial.

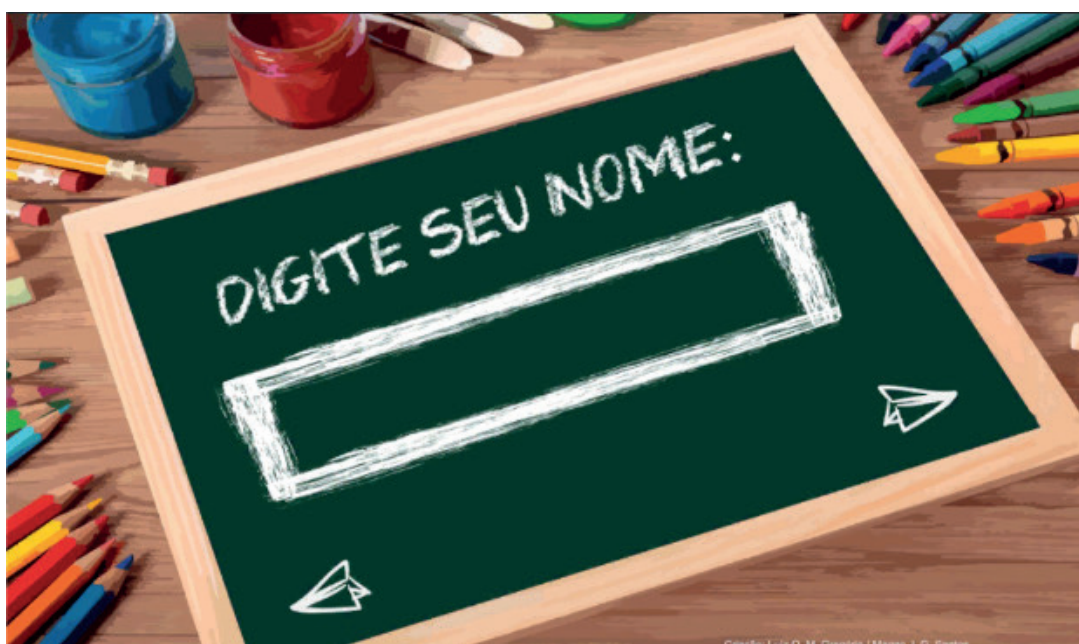


Figura 2. Telas de identificação do usuário.

O livro "A Fazenda" apresenta um conto com um conjunto de palavras com "s" ou "z". A figura 3 representa a parte de seleção de módulo do sistema.



Figura 3. Tela de seleção de módulo. Os livros "A Fazenda", "Sol de Verão" e "Passeio no Zoo" apresentam, cada um, uma dificuldade ortográfica específica.

Após a criança selecionar o livro, é apresentado um conto ilustrado. O objetivo desse texto é permitir um contato das crianças com as palavras no contexto apresentado. A figura 4 apresenta a capa do livro e uma parte do conto.

Ao final do texto, inicia-se o jogo. O aprendiz deverá então selecionar um personagem como mostrado na Figura 5. Em seguida serão apresentadas palavras com opções de grafia concorrentes de "s" e "z". Ao selecionar uma palavra o sistema indica se a criança acertou ou errou, é oferecida a opção de selecionar o áudio e a criança, assim, poderá escutar uma frase com a palavra indicada. Essa é uma estratégia para que a criança perceba que, mesmo ouvindo os sons, não é possível saber qual a letra que completa a palavra corretamente.



Figura 4. Telas do livro que contém o conto, contextualizando as palavras irregulares que serão trabalhadas no módulo selecionado.



Figura 5. Tela de seleção de personagens.

A cada acerto uma nova peça de um quebra-cabeças, incentivando, assim, a

criança permanecer no jogo. A figura 6 apresenta a tela de jogo no qual a palavra a ser completada é “música”.



Figura 6. Tela do jogo no qual a criança precisa optar entre duas letras concorrentes (S e Z) para completar a palavra apresentada (Música).

Ao fim do jogo, é possível verificar o desempenho do estudante. A figura 7 apresenta a tela de ditado. Para o ditado foi desenvolvido um teclado específico, contendo apenas as letras do alfabeto, uma vez que o teclado padrão dos dispositivos móveis apresenta uma quantidade grande de teclas que, para o aplicativo Grapphia, são desnecessárias. Assim, fica mais fácil a sua utilização pensando no público alvo deste trabalho que são crianças entre 8 e 10 anos.

Novos módulos estão sendo produzidos e a figura 8 apresenta o livro “Sol de Verão” que será o próximo módulo a ser disponibilizado.

Além destes livros, outros módulos estarão disponíveis nas próximas versões, são eles:

- Passeio ao Zoo: contendo palavras com letras “g” ou “j” concorrentes;
- O palhaço: contendo palavras com letras “ss” ou “ç” concorrentes;

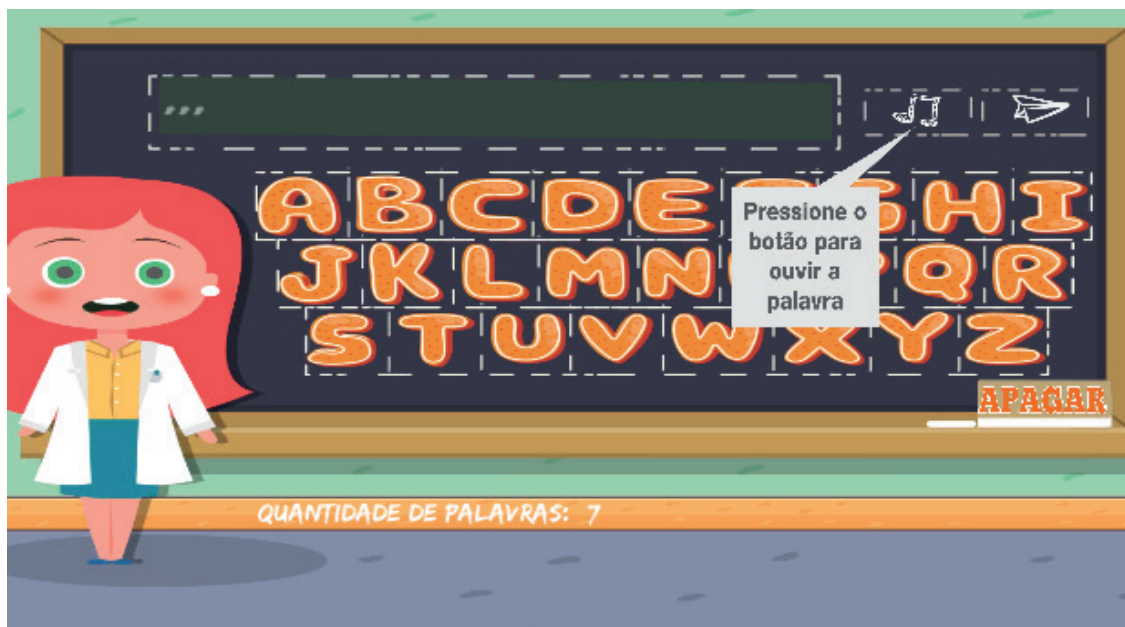


Figura 7. Tela do ditado.



Figura 8. Tela do livro “Sol de Verão” contendo palavras com as letras “l” e “u” concorrentes.

4 | CONSIDERAÇÕES FINAIS

Este trabalho apresentou um aplicativo para auxiliar o ensino das irregularidades ortográficas. O aplicativo é composto por diferentes módulos e apresenta uma interface com áudio, cenários divertidos e história ilustrada. O objetivo do aplicativo além do auxílio no ensino de ortografia foi a de construção de uma modelagem que permita a adição de novos módulos.

Os trabalhos futuros consistem na validação do sistema com alunos do ensino fundamental, analisando o desempenho após a utilização do aplicativo. Além disso, outros módulos do sistema já estão em desenvolvimento. Um novo livro já está sendo

finalizado para compor a prateleira, intitulado “Sol de Verão”, que trabalha palavras com as letras “u” e “l” concorrentes. Posteriormente, dois outros livros farão parte do acervo: “Passeio ao Zoo”, “O Palhaço”. O primeiro aborda palavras com letras “g” e “j” e o segundo, “ss” e “ç”.

REFERÊNCIAS

ALVARENGA, D. **Análise de variações ortográficas**. In: Revista Presença Pedagógica. Belo Horizonte: Dimensão, março/abril, 1995.

DIAS, D. G. **O Ensino e a Aprendizagem da Ortografia**. *Perspectivas Online*, v. 3, n. 9, 2009.

FIREBASE. **Gravar dados off-line**, 2018.

LEMLE, M. **Guia Teórico do Alfabetizador**. Editora Ática, 1988.

MORAIS, A. G. **Ortografia na sala de aula**. In: DA SILVA, A.; MORAIS, A. G.; DE MELO, K. L. R. Editora Autêntica, 2005.

MORAIS, A. G. **O aprendizado da ortografia**. Editora Autêntica, 2003.

MORAIS, A. G. (b). **O diagnóstico como instrumento para o planejamento do ensino da ortografia**. In: SILVA, A., MORAIS, A., MELO, K. Ortografia na sala de aula. Belo Horizonte: Autêntica, 2005.

REGO, L. L. B. **O aprendizado da norma ortográfica**. In: SILVA, A., MORAIS, A., MELO, K. Ortografia na sala de aula. Belo Horizonte: Autêntica, 2005.

TAROUCO, L. **Jogos Educacionais**. Revista Novas Tecnologias na Educação. CINTED/UFRGS, vol.2, N.1, Março, 2004.

ZORZI, J. L. **Aprendizagem e distúrbios da linguagem escrita: questões clínicas e educacionais**. Porto Alegre: Artmed, 2003.

LEVANTAMENTO DAS PRINCIPAIS FERRAMENTAS COMPUTACIONAIS DISPONÍVEIS PARA O ESTUDO DE ATERRAMENTOS ELÉTRICOS

Marcos Vinicius Santos da Silva

IFTO – Instituto Federal do Tocantins

Palmas – TO

Márcio Augusto Tamashiro

IFTO – Instituto Federal do Tocantins

Palmas – TO

Kaisson Teodoro de Souza

IFTO – Instituto Federal do Tocantins

Palmas - TO

Antonio Marcelino da Silva Filho

IFTO – Instituto Federal do Tocantins

Palmas - TO

Humberto Rodrigues Macedo

IFTO – Instituto Federal do Tocantins

Palmas - TO

RESUMO: Este trabalho apresenta as principais ferramentas computacionais disponíveis para o estudo de aterramentos elétricos. Estão aqui listadas e comparadas as características das que foram selecionadas na pesquisa realizada, com destaque para os recursos principais disponíveis e custo de aquisição.

PALAVRAS-CHAVE: aterramentos elétricos, resistência de aterramento, resistividade do solo, modelagem computacional, ferramenta computacional

MAIN COMPUTATIONAL TOOLS AVAILABLE FOR THE STUDY OF ELECTRIC FLOORING

ABSTRACT: This work presents the main computational tools available for the study of electrical groundings. In this paper were selected some for comparison its characteristics, highlighting the main resources available and price.

KEYWORDS: electrical grounding, ground resistance, soil resistivity, computational modeling, computational tool

1 | INTRODUÇÃO

Um aterramento elétrico nada mais é do que uma conexão elétrica intencional de um sistema elétrico/eletrônico ou corpos metálicos ao solo, sendo composto por 3 itens principais (VISACRO, 2010):

- Ligações elétricas de um ponto do sistema a eletrodos;
- Eletrodos de aterramento (qualquer corpo metálico colocado no solo);
- Terra que envolve os eletrodos.

Segundo KINDERMANN e CAMPAGNOLO (2010) os principais objetivos de um sistema de aterramento são:

- Obter uma resistência de aterramento mais baixa possível;

- Manter os potenciais produzidos pelas correntes de falta dentro dos limites de segurança;
- Fazer com que os equipamentos de proteção sejam sensibilizados e isolem rapidamente as falhas à terra;
- Proporcionar um caminho de escoamento para terra de descargas atmosféricas;
- Usar a terra como retorno de corrente no sistema monofilar com retorno por terra;
- Escoar as cargas estáticas geradas nas carcaças dos equipamentos.

É muito comum na engenharia, bem como em outras áreas do conhecimento, o uso de programas computacionais para o ensino ou a realização de pesquisas. Isso não é diferente quando se trata de aterramentos elétricos. Assim, o objetivo deste artigo é a realização de um levantamento e uma comparação das principais ferramentas computacionais disponíveis para o estudo de aterramentos elétricos. A metodologia utilizada, os resultados obtidos e as conclusões deste artigo encontram-se disponíveis nas seções a seguir.

2 | METODOLOGIA/MATERIAIS E MÉTODOS

As informações contidas neste artigo, sobre as ferramentas computacionais para o estudo de aterramento elétrico, foram coletadas inicialmente por meio de pesquisas na internet. Nessa busca, considerando a quantidade de ocorrências existentes, foram selecionadas 5 ferramentas computacionais.

Assim foi possível, em seguida, ter acesso à informações adicionais em suas páginas oficiais, bem como por meio do contato direto, via *e-mail*, com o desenvolvedor/representante comercial de cada *software*.

3 | FERRAMENTAS COMPUTACIONAIS

A lista das ferramentas computacionais pesquisadas e selecionadas está disponível na Tabela 1. Nessa tabela é informada além do nome do *software*, o nome do desenvolvedor e do país de origem. Nas subseções a seguir são apresentados resumos contendo as características principais de cada uma dessas ferramentas computacionais.

NOME	DESENVOLVEDOR	PAÍS
AutoGridPro	SESTECH	Canadá
Aterramento	CEPEL	Brasil
SEGround	NSA Consultoria e Informática LTDA	Brasil
TECAT Plus	Officina de Mydia	Brasil

ETAP PS	ETAP	Estados Unidos
---------	------	----------------

Tabela 1 – Lista das ferramentas computacionais pesquisadas e selecionadas.

3.1 AutoGrid Pro

O AutoGridPro é constituído por vários módulos de engenharia integrados, projetados para estudar malhas de aterramento do ponto de vista da segurança elétrica de pessoas e de equipamentos, possibilitando a otimização de instalações existentes ou o projeto de novas. Inclui um conjunto flexível de utilitários para relatórios e ferramentas gráficas, permitindo a obtenção e ilustração de uma variedade de resultados relevantes para o projeto (SESTECH, 2018). O programa calcula o potencial no solo, tensões de toque e passo, distribuição de correntes de falta nos circuitos adjacentes, dentre outros.

Entre as principais empresas, de grande porte, e instituições de ensino que já adquiriram e utilizam esse software destacam-se a ABB (multinacional suíça do ramo de energia e automação), Companhia Energética de Minas Gerais (CEMIG), Companhia Energética de São Paulo (CESP), CPFL (Companhia Paulista de Força e Luz), Centro de Pesquisa e Desenvolvimento em Telecomunicações (CPqD), Universidade de São Paulo (USP) e a Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul (PUCRS).

3.2 ATERRAMENTO

O Sistema Aterramento é uma ferramenta computacional com interface gráfica com o usuário, que tem como objetivo o cálculo, análise, projeto e dimensionamento de sistemas de aterramento empregados em linhas de distribuição, linhas de transmissão e subestações de energia elétrica (CEPEL, 2018). A ferramenta é dividida em três blocos principais:

- SOLO: possibilita a modelagem do solo em até duas camadas horizontais;
- FUGA: permite o cálculo das correntes injetadas nas malhas de aterramento;
- MALHA: realiza o cálculo da malha de aterramento, incluindo o cálculo da resistência de aterramento da malha e dos perfis e mapas de tensões de passo e de toque induzidas junto ao solo.

Entre os principais usuários do sistema Aterramento estão profissionais das empresas Eletrobrás. A ferramenta também pode ser usada por profissionais de concessionárias de energia elétrica, de empresas de projetos de sistemas de distribuição e transmissão de energia, bem como de subestações.

3.3 SEGround

SEGround é um *software* com interface gráfica para a simulação de sistemas de aterramento com geometrias complexas, tais como as de malhas de aterramento

não retangulares, de condutores não uniformemente espaçados e com hastes de aterramento (NSA, 2018).

Este software facilita a especificação da geometria de hastes, condutores (cilíndricos), paralelepípedos e outros, o cálculo das correntes injetadas no solo, bem como a especificação e obtenção dos resultados (potenciais e gradientes de potencial no solo), por meio da utilização do Método de Simulação de Cargas adaptado para sistemas de aterramento.

Demais características:

- Possibilita a simulação de sistemas de aterramento com geometria complexa (não somente malhas retangulares, mas também condutores em quaisquer disposições geométricas no solo);
- Distribuição não uniforme de corrente ao longo dos condutores;
- Considera solo estratificado em duas camadas horizontais;
- Permite o cálculo de resistências, tensões de passo e toque, potenciais transferidos, etc;
- Permite a visualização tridimensional da geometria;
- Possui diversas opções que facilitam a especificação da geometria do sistema de aterramento, bem como sua alteração/edição.

Entre as principais empresas, de grande porte, que já adquiriram e utilizam esse software destacam-se a Companhia Energética de Minas Gerais (CEMIG), LIGHT (empresa do setor de distribuição de energia elétrica que atua no estado do Rio de Janeiro), Engie Brasil (empresa do ramo de geração de energia elétrica, anteriormente Tractebel Energia) e a Companhia Estadual de Energia Elétrica do Rio Grande do Sul (CEEE).

3.4 TECAT Plus

TECAT Plus é uma ferramenta computacional para modelagem de malhas de aterramento, em solos de 2, 3 ou 4 camadas, que segundo o desenvolvedor excede as exigências das principais normas, com recursos de análise necessárias para encontrar a solução otimizada às necessidades de cada aterramento (OFFICINA DE MYDIA, 2018).

Com este *software* é possível realizar a estratificação do solo em 2, 3 ou 4 camadas, a modelagem de malhas de aterramento complexas de qualquer tamanho em solo multicamada, indicação dos potenciais de malha e superfície em vista 3D, potenciais de toque, de passo e superfície em vista 2D, além da geração de relatórios descritivos, gráficos e tabelas que podem ser exportadas, para os principais formatos (PDF, TXT, XLS, CSV e JPG), lista de materiais, custos de materiais e mão-de-obra.

3.5 ETAP PS

O módulo de sistemas Ground Grid, que faz parte do ETAP PS, permite projetos e análises de malhas de aterramento com rapidez e precisão, metodologias de projeto flexíveis permitem *layouts* de *design* rápido e esquemas bem detalhados (ETAP, 2018). Entre os recursos disponíveis estão:

- Configuração do solo de duas camadas mais material de superfície;
- Tabela de potenciais na superfície da terra;
- Extensões de limite externo;
- Opções de peso variável e temperatura;
- Comparação entre as correntes permitidas com as correntes de fuga;
- Biblioteca de condutores expansível pelo usuário;
- Configurações de malhas de aterramento mostrando plotagens de condutor e haste;
- Comparação dos potenciais com limites toleráveis;
- Tensão de passo, toque e potencial absoluto dentro e fora da malha.

4 | RESULTADOS E DISCUSSÕES

A partir das informações apresentadas, que foram coletadas nas páginas oficiais e em contato direto, via *e-mail*, com o representante de cada software foi construída uma tabela comparativa (Tabela 2).

ITENS COMPARADOS	AUTOGRID PRO	ATERRAMENTO	SEGround	TECAT PLUS	ETAP PS
Estratificação do solo	Multicamadas (Versão Pro)	Até 2 camadas	Até 2 camadas	Até 4 camadas	Até 2 camadas
Calculo de tensões de passo e toque	X	X	X	X	X
Biblioteca de condutores (hastes) expansível pelo usuário	X	--	X	X	X
Preço da licença	US\$21.600,00 (R\$87.436,80)*	Não disponibilizado pelo fabricante	R\$ 24.330,00	R\$ 4.900,00	US\$4.000,00 (R\$16.192,00)*
Requisitos recomendados	Processador Core I7, 64-bit, 8 a 12 GB de memória RAM, Windows 7 ou superior	Não disponibilizado pelo fabricante	Processador Core I5 ou superior, 64-bit, 4 GB de memória RAM, Windows 7	Não disponibilizado pelo fabricante	Processador Core I5, 64-bit, 8 GB de memória RAM, Windows 7 ou Superior

De maneira geral, as ferramentas computacionais para modelagem de aterramentos, tem como principal objetivo realizar estudos sobre aterramentos, por meio de um ambiente computacional simples e automatizado, permitindo ao usuário concentrar-se em aspectos relevantes do projeto, desde o cálculo da resistência de aterramento de uma malha simples até análises de segurança de um sistema complexo de aterramento para uma subestação de energia elétrica.

As ferramentas computacionais apresentadas permitem otimizar a realização de análises e projetos de malhas de aterramentos. Todavia, devido aos custos elevados da licença para aquisição, o uso de qualquer um desses programas pode ser tornar inviável para usuários que não disponham ou que não estejam dispostos a pagar pela ferramenta. Nenhum dos desenvolvedores consultados disponibilizam licenças acadêmicas gratuitas com limitação de recursos ou a um custo menor.

Das 5 ferramentas computacionais o AutoGrid Pro é a que oferece mais recursos, mas também possui o maior custo para aquisição. Sendo assim, em termos de menor preço e quantidade de recursos oferecidos, o TECAT Plus é uma opção vantajosa, como pode ser observado na Tabela 2. Além disso, conforme Tabela 1, esse *software* é um dos 3 listados cujo desenvolvedor é nacional, o que facilita o acesso ao suporte.

5 | CONSIDERAÇÕES FINAIS

Este artigo apresentou um levantamento das ferramentas computacionais disponíveis que pudessem auxiliar no estudo de aterramentos elétricos. Em um próximo estudo espera-se conseguir com os desenvolvedores versões demo (de demonstração) de cada software para utilização e a realização de uma comparação prática dos recursos oferecidos.

De modo geral, todas as ferramentas apresentadas neste artigo são comerciais, contendo recursos principais bastante similares, com foco em projetos de aterramentos elétricos e preços significativos para aquisição. Isso é um dos motivos pelo qual é muito frequente no meio acadêmico o desenvolvimento de ferramentas computacionais específicas, que possam auxiliar o desenvolvimento de pesquisas na área de engenharia, como é o caso de aterramentos elétricos.

REFERÊNCIAS

CEPEL. ATERRAMENTO - Sistema para Projeto de Malhas de Aterramento. Disponível em: < <http://www.cepel.br/produtos/aterramento-sistema-para-projeto-de-malhas-de-aterramento.htm> > Acesso em: 08 de Agosto 2018.

ETAP. Disponível em: < <https://etap.com/product/ground-grid-systems-software> > Acesso em: 08 de Agosto 2018.

KINDERMANN, G.; CAMPAGNOLO, J. M. - **Aterramento Elétrico** - SAGRA - D. C. LUZZATTO, 1995.

NSA. Disponível em: < <http://nsaconsultoria.com.br/simulacao-de-sistemas-de-aterramento> > Acesso em: 08 de Agosto 2018.

OFFICINA DE MYDIA. Disponível em: < http://www.mydia.com/grounding/grounding_tecat.htm > Acesso em: 08 de Agosto 2018.

SESTECH. Disponível em: < <http://www.sestech.com/products/softpackages/autogridpro.htm> > Acesso em: 08 de Agosto 2018.

VISACRO, Silvério. **Aterramentos elétricos - Conceitos básicos, técnicas de medição e instrumentação, filosofia de aterramento**. São Paulo: Artliber, 2010.

METODOLOGIA DE PURIFICAÇÃO DA GLICERINA GERADA COMO COPRODUTO NA PRODUÇÃO DE BIODIESEL

Paulo Roberto de Oliveira

Universidade Tecnológica Federal do Paraná,
Campus Curitiba, Departamento Acadêmico de
Química e Biologia, Rua Deputado Heitor de
Alencar Furtado, 5000, CEP 81280-340, Curitiba-
PR

Elise Ane Maluf Rios

Universidade Tecnológica Federal do Paraná,
Campus Curitiba, Departamento Acadêmico de
Química e Biologia, Rua Deputado Heitor de
Alencar Furtado, 5000, CEP 81280-340, Curitiba-
PR

Fernanda Joppert Carvalho de Souza

Universidade Tecnológica Federal do Paraná,
Campus Curitiba, Departamento Acadêmico de
Química e Biologia, Rua Deputado Heitor de
Alencar Furtado, 5000, CEP 81280-340, Curitiba-
PR

Renan Vidal Viesser

Instituto de Química, Universidade Estadual de
Campinas, Caixa postal 6154, CEP 13083-970,
Campinas, SP

Patrick Rodrigues Batista

Departamento de Química Fundamental, Instituto
de Química, Universidade de São Paulo, Av. Prof.
Lineu Prestes, Caixa Posta 748, CEP: 05508-000,
São Paulo, SP

RESUMO: Os biocombustíveis oriundos da biomassa há algum tempo vem atingindo um papel de destaque na matriz energética

mundial, principalmente por diminuir a dependência de combustíveis fósseis. Entre eles, destaca-se o biodiesel, proveniente da reação de transesterificação de um óleo vegetal ou animal com um álcool produzindo ésteres alquílicos e a glicerina como coproduto. A crescente valorização do biodiesel aumentou a produção de glicerina. O grande obstáculo da utilização desta glicerina é a pureza. Neste trabalho a glicerina bruta foi obtida através da reação entre o óleo de soja refinado com o metanol usando hidróxido de potássio como catalisador. A glicerina bruta apresentou um baixo teor de glicerol (55%). Com o processo de purificação usando uma relação molar 1:1 de ácido fosfórico/catalisador residual obteve-se uma glicerina ácida com 59% de glicerol. O processo de neutralização da glicerina ácida foi mais eficiente com 5% Na_2CO_3 por 1 h a 75°C , gerando uma glicerina com teor de glicerol de 65% e sem acidez. As purificações com materiais adsorventes mostraram que o carvão ativado é mais eficiente. O maior teor de glicerol obtido foi de 98% através da dupla purificação da glicerina neutralizada, usando 1% de carvão ativado por 3 horas a 80°C . Na purificação simples o teor de glicerol já era de 96%. Dentre os processos de destilação, observou-se que a destilação fracionada (99% de glicerol) foi mais eficiente que a destilação simples e foi um pouco mais eficiente também, que o processo

de purificação como o carvão ativado.

PALAVRAS-CHAVE: Glicerina. Glicerol. Biodiesel. Hidrólise Ácida. Carvão ativado.

PURIFICATION METHODOLOGY OF GLYCERIN GENERATED AS COPRODUCT IN BIODIESEL PRODUCTION

ABSTRACT: Biofuels of biomass have for some time been playing a prominent role in the world's energy matrix, mainly by reducing dependence on fossil fuels. Among them, it stands out the biodiesel from the transesterification reaction of a vegetable or animal oil with an alcohol producing alkyl esters and glycerin as a co-product. The growing appreciation of biodiesel increased the production of glycerin. The major obstacle to the use of this glycerin is its purity. In this work the crude glycerin was obtained by reacting the refined soybean oil with methanol using potassium hydroxide as the catalyst. Crude glycerol had a low glycerol content (55%). Purification using a 1:1 molar ratio of phosphoric acid/residual catalyst yielded an acidic glycerin with 59% glycerol. The acid glycerin neutralization process was more efficient with 5% Na₂CO₃ for 1 h at 75 °C, generating a glycerin with a glycerol content of 65% and no acidity. Purifications with adsorbent materials showed that coal is more efficient. The highest glycerol content obtained was 98% by the double purification of the neutralized glycerin, using 1% activated charcoal for 3 hours at 80 °C. In simple purification the glycerol content was already 96%. Among the distillation processes, it was observed that the fractional distillation was more efficient than the simple distillation and was a little more efficient than the purification process as the activated charcoal because it had a glycerol content of 99%.

KEYWORDS: Glycerin. Glycerol. Biodiesel. Acid Hidrolysis. Activated charcoal

1 | INTRODUÇÃO

O século XIX foi marcado pela Revolução Industrial, onde a passagem da manufatura para a maquinofatura transformou radicalmente a vida dos que viveram naquela época. O século XX consolidou as atividades industriais e todas as suas consequências, aprimorando técnicas e processos, revolucionando o cenário da época e contando ainda com mais uma fonte de energia, os combustíveis fósseis. O século XXI é marcado pelo incentivo e obtenção de energia de uma forma mais limpa e preocupada com o meio ambiente, colocando em prática o conceito de sustentabilidade (MOTA; MONTEIRO, 2013, p. 1483).

A partir desse pensamento menos extrativista e pró meio ambiente, o interesse em combustíveis oriundos de fontes renováveis ganhou grande destaque no cenário mundial. Países buscam maneiras viáveis de conciliar o seu desenvolvimento com práticas mais sustentáveis. Com essa política, o biodiesel, substância formada através da reação de transesterificação de triglicerídeos de fonte animal ou vegetal com um álcool, geralmente metanol ou etanol, se tornou um produto altamente

valorizado (MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA, 2015).

A produção de biodiesel no Brasil ganhou força com a criação do Programa Brasileiro de Produção e Uso de Biodiesel, em 2004 e pela Lei 11.097, de 13/05/2005, que estabeleceu a implantação de 2% em volume de biodiesel ao óleo diesel em qualquer parte do território nacional a partir de 2008. Em março de 2018 o diesel comercializado no país já contava com 10% de biodiesel no seu volume total (AGENCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS, 2019).

Entretanto, o incentivo do governo para promover a substituição gradativa do diesel pelo biodiesel, não contava com a falta de mercado para o coproduto da reação de transesterificação: a glicerina. O acúmulo de glicerina talvez não dificulte somente a indústria do biodiesel, mas também poderá gerar um problema econômico e ambiental. Sendo assim, vários processos estão sendo estudados visando aprimorar a produção de biodiesel de forma econômica e ambientalmente correta (CORMA *et al.*, 2008).

O motivo do qual a glicerina pode ser vista como um problema ambiental é devido as impurezas presentes logo após o seu processo de obtenção (LIN, 2013, p. 2678). O produto obtido consiste de uma mistura de glicerol, álcool (metanol ou etanol), água, sais inorgânicos provenientes dos catalisadores empregados (hidróxido de potássio ou de sódio), mono-, di- e triglicerídeos que não reagiram completamente, ácidos graxos livres, ésteres metílicos e etílicos e outras substâncias que podem ser encontradas dependendo da natureza do óleo e do procedimento efetuado (MANOZAK; LIMPATTAYANATE; HUNSOM, 2011, p. 92).

1.1 Processos de purificação da glicerina

Vários métodos são utilizados para a purificação da glicerina, entre eles destacam-se as resinas de troca iônica, separação por membrana e a destilação.

O processo utilizando resinas de troca iônica torna-se inviável quando a glicerina bruta apresenta alto teor de sais dissolvidos. Dentre os processos de destilação e separação por membrana o primeiro processo é mais efetivo. Um processo altamente empregado é a destilação a vácuo, que fornece uma glicerina com teor de glicerol de aproximadamente 99% (POTT; HOWE; DENNIS, 2014, p. 464).

Outros processos também podem ser aplicados tais como a neutralização, secagem, saponificação, extração com solvente polar e adsorção (STOJKOVIC *et al.*, 2014).

A purificação com materiais adsorventes tem se tornado uma alternativa interessante, pois elimina a necessidade de utilizar água no processo, não gera efluentes líquidos (ANDRADE *et al.*, 2015).

2 | OBJETIVO

O objetivo deste trabalho foi definir uma metodologia para a purificação da glicerina proveniente das plantas produtoras de biodiesel, para aumentar o teor de glicerol e agregar valor a este produto.

3 | METODOLOGIA

3.1 Produção do biodiesel e da glicerina em escala de bancada a partir do óleo de soja refinado

230 mL de solução metanólica contendo 2,6% de hidróxido de potássio foram adicionados em um reator contendo 820 g de óleo de soja refinado. A reação foi mantida sobre agitação mecânica a 300 rpm a uma temperatura de 45°C por 1 hora. Neste processo de transesterificação foram mantidas as razões molares óleo/metanol de 1:6 e a relação catalisador/óleo de 0,7% em massa (FERRARI; OLIVEIRA; SCABIO, 2005, p. 19).

Após o término da reação, a mistura foi transferida para um funil de separação para a separação das fases e posterior retirada da glicerina bruta presente na fase inferior. O metanol residual foi removido utilizando um evaporador rotatório.

3.2 Purificação da glicerina bruta

A purificação da glicerina bruta foi realizada com ácido fosfórico 85%. Esta etapa é conhecida como hidrólise ácida por que hidrolisa todos os mono-, di- e triacilglicerídeos que possam estar presentes na glicerina.

Para determinar a quantidade de catalisador residual e conseqüentemente a quantidade necessária de ácido fosfórico a ser utilizado na hidrólise realizou-se uma titulação de 1 g de glicerina bruta com uma solução de ácido clorídrico de 0,025 mol L⁻¹.

Foram realizadas quatro hidrólises com relações molares de ácido fosfórico/catalisador residual de 1:3; 1,5:3; 2:3 e 1:1.

Em quatro béqueres de 100 mL foram adicionados 40 g de glicerina e 2,5; 3,7; 4,9 e 7,4 mL de H₃PO₄ 85%. Cada mistura foi colocada em um banho de silicone e mantida a 60° C por 0,5 horas sob agitação. Posteriormente a mistura foi transferida para uma proveta para avaliar a separação das fases ácidos graxos (fase superior), glicerina ácida (fase do meio) e fosfato de potássio (fase inferior). A mistura permaneceu nesta proveta por 0,5 horas em repouso (VIESSER, 2010).

Após a definição da proporção de ácido fosfórico/catalisador residual que fornece a melhor separação entre as fases ácidos graxos livres, glicerina e fosfato de potássio, toda a glicerina produzida no item 3.1 passou pelo processo de hidrólise

ácida. Este processo foi realizado em um reator de 2 L seguindo as mesmas condições especificadas anteriormente. Depois da hidrólise, a mistura aquecida foi transferida para uma garrafa pet, onde houve a separação das 3 fases durante o processo de resfriamento a temperatura ambiente. A glicerina ácida, presente na fase do meio, foi retirada da garrafa pet através de uma perfuração e armazenado em frasco âmbar fechado.

3.3 Neutralização da glicerina ácida

Após o processo de hidrólise ácida da glicerina bruta, a glicerina ácida precisou ser neutralizada. Para isto foi realizado um estudo com três sais básicos, o carbonato de sódio (Na_2CO_3), bicarbonato de sódio (NaHCO_3) e carbonato de cálcio (CaCO_3) para verificar qual seria o agente neutralizante mais eficiente neste processo de neutralização.

O processo de neutralização foi realizado em béqueres de 50 mL contendo 7 g de glicerina ácida e diferentes quantidades do agente neutralizante. Neste processo a mistura foi mantida sobre agitação por 1 hora. Foram realizados diferentes experimentos, variando a proporção do agente neutralizante (2,5%, 5% e 10%) em relação a massa da glicerina ácida, variando o tempo (1; 3,5 e 7 horas) e a temperatura (25 e 75°C).

Para verificar a acidez da glicerina neutralizada realizou-se a titulação de 1 g de glicerina neutralizada com uma solução de NaOH 0,1 mol/L seguindo a norma Cd3d-63 da *American Oil Chemists Society* (AOCS).

3.4 Purificação da glicerina neutralizada com adsorventes (SOUZA, 2013)

A influência dos adsorventes na purificação da glicerina neutralizada foi avaliada utilizando os adsorventes atapulgita e o carvão ativado. O processo de purificação por adsorventes foi realizado em béqueres de 50 mL contendo 20 g de glicerina neutralizada e diferentes quantidades do material adsorvente. Neste processo a mistura foi mantida sobre agitação por uma temperatura constante de 80°C por um determinado período de tempo. Após a purificação, a glicerina purificada foi filtrada a vácuo.

Foram realizados diferentes experimentos, variando a proporção do adsorvente (1%, 3% e 5% para atapulgita e 0,5%; 1% e 3% para o carvão ativado) em relação a massa da glicerina neutralizada, e do tempo (1h e 2h para atapulgita, 0,5h; 1h; 2h; e 3h para o carvão ativado, e 0,5h; 1h; 2h e 3h sem adição de adsorvente).

3.5 Purificação da glicerina por destilação a vácuo

Na etapa de purificação por destilação a vácuo, 40 g da amostra de glicerina purificada no processo de adsorção foi transferida para um balão de fundo redondo de 250 mL. Posteriormente o balão foi conectado a um sistema de destilação simples, contendo um banho de silicone e uma chapa de aquecimento e agitação.

A temperatura do banho foi de 185°C e a temperatura em que a amostra destilou foi de 131°C em uma pressão de 25 mmHg. Este processo forneceu a glicerina monodestilada. Esta glicerina foi redestilada. A temperatura do banho foi de 172°C e a temperatura em que a amostra destilou foi de 118 °C em uma pressão de 25 mmHg. Assim obteve-se a glicerina bidestilada.

Na etapa de purificação por destilação fracionada, o procedimento se deu de forma semelhante ao da destilação simples substituindo uma coluna simples por uma coluna fracionada (vigreux). A temperatura do banho foi de 195°C e a temperatura em que a amostra destilou foi de 102 °C em uma pressão de 25 mmHg.

3.6 Determinação do teor de glicerol das amostras

Para determinar o teor de glicerol nas amostras de glicerina obtidas nas diferentes etapas de purificação, utilizou-se um método espectroscópico no comprimento de onda de 410 nm na região do ultravioleta visível (UV/VIS). Foi necessária realizar a reação da glicerina com periodato de sódio (NaIO₄) e acetilacetona em tubo de ensaio para a obtenção do 3,5-diacetil-1,4-dihidrolutidina de cor verde (BONDIOLI; BELLA, 2005, p. 153).

A curva de calibração foi obtida da seguinte forma: em 10 tubos de ensaio devidamente enumerados foram adicionados 0,0; 0,25; 0,5; 0,75; 1,0; 1,25; 1,50; 1,75 e 2,00 mL da solução de etanol/água 1:1 volume/volume (v/v) contendo 0,03 mg/mL glicerol P.A. Ao tubo de ensaio sem glicerol (branco) foi adicionado 2 mL de etanol/água 1:1 v/v. Aos outros tubos de ensaio foram adicionadas quantidades de etanol/água 1:1 v/v necessárias para se obter um volume final de 2 mL para cada tubo, resultando em concentrações de 0,00387; 0,0077; 0,0116; 0,0155; 0,0193; 0,0232; 0,0271; 0,0309 mg/mL, respectivamente.

Posteriormente, em cada tubo de ensaio, foram adicionados 1,2 mL de uma mistura de soluções de ácido acético 1,6 mol/L e de acetato de amônio 4,0 mol/L, em uma relação 1:1 v/v, contendo periodato de sódio 10 mmol/L. A mistura foi agitada por 30 segundos. Em seguida, foram adicionados 1,2 mL de outra mistura de soluções de ácido acético 1,6 mol/L e de acetato de amônio 4,0 mol/L, em uma relação 1:1 v/v, contendo acetilacetona 0,2 mol/L. Os tubos foram dispostos em um banho termostático a uma temperatura de 70°C por 1 minuto com agitação manual. Após este tempo, os tubos foram resfriados com água a 20°C onde observou-se o aparecimento de uma coloração esverdeada por causa da formação do 3,5-diacetil-1,4-dihidrolutidina. Após isso foi realizada a leitura no espectrofotômetro UV-Vis, no comprimento de onda de 410 nm.

As concentrações de glicerol, nas amostras de glicerina obtidas nas diferentes etapas de purificação, foram determinadas usando o mesmo procedimento para a obtenção da curva de calibração, sempre usando amostras de glicerina com concentração de 0,03 mg/mL.

4 | RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Obtenção da glicerina bruta

Foram realizadas 20 reações de transesterificação, utilizando 820 g de óleo de soja refinado e 230 mL de solução de álcool metílico contendo 2,6% de KOH, em cada reação, para a obtenção de 1444 g de glicerina bruta. As reações foram realizadas em um reator com capacidade para 2 L com agitação mecânica e aquecimento através de banho de areia em temperatura de 45 °C por 1 hora.

4.2 Purificação da glicerina bruta

A purificação inicial da glicerina bruta foi realizada com ácido fosfórico 85%. Nesse processo, o ácido, além de reagir com o resíduo do catalisador hidróxido de potássio (KOH) produzindo o fosfato de potássio, reage também com os mono- di- e triacilglicerídeos que não reagiram na reação de transesterificação e com os sabões presentes no coproduto, gerando ácidos graxos livres e glicerina ácida (SEPARATING GLYCERINE/FFAS, 2015).

Para saber quanto de ácido fosfórico é necessário utilizar nesta etapa de purificação foi necessário saber quanto de catalisador residual estava presente na glicerina bruta. Para isto realizou-se a titulação de 1 g de glicerina bruta com HCl 0,025 mol/L onde constatou-se a presença de 0,15 g do catalisador KOH residual. Portanto seriam necessários 0,052 mL de ácido fosfórico 85 % para neutralizar o KOH presente em 1 g de glicerina bruta.

Entretanto, além de neutralizar o KOH é necessário hidrolisar os mono- di- e triacilglicerídeos e sabões presentes na mistura. Portanto, foi necessário realizar o seguinte estudo, cujo objetivo foi determinar qual a melhor quantidade de ácido fosfórico 85 % deve ser adicionada para obter a melhor separação entre as fases dos ácidos graxos, glicerina ácida e do sal fosfato de potássio.

Foram realizados quatro testes envolvendo as razões molares ácido fosfórico/ catalisador residual de 1:3; 1,5:3; 2:3 e 1:1. A Figura 1 mostra os quatro frascos obtidos após o processo de hidrólise ácida.

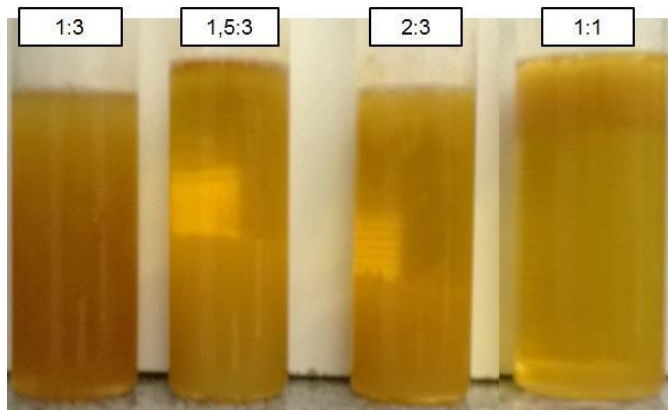


Figura 1. Foto dos frascos mostrando as três fases dos testes nas relações molares 1:3; 1,5:3; 2:3 e 1:1 ácido fosfórico/catalisador residual na hidrólise ácida da glicerina bruta.

Ao comparar os quatro testes pode-se perceber que o teste com proporção 1:3, 1,5:3 e 2:3 mostraram serem eficientes para a neutralização do catalisador KOH residual, mas ainda não o suficiente para a hidrólise dos mono, di- e triacilglicerídeos e os sabões. Já o teste de proporção de 1:1, se mostrou o mais eficiente para a hidrólise e as fases obtidas são bem definidas.

Após saber qual proporção ácido fosfórico/catalisador era a que apresentava os melhores resultados realizou-se a hidrólise ácida de toda a glicerina bruta utilizando 266 mL de ácido fosfórico 85% para 1444 g de glicerina bruta. A hidrólise foi realizada em um reator de 2 litros com agitação mecânica por 0,5 horas. Posteriormente a mistura foi transferida a quente para uma garrafa pet de 2 litros e mantido em repouso por 0,5h a uma temperatura de 60°C para ajudar na separação das fases. Uma perfuração na garrafa pet na posição onde se encontrava a fase do meio, forneceu 1269,32 g de glicerina ácida.

4.3 Neutralização da glicerina ácida

A neutralização da glicerina ácida foi feita com o auxílio de três sais (agentes neutralizantes) com características básicas sendo eles o NaHCO_3 , Na_2CO_3 e o CaCO_3 .

A princípio foi realizado uma titulação da glicerina ácida a fim de determinar a acidez para posterior testes de neutralização com os agentes neutralizantes. A titulação de 1 g de glicerina ácido com uma solução de NaOH 0,1 mol/L forneceu um índice de acidez de 36,5 mg NaOH/g amostra. A Tabela 1 apresenta os índices de acidez das amostras de glicerina após a neutralização nos diferentes experimentos testados.

Exp.	Tempo (h)	% agente neutralizante	Acidez usando NaHCO_3^a	Acidez usando Na_2CO_3^a	Acidez usando CaCO_3^a
1	1	2,5	19,5 (15,7)	13,9 (18,5)	21 (14,4)
2	1	5	13,7 (8,1)	5,5 (0)	12 (3,3)
3	1	10	6,4 (2,3)	0 (0)	26 (6,9)
4	3,5	2,5	19,7 (22,0)	13,5 (17,6)	25 (17,6)
5	3,5	5	8,3 (7,8)	2,5 (0)	25 (8,9)
6	3,5	10	2,6 (16,4)	0 (0)	23 (4)
7	7	2,5	18,9 (17,1)	12,7 (19,5)	13,6 (14,1)
8	7	5	9,3 (16,0)	0 (0)	2,9 (1,5)
9	7	10	1,0 (3,3)	0 (0)	2,7 (0,3)

Tabela 1. Índice de acidez da glicerina após a neutralização com diferentes porcentagens de NaHCO_3 , Na_2CO_3 e CaCO_3 em diferentes tempos, proporções de agente neutralizante e temperaturas.

^a Neutralização a 25° C. Em parênteses a neutralização foi a 75° C.

Através da análise da Tabela 1 pode-se observar que o aumento da proporção em massa dos agentes neutralizante diminui a acidez da glicerina. O melhor resultado utilizando o NaHCO_3 foi o experimento 9, que empregou 10% de NaHCO_3 em uma temperatura de 25° C por 7 horas de reação. Este experimento forneceu um valor de índice de acidez de 1,0 mg NaOH/g.

Ao analisar os resultados obtidos usando o Na_2CO_3 observa-se que os experimentos 3, 6, 8 e 9 se mostraram eficientes ao ponto de realizar a neutralização total da glicerina ácida. Estes valores são menores do que a acidez da glicerina P.A (0,7 mg NaOH/g) (VIESSER, 2010).

Os resultados obtidos utilizando o CaCO_3 mostraram que este processo de neutralização é dependente da temperatura, onde na maioria dos casos os resultados a 75°C foram melhores do que o a 25°C. A influência do tempo de contato também se mostrou determinante para a obtenção de uma amostra com baixo teor de acidez. Os resultados nos tempos de 7 horas a 75°C (experimentos 8 e 9) foram os melhores para a neutralização da glicerina ácida apresentando índices de acidez de 1,5 e 0,3 mg NaOH/g, respectivamente.

Após uma análise de todos os experimentos apresentados na Tabela 1, pode-se observar que o experimento 2, utilizando 5 % do Na_2CO_3 em uma razão m/m do agente neutralizante com relação a glicerina ácida por 1 hora a 75°C mostrou ser o melhor, na relação custo benefício, visto que a quantidade de agente neutralizante foi intermediária e o tempo de contato foi menor. Portanto, para neutralizar 1269,32 g de glicerina ácida foram necessários utilizar 63,5 g de Na_2CO_3 por 1 hora, sobre agitação mecânica, a uma temperatura de 75°C.

4.4 Purificação da glicerina neutralizada

Para obter os teores de glicerol nas diferentes etapas dos processos de purificação foi necessário, primeiramente, construir uma curva de calibração

utilizando a glicerina P.A. com 99,5% de teor de glicerol, para através desta curva de calibração determinar o teor de glicerol das amostras de glicerina purificadas nas diferentes etapas deste trabalho.

A curva de calibração foi adquirida por meio das absorvâncias obtidas, em um espectrômetro UV/VIS, das amostras da glicerina P.A. em concentração entre 0,003 mg/mL e 0,03 mg/mL. Esta curva de calibração gerou a equação $y = -0,1117 + 60,0331x$ que forneceu uma correlação linear de 0,99795.

Os primeiros teores de glicerol foram obtidos para a glicerina bruta (obtida após a reação de transesterificação do óleo de soja refinado com o metanol), a glicerina ácida (obtida através da acidificação da glicerina bruta com ácido fosfórico 85%) e para a glicerina neutralizada (obtida pela neutralização da glicerina ácida com agente neutralizante Na_2CO_3).

Os resultados mostraram que houve um aumento na concentração de glicerol após o processo de acidificação e neutralização. A glicerina bruta foi a que apresenta o menor teor de glicerol (55%), indicando que existe ainda uma grande quantidade de mono-, di- e triacilglicerídeos, resíduos de catalisador, umidade e metanol. Para a glicerina ácida houve um aumento no teor de glicerol (59%) principalmente pela remoção dos mono-, di- e triacilglicerídeos, e resíduos de catalisador. A glicerina neutralizada foi a que apresentou o maior teor de glicerol (64%), provavelmente pela retirada do resíduo de ácido fosfórico que ficou após a acidificação da glicerina bruta.

Os processos de purificação mostrados até agora não foram o suficiente para obter uma glicerina com alto teor de glicerol. Portanto, na Tabela 2 são apresentados os resultados obtidos através da purificação da glicerina neutralizada através do uso dos adsorventes.

Tempo (h)	Com Atapulgita	Teor de Glicerol (%)	Com Carvão ativado	Teor de Glicerol (%)	Com carvão ativado, dupla purificação	Teor de Glicerol (%)
1	1%	67	0,5%	86	0,5%	98
1	3%	61	1%	89	1%	92
1	5%	71	3%	88	3%	95
2	1%	69	0,5%	78	0,5%	93
2	3%	62	1%	84	1%	91
2	5%	62	3%	93	3%	97
3	---	---	0,5%	86	0,5%	90
3	---	---	1%	96	1%	98
3	---	---	3%	86	3%	96

Tabela 2. Teores de glicerol (%) das amostras de glicerina purificadas com atapulgita e carvão ativado a 80°C.

Os resultados apresentados na Tabela 2 mostraram que a argila atapulgita não foi eficiente na purificação da glicerina neutralizada. Foi possível verificar também que o aumento na porcentagem de atapulgita adicionada não ocasionou maior

teor de glicerol nas amostras analisadas. Estes resultados estão de acordo com outros resultados encontrados na literatura, em que o percentual de glicerol atingiu valores de no máximo 75% para a purificação utilizando argilominerais (FERRARI; OLIVEIRA; SCABIO, 2005, p. 19).

Os resultados de teor de glicerol utilizando carvão ativado foram bastante satisfatórios. Para algumas amostras, o teor de glicerol se mostrou bem próximo do teor de glicerol, de 99,5% da glicerina P.A.

Pode-se observar algumas características interessantes da purificação com carvão ativado. O tempo de contato entre a amostra de glicerina e o carvão ativado não mostrou nenhuma relevância na purificação. As amostras com 0,5% de carvão ativado e com 1 hora ou 3 horas de contato, apresentaram teor de glicerol de 86%. O mesmo se dá para as amostras utilizando 3% de carvão ativado em 1 hora (88%) e 3 horas (86%).

Os valores obtidos para o teor de glicerol após purificação com carvão ativado estão de acordo com dados da literatura que apontam valores de 86% utilizando 3% carvão ativado/glicerina (VIESSER, 2010) e 96% de teor de glicerol, também utilizando 3% de carvão ativado/glicerina (SOUZA, 2013). Em ambos os trabalhos, o tempo de contato também não demonstrou ser relevante para a obtenção de maiores teores de glicerol.

Como a purificação com o carvão ativado se mostrou eficiente, realizou-se uma segunda purificação das amostras de glicerina purificada com carvão ativado, utilizando os mesmos parâmetros para cada caso. Os resultados estão apresentados na Tabela 2, na coluna com carvão ativado, dupla purificação.

Os teores de glicerol para as amostras que foram submetidas a dupla purificação com carvão ativado foram superiores a purificação simples. O melhor resultado de teor de glicerol na primeira purificação com carvão ativado (96%) subiu para 98%. Outros excelentes resultados foram obtidos utilizando uma dupla purificação com 0,5% de carvão ativado por 1 hora (98%) e com 3% de carvão ativado por 2 horas (97%).

4.5 Purificação da glicerina neutralizada por processo de destilação

Para efeito de comparação com os resultados obtidos pela purificação com atapulgita e carvão ativado, foram realizados diferentes processos de destilação da glicerina obtida após o processo de neutralização do ácido fosfórico. Pode-se observar que houve um aumento no teor de glicerol de 12% das amostras que passaram por um processo de redistilação simples (97%) quando comparada as amostras que passaram por um único processo de destilação simples (85%). As amostras que passaram por um processo de bidistilação simples apresentaram teores de glicerol na mesma faixa das amostras que passaram pelo processo de dupla purificação com carvão ativado.

Já a amostra que passou por um processo de destilação fracionada foi a que apresentou o maior teor de glicerol deste trabalho, chegando a 99%, muito próximo da glicerina P.A. que é vendida comercialmente.

5 | CONCLUSÃO

A glicerina bruta apresentou um baixo teor de glicerol (55%). Este valor mostrou a necessidade de desenvolver processos de purificação para aumentar o teor de glicerol na glicerina gerada através da produção de biodiesel. Com o processo de purificação ácida se obteve uma glicerina com 59% de glicerol, eliminando o K_3PO_4 e ácidos graxos livres.

A neutralização da glicerina ácida foi mais eficiente com 5% Na_2CO_3 por 1 h a $75^\circ C$, gerando uma glicerina com teor de glicerol de 65% e sem acidez.

A purificação com o carvão ativado é muito mais eficiente do que com a atapulgita. O maior teor de glicerol obtido através da dupla purificação da glicerina neutralizada, usando 1% de carvão ativado por 3 hora a $80^\circ C$, foi de 98%, sendo que na purificação simples o teor de glicerol já era de 96%.

Dentre os processos de destilação, observou-se que a destilação fracionada foi mais eficiente que a destilação simples e foi um pouco mais eficiente também, que o processo de purificação como o carvão ativado, por apresentar um teor de glicerol de 99%.

6 | AGRADECIMENTOS

Fundação Araucária, CAPES e CNPq

REFERÊNCIAS

AGENCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. Disponível em <<http://www.anp.gov.br/>>. Acesso em: 14 maio 2019.

ANDRADE, I. C.; MORENO, E. A.; SIERRA, J. F.; GUERRERO, C. A.; SODRÉ, J. R. **Purification of glycerol from biodiesel production by sequential extraction monitored by 1H NMR**. Fuel Processing Technology, v. 132, p. 99-104, 2015.

BONDIOLI, P.; BELLA, L. D. **An Alternative Spectrophotometric Method for the Determination of Free Glycerol in Biodiesel**. Eur. J. Sc. Technol., v. 107, p. 153-157, 2005.

CORMA, A.; HUBER, G.; SAUVANAUD, L.; OCONNOR, P. **Biomass to chemicals: catalytic conversion of glycerol/water mixtures into acrolein**. Reaction Network, v. 257, p. 163-171, 2008.

FAIRBANKS, M. Glicerina: **Crescimento do Biodiesel provoca inundação no mercado de glicerina, incentivando a descobrir novas aplicações**. Revista Química e Derivados, Edição n. 487, 2009.

FERRARI, R. A.; OLIVEIRA, V. S.; SCABIO, A. **Biodiesel de soja - Taxa de conversão em ésteres etílicos, caracterização físico-química e consumo em gerador de energia.** Química Nova, v. 28, n. 1, p. 19-23. 2005.

LIN, Y. C. **Catalytic valorization of glycerol to hydrogen and syngas.** Hydrogen Energy, v.38, p. 2678- 2700, 2013.

MANOZAK, R.; LIMPATTAYANATE, S.; HUNSOM, M.; **Sequential-refining of crude glycerol derived from waste used-oil methyl ester plant via a combined process of chemical and adsorption.** Fuel Process Technology, v.91, p.92-99, 2011.

MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA. **BIODIESEL.** Disponível em < www.mme.com.br/programas/biodiesel >. Acesso em: 25 Out. 2015.

MOTA, J. A C.; MONTEIRO, R. S. **Química e Sustentabilidade: Novas Fronteiras em Biocombustíveis.** Química Nova, Rio de Janeiro, v. 36, n. 10, p. 1483-1490, 2013.

POTT, R. W. M.; HOWE, C. J.; DENNIS, S. J. **The purification of crude glycerol derived from biodiesel manufacture and its use as a substrate by Rhodopseudomonas palustris to produce hydrogen.** Bioresource Technology, v.152, p. 464-470, 2014.

SEPARATING GLYCERINE/FFAS. Disponível em: <http://journeytoforever.org/biodiesel_glycsep.html>. Acesso em: 16 maio 2019.

SOUZA, F. J. C. **Purificação da glicerina obtida como co-produto na produção de biodiesel com óleo de soja refinado.** 2013, 53f. Trabalho de Conclusão de Curso – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2013.

STOJKOVIC, I. J.; STAMENKOVIC, O.S.; POVRENOVIC, D.S.; VELJKOVIC, V.B. **Purification technologies for crude biodiesel obtained by alkali-catalyzed transesterification.** Renewable & Sustainable Energy, v.32, p. 1-15, 2014.

VIESSER, R. V. **Purificação da fase Glicerina Obtida a Partir da Transesterificação do Óleo de Girassol Semi refinado.** 2010, 90f. Trabalho de Conclusão de Curso – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2010.

NÍVEL DE VIBRAÇÃO LOCALIZADA EM UM DERRIÇADOR MECÂNICO PORTÁTIL UTILIZADO NO CAFEIEIRO

Geraldo Gomes de Oliveira Júnior

Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Sul de Minas Gerais - IFSULDEMINAS, Muzambinho - Minas Gerais

Irlon de Ângelo da Cunha

Fundação Jorge Duprat Figueiredo de Segurança e Medicina do Trabalho - FUNDACENTRO, São Paulo - SP

Adriano Bortolotti da Silva

Universidade José do Rosário Vellano - UNIFENAS, Alfenas - Minas Gerais

Raphael Nogueira Rezende

Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Sul de Minas Gerais - IFSULDEMINAS, Muzambinho - Minas Gerais

Luana Elís de Ramos e Paula

Universidade Federal de Lavras - Departamento de Engenharia, Lavras - Minas Gerais

Patrícia Ribeiro do Valle Coutinho

Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Sul de Minas Gerais - IFSULDEMINAS, Muzambinho - Minas Gerais

Paulo Henrique de Siqueira Sabino

Universidade José do Rosário Vellano - UNIFENAS, Alfenas - Minas Gerais

RESUMO: A utilização do equipamento derriçador de café mecânico portátil pode expor trabalhadores a vibrações localizadas a partir da transferência da vibração mecânica da ferramenta para as mãos e braços do operador.

Neste sentido, objetivou-se no presente estudo preliminar quantificar o nível de vibração gerado por um derriçador mecânico portátil em condição estática e compará-lo com o limite de exposição e nível de ação das normas regulamentadoras (NR 09 - NR 15) e norma de higiene ocupacional (NHO 10). A determinação ocorreu a partir da utilização do medidor de vibração SV 103, Svantek com acelerômetro triaxial, fixado diretamente na ferramenta, na área de contato das mãos com a ferramenta. A avaliação foi realizada com o equipamento derriçador funcionando em marcha lenta e rotação plena. Os resultados demonstraram que tanto em marcha lenta quanto em rotação plena os valores de vibração ultrapassaram o nível de aceleração de $2,5 \text{ ms}^{-2}$. Em rotação plena, o equipamento derriçador mecânico produziu uma vibração de $10,09$ e $12,10 \text{ ms}^{-2}$ para os pontos de fixação mão dominante (MD) e mão de apoio (MA) respectivamente. Esses resultados trazem indicativos de que, dependendo do tempo de uso desse equipamento, pode ser superado o nível de ação e o limite de exposição ocupacional correspondente a $2,5 \text{ ms}^{-2}$ e $5,0 \text{ ms}^{-2}$, respectivamente.

PALAVRAS-CHAVE: Cafeicultura; Risco Físico; Vibração de Mãos e Braços.

VIBRATION LEVEL LOCATED IN A PORTABLE MECHANICAL DERIVATIVE USED IN COFFEE

ABSTRACT: The use of portable mechanical coffee breaker equipment can expose workers to localized vibrations from the transfer of mechanical vibration from the tool to the operator's hands and arms. In this sense, the present study aimed to quantify the vibration level generated by a portable mechanical breaker in static condition and to compare it with the exposure limit and level of action of the regulatory standards (NR 09 - NR 15) and standard occupational hygiene (NHO 10). The determination was made using the vibration meter SV 103, Svantek with triaxial accelerometer, fixed directly to the tool, in the contact area of the hands with the tool. The evaluation was performed with the idling equipment running at idle and full rotation. The results showed that both the idling and full rotation vibration values exceeded the acceleration level of 2.5 ms^{-2} . At full rotation, the mechanical derricking equipment produced a vibration of 10.09 and 12.10 ms^{-2} for the dominant hand and support hand fixation points, respectively. These results indicate that depending on the time of use of this equipment, the level of action and the occupational exposure limit corresponding to 2.5 ms^{-2} and 5.0 ms^{-2} , respectively, may be exceeded.

KEYWORDS: Coffee cultivation; Physical Risk; Vibration of hands and arms.

1 | INTRODUÇÃO

O trabalhador agrícola pode estar exposto a vários riscos ocupacionais durante o desenvolvimento de suas atividades cotidianas, sendo que para a realização de determinados tratamentos culturais, necessita operar máquinas e equipamentos o que pode resultar na exposição a agente de riscos, tais como o ruído e a vibração (NGUYEN *et al.*, 2018).

Muito embora a vibração ocupacional não seja tão estudada quanto outros riscos ambientais, sua presença nos postos de trabalho é muito frequente. A exposição ocupacional à vibração de mãos e braços VMB pode causar danos à saúde dos trabalhadores, apresentando sintomas vasculares, neurológicos, osteoarticular e musculares que caracterizam a Síndrome da Vibração de Mãos e Braços SVMB (HEAVER *et al.*, 2011; FUNDACENTRO, 2013; ACGIH, 2018).

A cafeicultura apresenta-se como uma das principais culturas agrícolas brasileiras e nos últimos anos vem passando por mudanças significativas, em especial no que se refere ao processo de mecanização dos tratamentos culturais, os quais anteriormente eram tradicionalmente realizados de forma manual (CUNHA; SILVA; DIAS, 2016).

No sul de Minas Gerais, tem-se observado um aumento da utilização de equipamentos mecânicos portáteis, para a realização de atividades distintas tais como roçadas, podas e principalmente colheita do cafeeiro. No entanto, estas

atividades podem implicar a exposição ocupacional dos trabalhadores à vibração localizada, a partir da transferência da vibração mecânica da ferramenta para as mãos e braços do operador.

No Brasil, as Normas Regulamentadoras NR 09, NR 15 e a Norma de Higiene Ocupacional NHO 10 estabelecem o valor de $2,5 \text{ ms}^{-2}$ como nível de ação e $5,0 \text{ ms}^{-2}$ como limite de exposição ocupacional a VMB (BRASIL, 2014; FUNDACENTRO, 2013).

Neste sentido, objetivou-se no presente estudo preliminar quantificar a vibração de um derrçador mecânico portátil em condição estática e compará-la com o limite de exposição e nível de ação das normas regulamentadoras e norma de higiene ocupacional.

2 | MATERIAL E MÉTODOS

O presente estudo foi conduzido no Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Sul de Minas (IFSULDEMINAS), localizado no município de Muzambinho, no ano de 2018. As avaliações foram realizadas em equipamento derrçador de café novo, composto por motor de combustão interna, potência máxima $0,89 \text{ kW}$ ($1,2 \text{ cv}$), tubo externo de $1,45 \text{ m}$, acoplado a um dispositivo com hastes vibratórias também novas, de modo a caracterizar o equipamento padrão provido pelo fabricante, disponível comercialmente e em uso por trabalhadores da região do Sul de Minas.

As avaliações ocorreram com a ferramenta estática sobre um plano horizontal, no modo marcha lenta, ou seja, com o gatilho do acelerador liberado e no modo rotação plena com o gatilho totalmente acionado. Para a quantificação, foi adotada a fixação rígida do transdutor (acelerômetro) diretamente na superfície vibrante, em cada uma das empunhaduras, na qual o operador normalmente acopla a mão com o equipamento em condições normais de trabalho denominadas de: mão dominante (MD) (aceleração) e mão de apoio (MA).

Para aquisição de dados, foi utilizado o medidor de vibração SV 103, Svantek nº de série 43282, calibrado com certificado RBC nº 3466-2017, atendendo aos requisitos de ponderação W_h , com acelerômetro triaxial SV 107 *Micro Electro-Mechanical Systems* MEMS, sensibilidade de $(\pm 5 \%) 0.661 \text{ mV/ms}^2$, avaliando-se os eixos ortogonais “x”, “y” e “z”. Após realização das avaliações, os dados coletados em banda digitais 1/1 oitava com 11 frequências centrais foram processados, utilizando-se o software supervisor versão 1.12, sendo determinadas as acelerações nos três sentidos perpendiculares, “x”, “y” e “z” e a aceleração média resultante (a_{mr}) através da soma da raiz dos quadrados das acelerações médias expressa em ms^{-2} , (Equação 1) de acordo com a NHO 10 (2013) e ISO 5349-1 (2001):

$$amr = \sqrt{(f_x am_x)^2 + (f_y am_y)^2 + (f_z am_z)^2} \quad [m/s^2]$$

Sendo:

am_j - aceleração média;

f_j - fator de multiplicação em função do eixo considerado.

Em seguida determinou-se a aceleração resultante de exposição parcial ($arep_i$) através da média aritmética das acelerações médias resultantes (amr_{ik}) obtidas para cada componente de exposição “i” expressa em ms^{-2} , (Equação 2) de acordo com a NHO 10 (2013):

$$arep_i = \frac{1}{s} \sum_{k=1}^s amr_{ik} \quad [m/s^2]$$

Sendo:

am_{ik} - aceleração média resultante relativa à késima amostra selecionada dentre as repetições da componente de exposição “i”.

s - número de amostras da componente de exposição “i” que foram mensuradas.

Para fins de comparação com o nível de ação e limite de exposição das NR 09, NR 15 e NHO 10, a aceleração resultante de exposição normalizada ($aren$), foi estimada e expressa em ms^{-2} (Equação 3), de acordo com as normas NHO 10 (2013) e ISO 5349-1 (2001):

$$aren = are \sqrt{\frac{T}{T_0}} \quad [m/s^2]$$

Sendo:

are - aceleração resultante de exposição;

T - tempo de duração da jornada diária de trabalho, expresso em horas ou minutos;

T_0 - 8 horas ou 480 minutos.

Em cada um dos pontos de acoplamento, sendo eles a mão dominante (aceleração) e mão de apoio, foram avaliados os níveis de vibração gerados em marcha lenta e em rotação plena, ambos com 5 repetições para cada condição. Cada repetição teve duração de 5 minutos. Os valores de $arep$ obtidos foram submetidos à análise de variância. Nos casos em que o valor do teste F foi significativo, foram realizados testes de Tukey, ao nível de 5% de significância. Para isso, foi utilizado o

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados demonstraram que as maiores vibrações foram verificadas com o equipamento funcionando em rotação plena (Tabela 1). Nesta condição de uso, o equipamento ultrapassaria em pouco tempo o limite de exposição de 5 ms^{-2} para a VMB permitida para uma jornada de trabalho de 8 horas nas duas empunhaduras de fixação do transdutor (BRASIL, 2014; FUNDACENTRO, 2013).

Fixação do Acelerometro	Marcha Lenta		Rotação Plena	
	arep*	s ⁽¹⁾	arep*	s ⁽¹⁾
	ms ⁻²			
Empunhadura - Mão Dominante	2,98a	±0,64	10,09a	±0,66
Empunhadura - Mão de Apoio	3,04a	±0,02	12,10b	±1,01

Tabela 1 - Nível de vibração localizada equipamento derrçador mecanico portatil

*Aceleração resultante de exposição parcial (arep); ⁽¹⁾ Desvio padrão.

Em rotação plena, a vibração estimada foi de aproximadamente 2,02 e 2,42 vezes maior do que o valor máximo recomendado para uma exposição de 8 horas nas empunhaduras, denominadas mão dominante e mão de apoio respectivamente. Considerando-se o nível de vibração encontrado para a condição de rotação plena no punho de fixação para mão de apoio, o tempo máximo de exposição permitido a está condição, seria de aproximadamente 81 minutos.

Em marcha lenta, não foram observadas diferenças estatísticas na aceleração resultante de exposição parcial (arep), tanto para o local de empunhadura da mão de apoio quanto para a mão dominante (Figura 1).

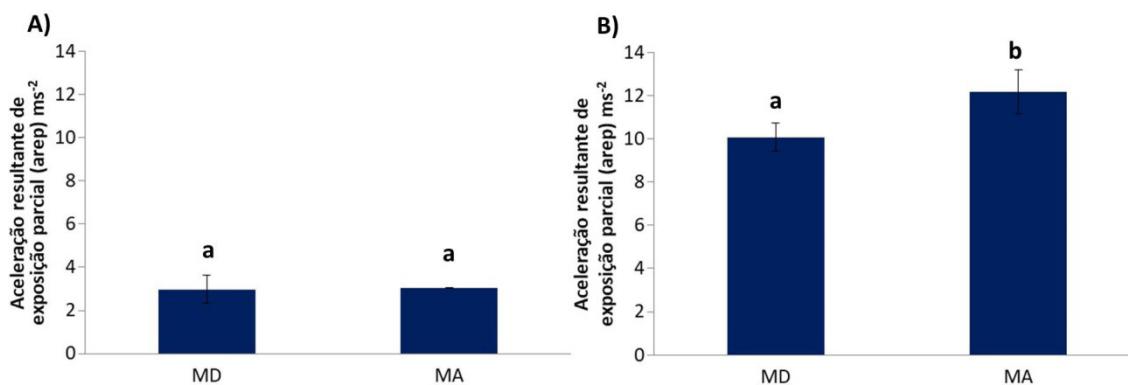


Figura 1 - Nível de vibração em marcha lenta (A) e rotação plena (B). Legenda: Mão Dominante (MD) e Mão de Apoio (MA). Barra de erro = desvio padrão; Médias seguidas de mesma letra não diferem entre si pelo teste de Tukey a 5% de significância.

No entanto, os resultados obtidos demonstram que o nível de vibração para

ambos os pontos de fixação, ultrapassam o valor de $2,5 \text{ ms}^{-2}$, adotado como nível de ação para 8 horas de exposição conforme NR 09 e NHO 10 (BRASIL, 2014; FUNDACENTRO, 2013). De acordo com a NR 09, as ferramentas manuais vibratórias que produzam acelerações superiores a $2,5 \text{ ms}^{-2}$ nas mãos dos operadores, devem informar junto às suas especificações técnicas a vibração emitida pelas mesmas, indicando as normas de ensaios que foram utilizadas (BRASIL, 2014).

Muito embora avaliações da vibração em equipamentos estáticos apresentem parâmetros importantes em análises preliminares, vale ressaltar que este valor não representa o nível efetivo recebido pelo trabalhador em condições específicas de operação, mas expressa o valor de VMB da máquina em certas condições de teste, necessitando, portanto, de estudos em condições reais de operação.

Vale ressaltar que a NBR ISO 22867 estabelece metodologias de ensaios para as ferramentas manuais portáteis: motosserras, roçadoras e aparadores de grama, podadores de galho motorizados com haste extensora, aparadores de cerca viva e equipamentos denominados sopradores/aspiradores de jardim (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2018) não estabelecendo metodologia específica para ensaios do equipamento derriçador de café portátil.

4 | CONCLUSÃO

A partir dos resultados obtidos, pode-se concluir que tanto em marcha lenta quanto em rotação plena, os valores de vibração ultrapassaram o valor estipulado para o nível de ação de $2,5 \text{ ms}^{-2}$. Em rotação plena, o equipamento derriçador mecânico portátil produziu uma vibração de $10,09 (\pm 0,66)$ e $12,10 \text{ ms}^{-2} (\pm 1,01)$ para as empunhaduras denominadas de mão dominante e mão de apoio respectivamente, ultrapassando o valor estipulado para o limite de exposição.

5 | AGRADECIMENTOS

Agradecemos ao Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Sul de Minas (IFSULDEMINAS), a empresa Almont do Brasil e a Fundação Jorge Duprat Figueiredo de Segurança e Medicina do Trabalho (FUNDACENTRO) pelo apoio na realização do trabalho.

REFERÊNCIAS

AMERICAN CONFERENCE OF GOVERNMENTAL INDUSTRIAL HYGIENIST - ACGIH. TLVs e BEIs: baseado na documentação dos Limites de Exposição Ocupacional (TLVs) para **Substâncias Químicas, Agentes Físicos e Índices Biológicos (BEIs)**. Tradução Associação Brasileira de Higienistas Ocupacionais ABHO, São Paulo, p. 298, 2018.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR ISO 22867: Máquinas florestais e de jardinagem - Código de ensaio de vibração para máquinas manuais portáteis com motor de**

combustão interna - Vibração nas empunhaduras Rio de Janeiro, 2018. 31p.

BRASIL. Ministério do Trabalho e Emprego. **Portaria nº 1297 de 13 de Agosto de 2014. Aprova o Anexo I - Vibração da Norma Regulamentadora nº 9 - Programa de Prevenção de Riscos Ambientais (PPRA), altera o anexo 8 - Vibração da Norma Regulamentadora nº 15 - Atividades e Operações Insalubres, e da outras providências.** Diário Oficial da União. Brasília, 2014.

CUNHA, J.P.B.; SILVA, F.M.da.; DIAS, R. E. B.A. **Eficiência de Campo em Diferentes Operações Mecanizadas na Cafeicultura.** Coffee Science, Lavras, v. 11, n.1, p.76-86, 2016.

FERREIRA, D. F. **Sisvar: a computer statistical analysis system.** Ciência e Agrotecnologia (UFLA), Lavras, v. 35, n. 6, p. 1039-1042, 2011.

FUNDAÇÃO JORGE DUPRAT FIGUEIREDO DE SEGURANÇA E MEDICINA DO TRABALHO - FUNDACENTRO. **Norma de Higiene Ocupacional - Procedimento Técnico. Avaliação da exposição ocupacional a vibrações em mãos e braços. NHO 10.** São Paulo, p. 54, 2013.

HEAVER, C.; GOONETILLEKE, K.; FERGUSON, H.; SHIRALKAR, S. Hand-arm vibration syndrome: a common occupational hazard in industrialized countries. **The Journal of Hand Surgery**, v. 36, p. 354-363, 2011.

NGUYEN, T.H.Y.; BERTIN, M.; BODIN, J.; FOUQUET, N.; BONVALLOT, N.; ROQUELAURE, Y. **Multiple Exposure and Coexposures to Occupational Hazards Among Agricultural Workers: A Systematic Review of Observation Studies.** Safety and Health at Work, p. 1-10, 2018.

O ENSINO NA MODALIDADE EAD: PERSPECTIVAS SOBRE O PROCESSO EDUCATIVO NA MATEMÁTICA

Lucilaine Goin Abitante

Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Farroupilha, *Campus Santa Rosa/RS*.

Mariele Josiane Fuchs

Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Farroupilha, *Campus Santa Rosa/RS*.

Elizangela Weber

Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Farroupilha, *Campus Santa Rosa/RS*.

Cláudia Maria Costa Nunes

Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Farroupilha, *Campus Santa Rosa/RS*.

RESUMO: As transformações tecnológicas têm sido protagonistas de mudanças no sistema educacional, exigindo dos professores a necessidade de tornarem-se mediadores do conhecimento, repensando suas práticas educativas, principalmente no que tange a disciplina de Matemática na modalidade da educação à distância. Neste sentido, esta produção visa refletir acerca das práticas docentes adotadas para o processo educativo com a Matemática nesta modalidade, considerando que cabe ao professor transformar o saber científico em conteúdo escolar, fazendo uma transposição didática coerente com a modalidade de ensino que está trabalhando. Para tanto, utilizou-se de uma pesquisa qualitativa, à medida que o processo

de coleta de informações envolveu a obtenção de dados descritivos, e do tipo documental, visto que apresenta o entendimento de Educação a Distância e reflexões sobre o trabalho docente. Assim, para garantir a aprendizagem da Matemática é fundamental escolhas didáticas e pedagógicas embasadas nos processos interacionistas, dialógicos e colaborativos, com a aproximação do conteúdo a realidade do aluno. Tão logo, cabe ao professor, organizar suas práticas pedagógicas de modo diferenciado, buscando elucidar o saber a ser ensinado, porém mantendo os conceitos fundamentais, pois a aprendizagem está condicionada às ações do próprio sujeito, bem como à suas reflexões sobre estas ações. Neste sentido, a formação continuada para os professores que atuam nesta modalidade pode contribuir significativamente com o compartilhamento das práticas exitosas já realizadas, minimizando alguns fatores que ainda impactam na expressiva evasão dos alunos nesta modalidade.

PALAVRAS-CHAVE: Educação a Distância. Ensino. Aprendizagem. Matemática. Formação de professores.

THE MATH EDUCATION IN THE EAD
MODALITY: PROSPECTS ABOUT

ABSTRACT: The technological transformations have been protagonists of changes in the education system, demanding the teachers need as mediators of the knowledge, rethinking their educational practices, mainly with respect to Math discipline in the distance education modality. In this sense, this essay seeks to reflect concerning the educational practices adopted for the educational process with the Math in this modality, considering that teachers are tasked to transform the scientific knowledge in school content, making a coherent didactic transposition with the teaching modality that is working. Because that, it was used of qualitative research, as the process of collection of information involved the obtaining of descriptive data, and of the documental type, because it presents the understanding of Distances Education and reflections on the educational work. Like this, to make sure the learning of the Math is fundamental didactic and pedagogic choices based on interaction processes, dialogic and collaborative, with the approach of the content the reality student. So soon, it's up to the teacher, to organize their pedagogic practices in a differentiated way, seeking to clarify the to know to be taught, however maintaining the fundamental concepts, because the learning is conditioned to the own subject's actions, as well their reflections about these actions. In this sense, the continuous formation for the teachers that teach in this modality can contribute significantly with the sharing of the successful practices already accomplished, minimizing some factors that still impact in the students' expressive escape in this modality.

KEYWORDS: Distance Education. Teaching. Learning. Math. Teachers Education

1 | INTRODUÇÃO

Frente às demandas educacionais impostas pelo avanço tecnológico e pela necessidade de democratização ao acesso a educação, encontra-se alicerçado em nosso sistema duas modalidades de ensino, a presencial e a distância. Sendo que a primeira delas é condicionada a professores e alunos estarem em um mesmo local físico, em geral na sala de aula. Já a modalidade a distância se efetiva através do uso das tecnologias, da comunicação virtual entre o professor e o aluno.

Neste sentido, o trabalho tem como objetivo refletir acerca da prática docente para o ensino da Matemática na modalidade à distância, repensando o processo educativo da matemática desenvolvida nos cursos com esta modalidade de ensino. Assim, buscando atender as expectativas dos alunos e dar a credibilidade que a sociedade exige, delineou-se como problemática para este trabalho: "Como desenvolver o trabalho docente para que o aluno aprenda matemática na modalidade de ensino à distância?".

Para tanto, utilizou-se de uma pesquisa de cunho qualitativo à medida que o processo de coleta de informações envolveu a obtenção de dados descritivos, obtidos no contato direto do pesquisador com a situação estudada (LÜDKE, 2001), se

apresentando como sendo uma pesquisa documental que utilizou como instrumentos, materiais escritos, como leis e regulamentos, bem como livros publicados no campo da educação e da educação matemática que retratem sobre a modalidade de ensino EaD e suas implicações no processo de ensino e aprendizagem.

Assim, no decorrer deste texto será apresentado um breve histórico da Educação à distância, sua origem, definição e seus avanços a partir da regulamentação, seguido de discussões relacionadas às práticas docentes para o ensino de Matemática nesta modalidade, bem como alternativas para a apropriação do saber matemático a partir das mídias digitais, visando facilitar a comunicação entre o professor e o aluno.

2 | A MODALIDADE EAD

Educação a Distância é a modalidade educacional na qual alunos e professores estão separados, física ou temporalmente e, por isso, faz-se necessária a utilização de meios e tecnologias da informação e comunicação para o desenvolvimento do processo educativo. Essa modalidade é regulamentada por uma legislação específica e pode ser implantada na Educação Básica (educação de jovens e adultos, educação profissional técnica de nível médio) e na Educação Superior (BRASIL, 2017).

De acordo com a Associação Brasileira de Ensino a Distância (ABED), a modalidade de Ensino a Distância (EaD) iniciou no Brasil em 1904, quando foi anunciado nos classificados do Jornal do Brasil, a oferta de um curso de datilografia por correspondência. Nessa mesma direção, ao fazerem uma retrospectiva histórica da EaD no Brasil, Borba, Malheiros e Zulatto (2008) destacam que esta modalidade de ensino emergiu com ênfase na educação profissional em áreas técnicas, como formação em marcenaria, cursos comerciais radiofônicos, entre outros.

A Educação a Distância teve sua consagração, como modalidade de educação, em decorrência da publicação da Lei 9.394, de 20 de dezembro de 1996, Lei de Diretrizes e Bases da Educação Nacional (LDB), a qual apresentava metas quantitativas e qualitativas a serem alcançadas no âmbito da EaD, conforme parágrafo 4º do art. 80,

[...] a EaD gozará de tratamento diferenciado, que incluirá: I) custos de transmissão reduzidos em canais comerciais de radiodifusão sonora e de sons e imagens; II) concessão de canais com finalidade exclusivamente educativas; III) reserva de tempo mínimo, sem ônus para o Poder Público, pelos concessionários de canais comerciais (BORBA; MALHEIROS; ZULATTO, 2008, p.20).

Um avanço aconteceu sobre a modalidade EaD a partir da regulamentação do art. 80 da LDB, através do Decreto 2.494, de 10 de fevereiro de 1998, o qual caracterizava esta modalidade como

[...] uma forma de ensino que possibilita a auto-aprendizagem, com a mediação de recursos didáticos sistematicamente organizados, apresentados em diferentes suportes de informação, utilizados isoladamente ou combinados, e veiculados pelos diversos meios de comunicação (BRASIL, 1998).

Embora esta legislação não explicasse claramente o conceito legislativo de EaD, apontava "quem poderia oferecê-la e a forma como deveriam ser estruturados os mecanismos de controle" (BORBA; MALHEIROS; ZULATTO, 2008, p.21). Já em 19 de dezembro de 2005, emerge um novo conceito de EaD, a partir do Decreto 5.622 em seu art. 1º, o qual delimita "[...] a utilização de meios e tecnologias de informação e comunicação, com estudantes e professores desenvolvendo atividades educativas em lugares e tempos diversos", sendo utilizados recursos tecnológicos no processo educativo "no propósito de promover a aprendizagem autônoma por meio da relação dialógica e colaborativa entre discentes e docentes equidistantes" (TORRES, 2004, p. 60).

Alves (2001) apresenta uma importante distinção entre Ensino à Distância e Educação à Distância, o que possibilita um entendimento claro acerca de ambos os termos. Enquanto no Ensino a Distância o foco está no professor, visto como "aquele que ensina, independente do aluno", na Educação a Distância o professor assume o papel de problematizador/mediador e o aluno passa a assumir uma postura de sujeito ativo e partícipe de sua aprendizagem.

Sendo assim, emergiram inicialmente os cursos por correspondência, em seguida a teleeducação com aulas via satélite em ondas de rádio e, posteriormente, as Tvs Educativas com vídeoaulas transmitidas em horários determinados na televisão. Mais recentemente o uso de novas tecnologias da informação e comunicação através de computadores, celulares, *tablet* com acesso a internet.

Para facilitar o contato entre professor e alunos foi criado o Ambiente Virtual de Aprendizagem, que é um *software* baseado na internet. O *Modular Object-Oriented Dynamic Learning Environment* (MOODLE), muito utilizado por ser um sistema gratuito e de código aberto, possibilita comunicação através de chats, fóruns, postagem de materiais, vídeoaulas, entre muitos outros recursos que melhoram bastante a eficiência do ensino e aprendizagem na modalidade EaD.

A possibilidade de comunicação por múltiplas vias abre um leque bastante vasto que supera os limites de espaço e tempo, onde professores e alunos não necessitam estar num local específico em um tempo determinado para que o processo de ensino e aprendizagem aconteça. Para tanto, o aluno necessita quebrar o paradigma de que o ensino só acontece na presença física do professor, vencendo a distância através da disciplina, motivação e comunicação intensa, sendo protagonista no processo de produção do conhecimento a partir de uma postura autônoma.

Para alguns profissionais, a modalidade a distância surge como uma alternativa de transpor do individualismo para a coletividade, vislumbrando a "necessidade de ressignificação de alguns paradigmas que norteiam essas compreensões relativas à educação, escola, currículo, estudante, professor, avaliação, gestão escolar, dentre outros" (BRASIL, 2007, p.3).

No entendimento de Preti (2005), uma das pressuposições da Educação à Distância que se percebe nos discursos que a amparam, é o da participação ativa

do aluno, fomentando sujeitos autônomos de sua aprendizagem. Mas existem confusões na interpretação do que significa autonomia na modalidade EaD, pois muitas vezes ela passa a ser confundida com autodidatismo e, por vezes, não é este o perfil do aluno.

Esta modalidade é caracterizada, em grande parte, por alunos adultos trabalhadores, os quais muitas vezes não têm condições de frequentar cursos presenciais, mas que sentem a necessidade de estudar para buscar qualificação profissional. Assim, ao escolher esta modalidade de ensino o aluno tem consciência de que é imprescindível o desenvolvimento de sua autonomia no processo educativo, pois não terá a presença física do professor para auxiliá-lo no momento de dúvidas e análise dos seus erros.

A autoaprendizagem na modalidade EaD, como destaca Preti (2000), tem ligação direta com a autonomia do estudante no seu processo de aprendizagem e deve estar intrinsecamente organizada de acordo com o cotidiano de suas atividades profissionais e pessoais para que se torne uma construção do próprio do sujeito.

Pois bem, percebemos que a modalidade EaD se apresenta como uma nova perspectiva de ensino e aprendizagem, na qual estão implicadas posturas diferenciadas de atuação tanto por parte dos alunos como dos professores.

3 | O TRABALHO DOCENTE COM A MATEMÁTICA NA MODALIDADE EAD

Ao tratarmos sobre o trabalho docente com a Matemática na modalidade EaD, nos deparamos com mudanças necessárias no processo de ensino a partir de um repensar das escolhas didáticas e metodológicas em detrimento da concepção tradicional de ensino e aprendizagem. Acreditando que a interação é condição necessária para o processo de aprendizagem matemática, visto que “[...] trocar ideias, compartilhar as soluções encontradas para um problema proposto, expor o raciocínio, são ações que constituem o “fazer” Matemática” (BORBA; MALHEIROS; ZULATTO, 2008, p.27). Neste viés, precisamos desenvolver práticas de docência que reportem para a participação colaborativa, a relação dialógica e processos interacionistas que focalizem o fazer coletivo e compartilhado.

Para Alrø e Skovsmose (2010) a qualidade de aprendizagem está intimamente ligada à qualidade da comunicação e do diálogo, que vai muito além de uma simples conversa. Nesse sentido, assim como Borba, Malheiros e Zulatto (2008), entendemos que a participação colaborativa “[...] não se limita a responder ‘sim’ ou ‘não’, mas procura intervir no processo de comunicação, tornando-se co-criador da emissão e recepção” (Ibidem, p.27) e que a relação dialógica se constitua a partir da “[...] produção conjunta dos alunos e do professor, que participam da emissão e da recepção, sendo polos que codificam e decodificam” (Idem). Deste processo embasado no diálogo, interação e colaboração, emerge uma comunicação calcada em “[...] múltiplas redes

que se articulam e possibilitam a liberdade de trocas, associações e significações” (Idem), possibilitando a expressão de diferentes opiniões e compartilhamento de experiências.

Estas relações entre os sujeitos são fundamentais para a facilitação da aprendizagem à medida que, embora aprender seja um ato pessoal, ele decorre de um contexto de relações interpessoais, dado por meio do diálogo, possibilitando um ambiente de contribuição em que se somam as individualidades em busca do enriquecimento mútuo entre os sujeitos, sendo professor e alunos parceiros entre si no processo de aprendizagem matemática (BORBA; MALHEIROS; ZULATTO, 2008).

Nesse movimento, o professor não apenas ensina, mas também aprende, não se limitando a um mero fornecedor de informações e materiais, pois segundo Silva (2003, p.12) “[...] ele precisará aprender a disponibilizar múltiplas experimentações e expressões [...]. Em lugar de meramente transmitir, ele será um formulador de problemas, provocador de situações, arquiteto de percursos, mobilizador da experiência do conhecimento”.

Mas como obter sucesso quando ensinamos matemática na modalidade EaD? Como transformar um saber a ensinar em um saber ensinado? Há diferença entre o professor que atua na modalidade presencial e à distância? Que metodologia e/ou recurso didático podemos utilizar de forma a conseguir que o aluno se aproprie do saber matemático?

Estes são questionamentos que circundam sempre o planejamento do professor, mas que precisam aos poucos vir à luz dos fatos e serem respondidos pelos profissionais que estão frente a este desafio de desenvolver um trabalho docente que possa proporcionar um ensino de qualidade, instigando a postura participativa do aluno no processo de aprendizagem, fazendo que o mesmo compreenda conceitos científicos e desenvolva competências e habilidades mediante a modalidade de Ensino à Distância.

Assim, existem diferenças entre a atuação de um professor na modalidade presencial e a distância, porém existem características básicas comuns que são trabalhadas metodologicamente a fim de tornarem-se relevantes ao processo, e que não podem ser ignoradas, seja na perspectiva presencial, semipresencial ou à distância, como o

[...] desenvolvimento das capacidades cognitivas e operativas para um pensamento autônomo, crítico, criativo; qualificação mais elevada e de melhor qualidade, [...] quebrar a rigidez da tecnologia; desenvolver novas atitudes e disposições sociomotivacionais relacionadas com o trabalho: responsabilidade, iniciativa, flexibilidade de mudança de papéis e rápida adaptação a máquinas e ferramentas e formas de trabalho que envolva equipes interdisciplinares e heterogêneas (LIBÂNEO, 2011, p. 23-24).

Desta forma, o profissional é o mesmo, porém precisa atentar às adaptações necessárias à sua prática pedagógica com vistas à modalidade de ensino na qual está

atuando, pois destas emergem aspectos intrínsecos as suas especificidades, embora não devam ser entendidas como processos antagônicos e/ou excludentes. Tanto a modalidade presencial quanto a distância fazem parte de um sistema educacional que tem como função social o ensino de conceitos socialmente instituídos.

No entendimento de Maia (2002), diferenças inexistem entre o professor que atua presencialmente ou à distância, pois características desejáveis no professor que atua na modalidade EaD também são importantes para aqueles atuantes em uma sala de aula presencial, à medida que o profissional é o mesmo. Todavia, precisa organizar sua prática docente de modo diferenciado para adaptar-se a um novo ambiente e uma proposta pedagógica que inclua aspectos relevantes como o meio comunicacional no ambiente virtual e uma metodologia de trabalho diferente com foco na aprendizagem. Nessa direção, o papel do professor "[...] é de orientar a aprendizagem dos alunos " uma aprendizagem que se desenvolve na interação colaborativa [...], proporcionando a criação de uma rede de comunicação e colaboração, na qual todos se interrelacionam" (PRADO; ALMEIDA, 2003, p. 72).

Assim, na modalidade EaD cabe ao professor, além de conhecer a ferramenta tecnológica que utiliza, destinar um tempo maior para a preparação de atividades, planejamento e atendimento aos alunos, pois o mesmo tem que acontecer constantemente para não desmotiva-los e para que possam sentir a presença do professor. Cabe ressaltar que intrínseco a este processo de planejar está o ato de adaptar o saber a ensinar em saber ensinado, ou melhor, transformar os saberes matemáticos acumulados no decorrer dos anos em conteúdos escolares, passíveis de serem ensinados/aprendidos, pois os objetos criados pelo matemático teórico, como tal são difíceis de serem comunicados diretamente aos alunos (CARDOSO; SOARES; FUCHS, 2012), e por isso a transposição didática se faz necessária.

Importante destacar que neste processo temos dois tipos de transposição: a transposição externa, a qual emerge da passagem do saber sábio ao saber a ser ensinado, que é realizado fora do espaço de sala de aula por profissionais da educação; e a transposição didática interna que consiste na passagem do saber a ensinar em saber ensinado, que ocorre no espaço da sala de aula (CARDOSO; SOARES; FUCHS, 2012). Portanto, a transposição didática transforma o *saber a ensinar* - aquilo que está nos programas e livros didáticos em *saber ensinado* - aquele que realmente acontece na sala de aula, apresentado aos alunos no dia a dia das dinâmicas da escola.

Desta forma, a ação do professor encontra-se implicada diretamente na transposição didática interna, já que as escolhas por ele realizadas no momento do planejamento, desde o livro didático, seleção dos conceitos a serem trabalhados, exemplos, demonstrações e exercícios, trazem implicações na transformação destes saberes no processo de ensino. Logo, torna-se necessário fazer a transposição didática dos saberes de modo coerente com a modalidade de ensino que está trabalhando, buscando simplificar o saber a ser ensinado, eliminando as

complexidades matemáticas, mas mantendo conceitos considerados fundamentais através de um saber escolar.

Buscando tornar viável o desenvolvimento das competências, conteúdos, recursos e meios previamente definidos para sua prática docente, pensando nas intencionalidades do ensino na modalidade EaD, é relevante que o professor utilize algumas metodologias e/ou recursos que talvez em uma aula presencial não se façam necessários, mas que na modalidade a distância fazem toda a diferença.

Por isso, é extremamente importante que a apresentação do conteúdo explicativo seja feita por um material de linguagem clara, autoexplicativo, permitindo ao aluno entender realmente o que o professor está ensinando. Com vistas nisso, em cada tópico abordado faz-se necessária à apresentação de exercícios resolvidos detalhadamente, de modo a auxiliar o aluno no entendimento de suas resoluções. Da mesma forma como emergem dúvidas e questionamentos dos alunos acerca dos exercícios propostos numa aula presencial, na modalidade EaD este movimento também ocorre e, por isso, a necessidade de serem disponibilizadas as resoluções em determinados momentos para que os mesmos possam verificar quais foram suas dificuldades.

Sendo assim, a análise dos erros pode auxiliar o professor na compreensão do modo de pensar do aluno, podendo intervir a partir de melhores explicações e orientações no processo de ensino e aprendizagem da Matemática. Conforme Queiroz (2011), não se pode atribuir nota ao aluno por seus erros e acertos, sem considerar o caminho por ele percorrido. Logo, a análise dos erros ou das respostas dos alunos precisa ser "[...] enfocada como metodologia de ensino em sala de aula, como 'trampolim para a aprendizagem', partindo dos erros detectados e levando os alunos a questionar suas respostas, para construir o próprio conhecimento" (CURY, 2013, p.15).

Tão logo, a elaboração de um material didático que contemple a análise de erros por si só não exime o professor de buscar outras alternativas para o ensino dos conteúdos, afinal o que para alguns torna-se suficiente e esclarecedor, para outros pode não ser. Por este motivo, as videoaulas se apresentam como um dos principais recursos para o processo educativo com a Matemática na modalidade EaD, pois por meio delas o aluno pode visualizar gráficos, tabelas, animações, slides, áudios, entre outros adicionais que tornam a aula mais atrativa e de fácil compreensão, convergindo para um maior interesse e engajamento na disciplina. Além de possibilitar ao professor discorrer sobre os tópicos de abordagem apontando caminhos, gerado questionamentos que façam os alunos refletirem ainda mais sobre o que está sendo trabalhado, principalmente no que se refere a interpretações de problemas contextualizados que exigem o desenvolvimento de competências e habilidades importantes, para além do campo da Matemática, sendo fundamentais para dar significação aos saberes que estão sendo construídos.

Na mesma linha das videoaulas, os recursos didáticos possibilitam ao professor

explicar o que está sendo trabalhado pela tela do seu computador, seja mediante *slides* comentados, *softwares matemáticos* ou vídeos ilustrativos que possam auxiliar no entendimento das atividades. Ao mesmo tempo que o professor vai desenvolvendo sua sequência didática utilizando o recurso tecnológico, poderá explanar oralmente sobre o que está sendo desenvolvido.

É importante ressaltar que, para a compreensão da matemática, na maioria das vezes, é fundamental aproximar o mundo que o aluno transita ao seu contexto de aprendizagem, pois todos os contextos próximos ou remotamente próximos a ele têm uma dimensão de conhecimento ou informação que remetem a uma significação. Logo, é preciso evitar o distanciamento entre o conteúdo abordado e a realidade do aluno.

O trabalho contextualizado exige do professor conhecer o seu público. Para tanto, precisa oportunizar fóruns e *chats* que permitam ao aluno perguntar, questionar, sugerir, orientar, enfim, momentos de conversa e troca fundamentais ao processo de ensino e aprendizagem, que permitem desmistificar a dureza da matemática, internalizada por alguns alunos durante sua caminhada escolar.

Neste cenário onde a cada vez mais a modalidade EAD se faz necessária, devido a vida corrida que as pessoas tem, emerge a necessidade de formação continuada de professores que atuam nesta modalidade, pois em alguns casos o professor acreditam que o processo de ensino decorre apenas da postagem dos materiais utilizados no modo presencial em uma plataforma. Claro que o professor poderá utilizar o que já tem produzido para a modalidade presencial, porém precisará adaptar o material de forma a torná-lo autoexplicativo, capaz de ser entendido por aquela pessoa que está fazendo estudo em um tempo e espaço diferente do seu. Vai precisar oportunizar momentos de conversa com seus alunos para que consiga, ao longo da disciplina, adequar seu trabalho de forma a conseguir trazer o contexto dos alunos para suas aulas, de modo a não ocasionar distanciamento entre o conteúdo abordado e a realidade do aluno.

Assim, momentos de formação continuada específicos para professores que atuam nesta modalidade de ensino são de extrema relevância, no sentido de conhecer recursos, materiais e metodologias que possam contribuir com a qualidade do ensino e excelência do trabalho do professor, buscando sempre potencializar a interação das tecnologias com o campo educacional.

Diretamente relacionada com as inovações tecnológicas, com as novas demandas sociais e com as novas exigências de um aprendente mais autônomo, uma das questões centrais na análise da EaD, e talvez a mais polêmica, refere-se ao papel do professor nesta modalidade de ensino, chamado a desempenhar múltiplas funções, para muitas das quais não se sente, e não foi preparado (BELLONI, 2006, p.79).

Esta, sem dúvida, é uma preocupação das instituições que oferecem esta modalidade de ensino, pois ser professor segundo Perrenoud (1993, p.140), "é saber exercer a profissão em condições muito diversas, utilizando uma pedagogia

diferenciada, exigindo diferentes níveis de competências para alunos de diferentes capitais escolares". E, como ao que tudo indica, pelas questões de dificuldade de tempo em conciliar trabalho e estudo, a tendência é de que a procura por esta modalidade de ensino aumente ao longo dos próximos anos, e assim como afirma Moran (2007, p. 20) "em poucos anos dificilmente teremos um curso totalmente presencial". Por isso, nos direcionamos por um caminho que impulsiona mudanças na formação dos professores, em especial daqueles que atuarão no processo educativo com a Matemática na Educação à Distância.

4 | CONSIDERAÇÕES FINAIS

A Educação à Distância consiste em uma possibilidade para o desenvolvimento pessoal, intelectual e profissional dos sujeitos que, diante de impossibilidades de acesso a uma educação presencial, conseguem através desta modalidade uma formação.

O desenvolvimento de habilidades e competências, na modalidade EAD, vão para além do conhecimento escolar. Pallof e Pratt (2002) dizem que em um curso desta modalidade, o aluno passa a se preocupar com sua aprendizagem e com a produção do seu conhecimento, agir e aprender colaborativamente, administrar seu tempo para o desenvolvimento das atividades propostas, repensar e avaliar sua atuação no processo de aprendizagem, enfim, requer disciplina e autocontrole, fundamentais a uma vida social e profissional.

Essa modalidade de educação permite o desenvolvimento de inúmeras aprendizagens que transcendem um componente curricular, que por sua vez, estão condicionadas às ações dos próprios sujeitos, ou seja, o aprendizado irá depender do envolvimento, participação, comprometimento e interação de cada aluno com o curso e com o grupo, sendo processos colaborativos fundamentais para que ocorra aprendizagem, processos estes desenvolvidos através da circulação nos ambientes virtuais de aprendizagem, que permitem com que alunos e professores se mantenham conectados.

Assim, a EaD pode ser entendida como uma abordagem de "muitos-para-muitos" potencializadora do processo de ensino e aprendizagem, à medida que permite o *feedback* rápido pela internet e a comunicação tanto entre professor-aluno como entre aluno-aluno. Assim, a importância do acompanhamento constante dos alunos, por parte do professor, propondo-lhes desafios e instigando a participação do grupo como um todo, é o *estar junto virtual* segundo Valente (2003).

Ao pensar no ensino de matemática nesta modalidade, e suas especificidades, é preciso refletir sobre como o aluno poderá aprender de forma autônoma a partir do que for proposto ao longo da disciplina que o instigue e motive a buscar seu aprendizado para além do que é apresentado nos materiais e recursos disponibilizados. Como

criar meios eficientes de mediação e interação, superando o obstáculo da distância geográfica e do espaço, muito presentes ainda no meio EaD. Assim, a fim de possibilitar reflexões acerca das especificidades do ensino de matemática nesta modalidade e os desafios da docência, vem a necessidade de formação continuada para os docentes, não apenas recebendo receitas prontas de como devem trabalhar, mas formações que permitam troca de experiências entre professores que obtiveram bons resultados de aprendizagem, as quais devem ser compartilhadas e utilizadas e/ou adaptadas pelos demais.

Em linhas gerais a necessidade que se vislumbra quanto ao ensino de Matemática na modalidade EaD é refletir na ação e sobre a ação. Promover insumos advindos da prática: professor e aluno e o ato do ensino e aprendizagem. Por isso, se faz necessária a ampliação de estudos/pesquisas por parte dos professores que trabalham disciplinas de Matemática nos mais variados cursos desta modalidade de ensino, a fim de verificar mediante registros concretos, as necessidades dos alunos, seus anseios e, principalmente, às percepções que possuem sobre o Ensino a Distância e quais as metodologias e/ou recursos que efetivamente auxiliaram na produção do conhecimento. Desta forma será possível desenvolver formações continuadas eficientes que possam partir de bases reais, as quais fomentem um ensino de qualidade que contribua com a universalização da educação, alargando fronteiras e permitindo acesso dos sujeitos.

REFERÊNCIAS

ALRø, H.; SKOVSMOSE, O. *Diálogo e Aprendizagem em Educação Matemática*. Tradução de Orlando Figueiredo. 2. ed. Belo Horizonte: Autêntica, 2010.

ALVES, L. *Educação a distância: conceitos e história no Brasil e no mundo*. Associação Brasileira de Educação a Distância. 2001. Disponível em: http://www.abed.org.br/revistacientifica/revista_pdf_doc/2011/artigo_07.pdf. Acesso em: 29 jan. 2017.

BELLONI, M. L. *Educação a Distância*. 4. ed. São Paulo: Autores associados, 2006.

BORBA, M.; MALHEIROS, A. P. S.; ZULATTO, R. B. A. *Educação a Distância online*. 2 ed. Belo Horizonte: Autêntica, 2008.

BRASIL. *Decreto*. Nº 2494. Fevereiro de 1998. Disponível em: <<http://portal.mec.gov.br/seed/arquivos/pdf/tvescola/leis/D2494.pdf>>. Acesso em: 29 jan. 2017.

BRASIL. Ministério da Educação e Cultura. *O que é Educação a Distância?* Disponível em: <<http://portal.mec.gov.br/component/content/article?id=12823:o-que-e-educacao-a-distancia>>. Acesso em: 14 fev. 2017.

BRASIL. Ministério da Educação e Cultura. Referenciais de Qualidade para a Educação Superior à Distância. 2007. Disponível em: <<http://portal.mec.gov.br/seed/arquivos/pdf/referenciaisead.pdf>>. Acesso em: 14 fev. 2017.

CARDOSO, F.C.; SOARES, M.A.S.; FUCHS, M. J. . Transformação de Saberes: uma temática a ser discutida na Formação Inicial de Professores de Matemática. In: XI Encontro Gaúcho de Educação

Matemática, Lajeado, 2012. *Anais...* Educação Matemática em tempos de Incertezas. Lajeado: Editora UNIVATES, 2012.p. 01-11.

CURY, H. N. *Análise de erros: o que podemos aprender com as respostas dos alunos*. 2. ed. Belo Horizonte: Autêntica, 2013.

LIBÂNEO, J. C. *Adeus professor, adeus professora? Novas exigências educacionais e profissão docente*. São Paulo: Cortez, 2011.

LÜDKE, M.; ANDRE, M. E. D. A. *Pesquisa em Educação: abordagens qualitativas*. São Paulo: EPU, 2001.

MAIA, C. *Guia brasileiro de educação a distância (2002/2003)*. São Paulo: Esfera, 2002.

MORAN, J. M. *A educação que desejamos: Novos desafios e como chegar lá*. Campinas, SP: Papirus, 2007.

PALLOF, M. R., PRATT, K. *Construindo comunidades de aprendizagem no ciberespaço: estratégias eficientes para a sala de aula online*. Porto Alegre: Artmed, 2002.

PERRENOUD, P. *Práticas Pedagógicas, Profissão Docente e Formação: Perspectivas Sociológicas*. Lisboa: Publicações Dom Quixote, 1993.

PRADO, M.E.B.; ALMEIDA, M.E.B.P. Redesenhando estratégias na própria ação: formação do professor a distância em ambiente digital. In: VALENTE, J.A.; PRADO, M.E.B.B.; ALMEIDA, M.E.B. *Educação a distância via internet*. São Paulo: Avercamp, 2003.

PRETI, O. Autonomia do aprendiz na educação a distância. In: PRETI, O. (org). *Educação a Distância: construindo significados*. Cuiabá: NEAD/ IE- UFMT. Brasília: Plano, 2000.

PRETI, O. (Org.). *Educação a distância: sobre discursos e práticas*. Brasília: Liber Livro Editora, 2005.

QUEIROZ, A.M.N.P. *Matemática transparente: ao alcance de todos*. São Paulo: Editora Livraria da Física, 2011.

SILVA, M. Apresentação. In: SILVA, M. (Org.). *Educação online*. São Paulo: Loyola, 2003, p. 11-20.

TORRES, P. L. *Laboratório online de aprendizagem: uma proposta crítica de aprendizagem colaborativa para a educação*. Tubarão: Editora Unisul, 2004.

VALENTE, J.A. Criando ambientes de aprendizagem via rede telemática: experiências na formação de professores para o uso da informática na educação. In: VALENTE, J.A. (Org.). *Formação de educadores para o uso da informática na escola*. Campinas: UNICAMP/NIED, 2003.

O USO DE DISPOSITIVOS MÓVEIS COMO APOIO AO ENSINO E APRENDIZADO: UMA ABORDAGEM BASEADA NO BYOD

Claudiany Calaça de Sousa

Licenciada em Computação do IFTO - Campus Araguatins
(claudianydesousa@gmail.com)

Ennio Willian Lima Silva

Mestre em Informática (UnB), Professor EBTT do IFTO – Campus Araguatins
(ennio.silva@ifto.edu.br)

RESUMO: Considerando o avanço tecnológico e a popularidade dos dispositivos móveis que atrai significativamente o interesse dos jovens, esta pesquisa tem como finalidade apresentar as contribuições do uso de dispositivos móveis na sala de aula por intermédio de uma abordagem *Bring Your Own Device* (BYOD). Os resultados da pesquisa foram gerados a partir das observações feitas sobre o uso dos dispositivos móveis pelos alunos e das atividades desenvolvidas durante as aulas das disciplinas de português, redação, inglês e matemática com alunos do 7º ano do ensino fundamental de uma escola estadual do Tocantins. Os resultados permitiram uma visualização positiva apontando melhorias significativas no processo de ensino e aprendizado, pois ao utilizar seus próprios dispositivos os alunos produziram suas atividades de maneira mais dinâmica e condizente com a sua realidade nativa digital, além de contribuir para a construção coletiva e

individual do conhecimento.

PALAVRAS-CHAVE: Dispositivos móveis; BYOD; Ensino e aprendizado; ensino fundamental II; estágio Supervisionado.

ABSTRACT: Considering the technological advancement and popularity of mobile devices that significantly attracts the interest of young people, this research aims to present the contributions of the use of mobile devices in the classroom through a Bring Your Own Device (BYOD) approach that consists of the using their own device for learning. The results of the research were generated from the observations made about the students' use of the mobile devices and the activities developed during the classes of Portuguese, writing, English and mathematics with 7th grade students from a state school Tocantins. The results allowed a positive visualization pointing out significant improvements in the process of teaching and learning, because when using their own devices students produced their activities in a more satisfactory way and in keeping with their native digital reality, besides contributing to the collective and individual construction of the knowledge.

KEYWORDS: Mobile devices; BYOD; Teaching and learning; elementary school II; supervised internship.

1 | INTRODUÇÃO

A informática tem conquistado um espaço de relevância na área educacional, pois sua utilização como instrumento de aprendizagem e sua ação no meio social tem provocado mudanças transformadoras como a dinamicidade no ensinar e no aprender. Pode-se dizer que, a educação tem passado por mudanças estruturais e funcionais através da evolução tecnológica.

É notório nesta contemporaneidade que a tecnologia se faz muito presente na vida dos jovens, e por sua vez as redes sociais e o mercado de dispositivos móveis (*mobile*) têm contribuído bastante para esta presença. Observa-se que a maioria dos jovens possuem um dispositivo móvel que utilizam com frequência principalmente na escola, onde passam pelo menos um terço do seu dia.

Segundo Dauhs (2013), a atual geração tem acesso instantâneo a tantas informações que se comunicam com mais facilidade, onde fatores como a distância e as fronteiras deixaram de ser barreiras. Dessa forma a escola, não pode ficar estagnada, ao ponto de deixar de ser o principal espaço de aprendizagem.

Nesta mesma linha de pensamento, Guareschi (2005, p.33) ressalta que,

“Se a sociedade está mudando de forma tão rápida a escola não pode esperar, precisa se destacar, conhecer e explorar as preferências e interesses de sua clientela. Incluir a mídia televisão em seu espaço acadêmico é uma forma de fazer o diferencial”.

No entanto, são encontradas uma série dificuldades ao tentar integrar recursos tecnológicos digitais ao processo de ensino e aprendizado, principalmente em escolas públicas. Algumas destas dificuldades estão diretamente relacionadas aos recursos que as instituições disponibilizam, a forma como são utilizadas, além do ambiente em que estão inseridos e fatores ligados a formação adequada dos profissionais.

Como uma estratégia utilizada para driblar as dificuldades encontradas, buscou-se como alternativa integrar dispositivos tecnológicos digitais através de uma abordagem baseado no BYOD, voltada para o contexto educacional.

O BYOD, provem do termo *Bring Your Own Device*, no português, “traga seu próprio dispositivo”. Feitor et. Al (2014), conceitua o *Bring Your Own Device* (BYOD) como um termo que envolve a adoção dos próprios dispositivos móveis, tais como *smartphones*, *tablets* e *notebooks* para serviços, políticas e tecnologias nas organizações.

Portanto, este trabalho objetiva apresentar as contribuições da integração dos dispositivos móveis como apoio e complementação no processo ensino e aprendizado, tornando-o mais atrativo e eficiente por intermédio de uma abordagem BYOD.

Em vista de como é colocado por Dauhs (2013), a conexão e comunicação entre jovens de hoje é diferente da comunicação de jovens de gerações anteriores, dessa forma, os anseios desses jovens em sala de aula também são diferentes,

eles estão diariamente conectados a informações que são introduzidas por meio de multimídias através da TV, celular e outros meios eletrônicos, tornando natural o desinteresse a atenção em metodologias baseadas apenas no quadro negro e giz.

Assim, a presente pesquisa analisa os resultados gerados a partir das observações feitas sobre o uso dos dispositivos móveis pelos alunos e das atividades desenvolvidas durante as aulas das disciplinas de português, redação, inglês e matemática, em uma turma do 7º ano do ensino fundamental de uma escola estadual do Tocantins.

2 | OS DISPOSITIVOS MÓVEIS NA SALA DE AULA: O BYOD COMO ALTERNATIVA.

“Estamos presenciando nos últimos tempos muitas mudanças na sociedade em consequência do rápido avanço da tecnologia, que tem ocupado cada vez mais espaço na vida das pessoas. (SILVA, p. 14 2014)”. Tais mudanças refletem nos hábitos e necessidades da sociedade que tem colocado em evidência a integração de aparatos tecnológicos em todas as áreas da sociedade, inclusive a escola, que tem como boa parte da sua “clientela” os cidadãos nativos digitais.

De acordo com Abbott (2015), a sociedade é dependente da tecnologia, principalmente no que tange os dispositivos móveis, uma vez que a mesma se depara com a necessidade de se comunicar e executar uma série de tarefas diárias que se tornam enfadonhas e demoradas.

Quanto a escola, é importante que ela não se volte apenas para o repassar de informações, antes de tudo, uma das suas principais funções é tornar cidadãos aptos a habituar na sociedade de maneira sábia e ética. Neto (2017), destaca que

“A sua função está diretamente ligada ao ato de ensinar a conhecer, a formar para compreender e a desenvolver o pensar para que os adolescentes e jovens saibam lidar com as informações estabelecendo relações entre elas. Mais do que isso, o foco é que os estudantes saibam escolher, decidir, projetar, agir e criar o seu projeto de vida.”

Sob esta perspectiva, a medida em que a sociedade está cada vez mais imersa nos avanços tecnológicos, mais os jovens precisam estar aptos ao uso correto e crítico da rede e de todos os recursos que estarão disponíveis.

Para Silva (2014), a escola deve utilizar a tecnologia como um recurso de avanço e suporte, aguçando a curiosidade do aluno e levando-o a buscar novos conhecimentos, compreendendo assuntos que estão atrelados em seu meio de convivência que é totalmente ligado ao meio tecnológico.

Tendo em vista a importância que a escola tem para a construção de um corpo social, é necessário que ela esteja atenta aos interesses e as temáticas da sociedade, a tecnologia *mobile*, a internet, as redes sociais são exemplos tecnológicos de temáticas e interesses da sociedade.

Entretanto, a escola se depara com outra realidade: a falta de recursos

tecnológicos e um espaço adequado para trabalhar estas tecnologias. Embora muitas escolas já possuem laboratórios de informática que funcionam, há outras que possuem computadores, mas não possuem laboratórios. Há escolas que possuem computadores e laboratórios, porém estes se encontram encostados, desligados, desmontados e empoeirados por falta de manutenção, o que dificulta muito o trabalho do professor na integração das tecnologias digitais como ferramenta auxiliadora no processo de ensino e aprendizado.

Segundo o portal Todos pela Educação,

“(...) para a maioria dos professores os aspectos limitadores mais frequente para o uso de recursos tecnológicos são a falta de infraestrutura – como poucos equipamentos (66%) e velocidade insuficiente da internet (64%) – e falta de formação adequada – 62% nunca fizeram cursos gerais de informática ou de tecnologias digitais em Educação. (BRASIL, 2017).”

Contudo, uma alternativa positiva para solucionar alguns destes problemas, como a falta e manutenção destes recursos tecnológicos, seria adotar uma medida de trabalho baseada no BYOD, onde os próprios alunos e professores trabalhariam com seus próprios dispositivos.

“BYOD / Traga seu próprio dispositivo (ou BYOT / Traga sua própria tecnologia) é comumente usado para permitir que funcionários ou estudantes tragam dispositivos móveis pessoais (laptops, netbooks, tablets, smartphones, etc.) para o local de trabalho ou instituição educacional e use esses dispositivos para acessar informações corporativas, institucionais e outras, aplicativos e serviço (ATTEWELL, 2015, p. 8).”

O BYOD, se tornou uma tendência em grandes corporações nos Estados Unidos e Reino Unido, sendo adotado aos poucos no sistema educacional. Uma abordagem baseada nos princípios do BYOD, podem trazer diversas vantagens para a educação, uma vez que as escolas, não precisaram realizar altos investimentos, na compra e manutenção de *hardware*.

“A introdução de BYOD geralmente resulta em redução despesas escolares em computadores de mesa e pode permitir que algumas salas de aula do computador sejam re-designados como salas de aula de propósito geral, assim permitindo um uso mais eficiente do alojamento da escola (ATTEWELL, 2015, p. 14).”

Um outro aspecto positivo, em relação a esta abordagem, é que os alunos já estão totalmente familiarizados com a tecnologia *mobile*. Para Allan (2015), os alunos “estarão muito mais motivados a frequentar a escola e participar de atividades se puderem usar a tecnologia para estudar dentro e fora da escola, quando e onde quiserem.”

Nas palavras de Moran et. Al (2000, p. 16) “Alunos curiosos e motivados facilitam enormemente o processo, estimulam as melhores qualidades do professor, tornam-se interlocutores lúcidos e parceiros de caminhada do professor-educador.”

De tal modo, em meio a toda tecnologia, um dos dispositivos móveis que mais se popularizou em meio a sociedade foram os celulares, também denominados de *Smartphones*. Estes possibilitaram um grande avanço na história da comunicação e

informação.

Atualmente os *Smartphones* não servem apenas para fazer ligações, mas também para escrever, fotografar, filmar, digitar, jogar, navegar na internet, enviar e-mail, ouvir música ou rádio, pagar e acessar contas, realizar compras, dentre outras funcionalidades. Dessa forma, o uso de dispositivos como celulares podem proporcionar um leque de opções para trabalhar conteúdos de maneira diferenciada.

Na perspectiva de Neto,

“(...) é inegável que, para boa parte das pessoas, incluindo os alunos adolescentes e jovens, os celulares possuem alto poder de atração, muitíssimas vezes maior que o da aula arduamente planejada pelo professor (NETO, 2017).”

Para Attewell (2015), o uso de dispositivos móveis na escola, pode propiciar uma pedagogia inovadora, aumentar as oportunidades para aprender através de pesquisas dentro e fora da escola, além de que, os professores podem oferecer uma aprendizagem diferenciada podendo atender as necessidades, estilos e preferências de cada aluno, melhorar a motivação e o desenvolvimento de estudantes mais retraídos.

No entanto, da mesma forma em que são destacadas as vantagens, também se encontra opiniões de que o uso de celulares, tabletes e outros dispositivos são prejudiciais para a educação, uma vez que em especial celulares e tabletes, trazem total dispersão dos alunos nas aulas, além de que há o uso inadequado destes dispositivos, que fazem com que prejudique o processo de ensino dos mesmos.

Perante a isso, os defensores da não utilização destes dispositivos, consideram que proibição do uso é a forma mais fácil de lidar com o problema. Entretanto isso tem gerado outra problemática, pois a própria sociedade reconhece a importância da tecnologia em benefício da mesma, mas veta o seu uso dentro de um ambiente que tem como função formar cidadãos aptos a viverem na sociedade de maneira íntegra?

Outro questionamento interessante colocado por Dauhs (2013), é que num mundo cada vez mais tecnológico onde as informações chegam de forma instantânea, há ainda professores que insistem em disputar a atenção com o uso dos celulares e outros recursos tecnológicos em sala de aula. Por que não utilizar esta ferramenta a seu favor?

Allan (2015), coloca que “(...) o único ambiente onde não estão autorizados a usar seus smartphones e tablets é justamente a conteúdos impróprios e não se concentrem no conteúdo da aula, desafios que podem ser vencidos com a implementação de sistemas de segurança” e planejamento adequado.

O uso destes dispositivos é algo que precisa ser repensado, Mendonça e Guiraud (2018) relatam que,

“As escolas brasileiras precisam reavaliar, urgentemente, os métodos dos quais se vale para limitar e conscientizar acerca do uso adequado da tecnologia por parte de alunos e educadores. Como podemos reconhecer a influência da

tecnologia e da sociedade do conhecimento e, ao mesmo tempo, imaginar que a tecnologia não chegará às escolas?”

Por outro lado, é compreensível o receio de alguns educadores na utilização destes dispositivos, em vista que trabalhar com uma geração nativa digital que domina a tecnologia de modo simplificado, não é algo tão fácil. De fato, esta geração já é conhecedora de diversos recursos tecnológicos o que muitas vezes se torna um fator que intimida o professor, um mero imigrante digital que busca conhecer as tecnologias digitais enfrentando dificuldades. Dessa forma tais imigrantes se tornam relutantes a mudanças pedagógicas que integram recursos tecnológicos como dispositivos móveis.

“Para nós, professores, essa mudança de atitude não é fácil. Estamos acostumados e sentimo-nos seguros com o nosso papel de comunicar e transmitir algo que conhecemos muito bem. Sair dessa posição, entrar em diálogo direto com os alunos, correr risco de ouvir uma pergunta para a qual no momento talvez não tenhamos resposta, e propor aos alunos que pesquisemos juntos para buscarmos resposta – tudo isso gera um grande desconforto e uma grande insegurança (MASETTO, 2000 P.142).”

Portanto, ressalta-se aqui a importância da informática na formação e capacitação de professores para que estejam aptos a integrar estas tecnologias sem o menor receio, podendo melhorar a qualidade do seu trabalho com esta geração e conseqüentemente proporcionar um aprendizado mais atrativo e inovador para seus alunos.

Sobre o uso de dispositivos móveis na sala de aula, é importante ressaltar que uma abordagem baseada no BYOD, requer planejamento e diálogo com os alunos, buscando ainda ser cautelosa na utilização dos dispositivos, pois é fundamental verificar a possibilidade de integração dos alunos que não possuem algum dispositivo, além de verificar a disponibilidade e compatibilidade dos recursos midiáticos para todos os dispositivos.

E não menos importante, é mais que interessante que se tenha cuidado ao utilizar estas novas tecnologias, pois assim como qualquer outro recurso é necessário que se tenha um objetivo para a construção do conhecimento e uma metodologia adequada para esta utilização, caso contrário será apenas outra ferramenta que atrai o interesse do aluno sem ter um objetivo educativo.

3 | PROCEDIMENTOS METODOLÓGICOS

Esta pesquisa foi realizada durante o período de estágio supervisionado II do curso de Licenciatura em Computação, com 31 alunos de uma turma do 7º ano do ensino fundamental de uma escola estadual do município de Araguatins.

O estágio curricular supervisionado é um componente curricular obrigatório nos cursos de Licenciatura, conforme proposto no artigo 61 da Lei de Diretrizes e Bases da Educação Nacional – Lei 9394/96, incluído pela Lei nº. 12.014/09. No curso

de Licenciatura em computação o mesmo se divide em três etapas: Observação, planejamento e regência.

Dessa maneira para atingir o objetivo, foi adotado uma abordagem que utilizasse as tecnologias digitais *mobile* como recurso auxiliador no processo de ensino e aprendizado dos conteúdos das disciplinas de matemática, português, redação e inglês.

Para fins da pesquisa foi adotada uma abordagem metodológica qualitativa de caráter exploratório na forma de pesquisa-ação. Segundo Maldaner (2013), este tipo de pesquisa está voltado para a resolução de um problema ou para o suprimento de uma necessidade e há participação e envolvimento entre a comunidade envolvida na pesquisa.

Dessa forma, o trabalho utilizou como meio os próprios dispositivos móveis dos alunos, além dos materiais didáticos-pedagógico do professor como *notebook*, caixa de som e *datashow*. Ao decorrer das aulas foram disponibilizados outros materiais didáticos que seriam utilizados nas aulas como atividades impressas e aplicativos.

A análise subjetiva foi realizada a partir dos conteúdos e atividades desenvolvidos pelos alunos com o uso de seus dispositivos móveis além das observações feitas pelo professor durante o processo de ensino e aprendizado das disciplinas.

3.1 Observação e metodologia do professor

A informática tem sido tradicionalmente aplicada como uma ferramenta mediadora no processo e transferência de informações. Entretanto a mesma tem ganhado uma nova dimensão a partir da sua utilização no meio educacional, que tem permitido a introdução de técnicas enriquecedoras no processo de ensino e aprendizagem, que por sua vez são essenciais nas séries iniciais do ensino fundamental.

Ao analisar a turma do 7º ano II, no período de observação do estágio, pôde-se perceber que os dispositivos móveis como, *smartphones*, *tablets* e outros, são os principais “causadores” de distração e conversas paralelas que acabam abrangendo toda a classe. Diante disto, tornou-se necessário adotar uma abordagem que possa utilizar os “causadores” da distração a favor do ensino e aprendizado dos mesmos.

Nesta perspectiva, o uso dos dispositivos móveis pode aumentar a produtividade, favorecer o aprendizado de maneira construtiva, prender a atenção do aluno, instigá-lo a aprender, além de melhorar a qualidade na transmissão dos conhecimentos.

Ao inserir estes recursos tecnológicos no processo de transmissão de conhecimento, percebe-se a capacidade que estes recursos têm em incentivar a autonomia, estimular a percepção do sujeito, contribuindo para a construção coletiva e individual do conhecimento, pois além de envolver a memória visual, auditiva, a coordenação motora e orientação espacial, desenvolve também o controle dos movimentos (VENTAVOLI, 2012).

Outro ponto também observado, que dificultava o trabalho do professor em sala

de aula é a falta do livro didático, muitos alunos não possuem o livro, embora este seja um recurso tecnológico de comunicação e informação (TIC) mais “acessível” dentro da educação.

Na escola não havia livros suficientes para todos os alunos, e nesta turma de 31 alunos apenas 16 destes possuíam todos os livros didáticos, pouco mais de 50% do quantitativo total de alunos.

Nas aulas de português boa parte dos alunos não possuíam o livro e ficavam dependentes do empréstimo de livros de alunos de outras turmas, bem como fotocópias que eram tiradas no momento da aula pela gestão escolar. A saída da sala de aula para fotocopiar páginas do livro se tornou outro fator que causava a dispersão dos alunos no momento da aula.

Diante dos pontos destacados e do objetivo do trabalho que consistiu na integração de tecnologias digitais ao processo de ensino e aprendizado, baseado no BYOD, os procedimentos metodológicos pedagógicos partiram dos seguintes pressupostos:

- Demonstração cognitiva dialogada, buscando utilizar recursos tecnológicos;
- Leitura e exercícios utilizando o livro didático;
- Exercícios práticos com dispositivos móveis;
- Aplicações móveis educacionais;

Em sala de aula foi realizado uma demonstração cognitiva dialogada dos assuntos a serem estudado, utilizando recursos tecnológicos como projetor multimídia e ao mesmo tempo exemplificando com o dia a dia. Também foi utilizado o livro didático, pois o mesmo também ainda é um recurso tecnológico muito eficiente, porém apenas em casos específicos, e para tal caso de falta de livro didático em algumas disciplinas, as xerox foram providenciadas com antecedência para evitar a dispersão dos alunos.

Conforme o andamento das disciplinas os alunos utilizavam os seus próprios dispositivos digitais para complementar e aprimorar os seus conhecimentos em relação ao que foi estudado.

A avaliação ocorreu durante o período de regência, à medida que os assuntos foram estudados. Os métodos de avaliação foram:

- Exercícios realizados em sala;
- Produção de vídeos;
- Trabalhos avaliativos realizados na sala e fora da sala;
- Atividade avaliativa final.

Estes métodos seguiram as recomendações da Lei de Diretrizes e Bases da Educação (LDB), no qual consta no seu artigo 31 que, a avaliação será feita mediante o acompanhamento e o registro de desenvolvimento do aluno, sem o objetivo de promoção, mesmo para o ensino fundamental.

A atividade avaliativa final teve como finalidade averiguar se o objetivo do projeto foi alcançado, possibilitando a constatação dos resultados.

4 | RESULTADOS E DISCUSSÕES

O presente tópico visa estruturar e analisar as observações feitas durante as aulas de Matemática, Língua Portuguesa, Redação e Língua Inglesa ministradas durante o período de regência do estágio supervisionado II, mediante as dificuldades encontradas, a temática apresentada e abordagem a ser trabalhada.

É importante ressaltar que antes de trabalhar com os dispositivos móveis em uma abordagem BYOD, foi realizado uma conversa com os alunos, para deixá-los cientes de que a utilização de seus dispositivos estaria voltada em prol do aprendizado dos mesmos e das regras de utilização.

4.1 Matemática

As aulas de matemática consistiram em aulas expositivas e dialogadas, utilizando slides para uma melhor explanação. Os slides foram produzidos com os conteúdos do livro, contendo *prints* de algumas páginas, que eram retiradas da versão digital do livro que era utilizado pelo professor. Sendo assim os alunos que não possuíam o livro também pudessem realizar os exercícios sem precisar de xerox.

Ao final de cada aula, foi aplicado um desafio para estimular a turma e tornar o aprendizado mais prazeroso, pois como Moran (2000) afirma que, aprendemos pelo prazer e pelo que gostamos, seja um assunto, pessoa ou mídia.

No final das aulas de matemática, como avaliação final, foi solicitado aos alunos que usassem seus próprios dispositivos móveis, como celulares, câmeras, tabletes e notebooks, para produzirem vídeos aulas ou tutoriais de como resolver uma equação e uma inequação.

Estudantes que usam seus próprios dispositivos, em vez de computadores escolares, trabalham em um ambiente mais confortável e uma experiência mais personalizada. Eles podem concluir as tarefas mais rapidamente, pois já tem familiaridade com os seus próprios dispositivos, além de que os mesmos e tenha mais controle sobre sua aprendizagem escolhendo aplicativos, softwares e dispositivos em que tenham mais familiaridade e domínio (ATTEWELL, 2015).

A atividade foi realizada individualmente, em duplas e trios, ficando a critério dos respectivos alunos, para a realização cada aluno devia resolver um problema e explicá-lo. A entrega do trabalho ocorreu por meio de entrega direta ao professor via cabo *USB (Universal Serial Bus)*, *pendrive* ou *Bluetooth*, ou ainda via e-mail, redes sociais como *Facebook* e *WhatsApp*, ficando a critério o meio mais cabível a eles.

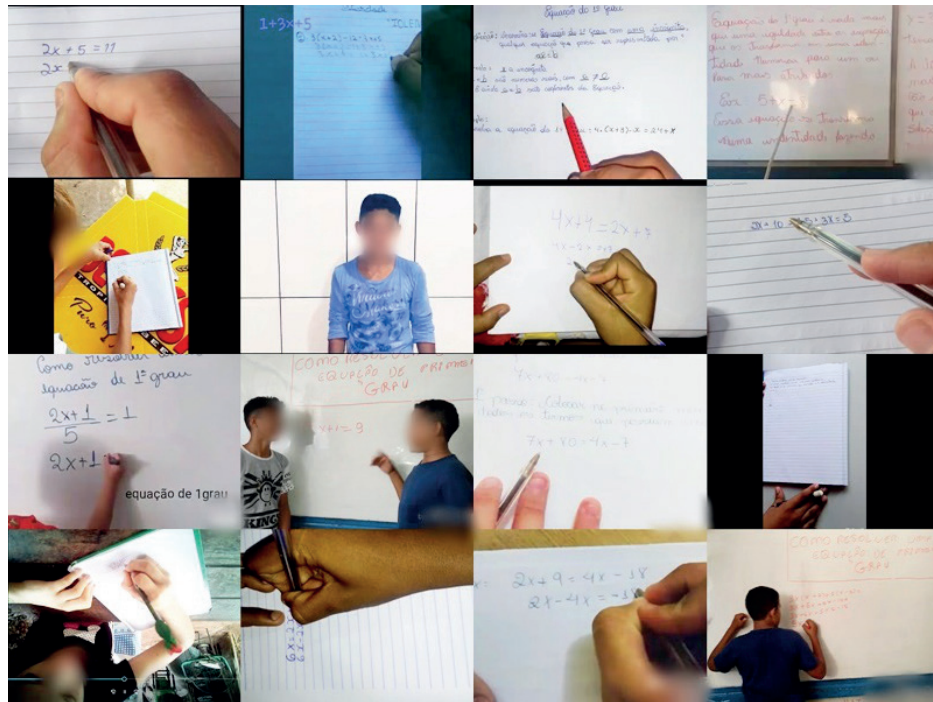


Figura 1 – Captura das videoaulas e tutorias de como resolver equações.

(Fonte: Própria.)

Segundo os Parâmetro Curriculares Nacionais do Ensino Fundamental, “Nos vídeos, o ritmo e a cor são fatores estéticos importantes para captar o interesse do observador. Além disso, esse tipo de recurso possibilita uma observação mais completa e detalhada na medida em que permite parar a imagem, voltar, antecipar (BRASIL, 1998 p. 46).”

Logo em seguida, os alunos assistiram os vídeos de seus colegas para que pudessem compartilhar os seus conhecimentos, apresentados nos tutorias e videoaulas, com os demais colegas (Figura 2 e 3). Após assistir cada vídeo foi feito comentários para mostra-los o que haviam errado e acertado na resolução das questões, colocando ainda pontuações positivas na produção de cada vídeo.



Figura 2 – Alunos assistindo os vídeos que produziram.

(Fonte: Própria.)



Figura 3 – Apresentação dos vídeos produzidos pelos alunos.

(Fonte: Própria.)

Com o uso dos seus próprios dispositivos móveis, os alunos podem não só criar o seu próprio material de aprendizagem, como também usar os dispositivos para acessar conteúdo educacional criado por outros (ATTEWELL, 2015).

Esta atividade permitiu observar o quanto os alunos haviam aprendido, e o quanto os mesmos foram totalmente responsáveis no manuseio de seus aparelhos tecnológicos em prol de seu aprendizado, pois durante a atividade ficaram responsáveis pelo conteúdo a ser apresentado no vídeo, pela gravação, edição e entrega.

4.2 Língua Portuguesa e Redação

A disciplina de Língua Portuguesa e Redação foi trabalhada de maneira interdisciplinar. O conteúdo aprendido língua portuguesa era utilizado na produção textual trabalhada nas disciplinas de redação.

Nesta disciplina foram encontradas algumas dificuldades como a falta do livro didático, pois apenas dezessete alunos de vinte e nove alunos frequentes possuíam o livro didático, e não havia uma versão digital disponibilizada para os professores, eliminando assim a ideia de expor os conteúdos do livro em slides.

Diante deste fato, as aulas consistiam em aulas expositivas e dialogadas, com o apoio de slides com conteúdo bem claros, diretos, e com ilustrações para facilitar a compreensão. Buscava-se ao máximo estimular a participação do aluno.

Nas aulas de redação buscou-se utilizar recursos midiáticos para demonstrar aos alunos exemplos práticos de gêneros textuais, como paródias, reportagens, notícias, entrevistas, cartas de reclamação e outros.

Ao final das atividades de ortografia, era permitido que os alunos utilizassem o corretor de seus celulares para corrigir no quadro as atividades juntamente com a professora e a turma, verificando as regras estudadas e os seus erros.

Segundo os Parâmetros Curriculares da Língua Portuguesa, “Há uma série de softwares disponíveis no mercado, produzidos com a finalidade de trabalhar aspectos específicos de Língua Portuguesa. (BRASIL, 1988 p.90)”.

Assim, tendo em vista que muitos alunos não possuíam o livro, e que a linguagem do mesmo era muito rebuscada, buscou-se desenvolver um aplicativo para

dispositivos *android*, com o objetivo de ensinar as figuras de linguagem trabalhadas no sétimo ano do ensino fundamental.

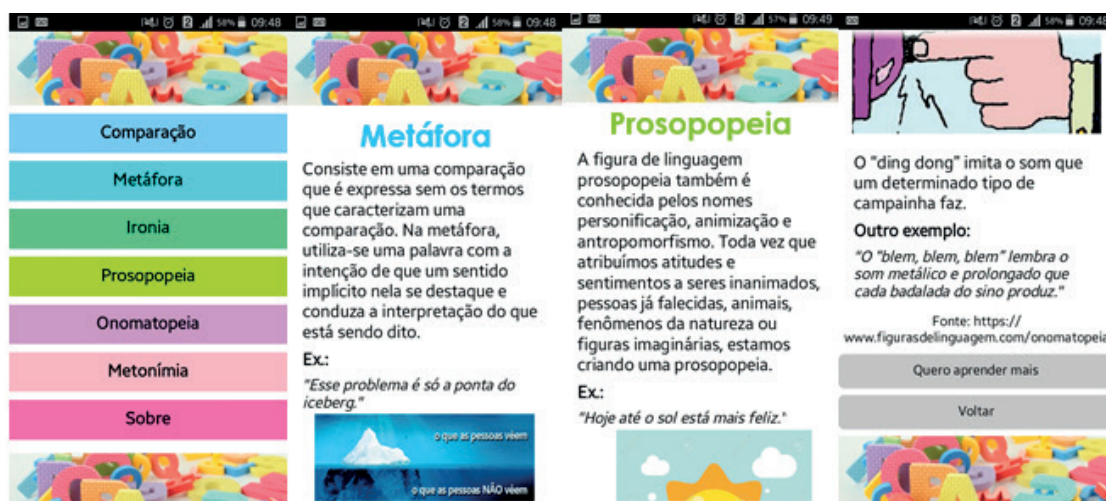


Figura 4 – Principais telas do aplicativo “Figuras de Linguagem”.

(Fonte: Própria).

O aplicativo foi disponibilizado aos alunos gratuitamente, e por meio da observação e análise dos resultados obtidos nas atividades, verificou-se que a sua utilização facilitou o processo de ensino e aprendizado. O mesmo possui uma base atualizada e uma linguagem clara, podendo ser utilizado pelos alunos como material de apoio dentro da sala de aula, bem como nas atividades realizadas em casa.

Através do uso de dispositivos móveis, seguindo os princípios BYOD, os alunos podem buscar o conhecimento em todo o momento, dentro e fora da escola, os dispositivos também ajudam os alunos no desenvolvimento de habilidades do século XXI, tais como comunicação, colaboração e criatividade, bem como também informação e alfabetização mediática e habilidades técnicas (ATTEWELL, 2015).

Para Mousquer e Rolim (2011) com a utilização de dispositivos móveis os alunos também estarão aprimorando habilidades e competências como: coordenação fina e ampla, lateralidade, percepção visual (tamanho, cor, forma) e auditiva, além estimular o desenvolvimento de raciocínio lógico, assim como noções de planejamento e organização.



Figura 5 – Alunos utilizando o aplicativo “Figuras de Linguagem”.

(Fonte: Própria.)

Como já retratado anteriormente, tudo o que se trabalhava na língua portuguesa era utilizado nas aulas de redação, assim os alunos produziram redações de vários gêneros textuais como reportagens, cartas de reclamações, comunicados, avisos e notícias, redigindo de maneira clara e correta.

A utilização dos dispositivos móveis nas aulas de redação despertou interesse nos alunos em produzir textos a partir do recolhimento de informações utilizando seus dispositivos, por exemplos, para produzir uma reportagem, os mesmos utilizavam seus celulares para gravar áudios ou vídeos, das entrevistas, na produção de avisos e notícias, os mesmos pesquisavam exemplos reais de acontecimentos para produzir seus textos.

Para Masseto (2000), aprender pesquisando faz com que o professor use técnicas e recursos para a boa efetivação das tecnologias de informação e de comunicação (TIC), ou seja, que integre as dinâmicas tradicionais com as inovadoras, que unem a escrita com o audiovisual, o texto com o hipertexto, o encontro presencial com o virtual.

A atividade avaliativa final de português e redação, consistia na produção de uma paródia em sala de aula que abordasse temáticas como saúde, política e meio ambiente. A atividade podia ser realizada em duplas ou individualmente, ficando a critério dos alunos como iriam trabalhar.

Os alunos utilizaram seus celulares para pesquisar as músicas, estudar as temáticas, além de efetuar downloads de *playbacks* e batidas, no final da produção os alunos apresentaram suas paródias para a turma e entregaram a letra por escrito, pois além da apresentação, também seria avaliado se a paródia foi escrita conforme a ortografia e elementos textuais estudados.

4.3 Língua Inglesa

Um dos principais fatores que evidenciam a importância do aprendizado da língua estrangeira na sociedade são as possibilidades de desenvolvimento profissional e de comunicação e interação que o domínio de língua não materna traz.

Para Ribeiro et. Al (2014), o domínio de uma língua estrangeira como o inglês possibilita a comunicação com pessoas de todas as partes do mundo, o que acarreta um acréscimo substancial na formação intelectual e cultural do indivíduo.

Desta forma, “O conhecimento de Língua Estrangeira é crucial para se poder participar ativamente dessa sociedade em que, tudo indica, a informatização passará a ter um papel cada vez maior (BRASIL, 1998 p. 87).”

Nesta disciplina os alunos gostavam bastante de aprender vocabulários e a pronúncia correta das palavras que constituíam o vocabulário e demais termos em inglês. Diante disto, buscava-se durante as aulas sempre realizar uma leitura da pronúncia das palavras, expondo em slides os vocábulos, a tradução, ilustrações, e a pronúncia em escrito, buscou-se utilizar também recursos visuais e auditivos como vídeos e músicas, pois estes recursos atraíam bastante a atenção dos alunos.

Para os Parâmetros curriculares de Língua Estrangeira, os softwares “(...) podem se constituir em apoio eficaz no ensino e aprendizagem, particularmente se incluírem elementos visuais e sonoros acompanhando o conteúdo linguístico (BRASIL, 1998 p. 87).”

Diante disto buscou-se também desenvolver uma aplicação para atender o gosto dos alunos e as necessidades da disciplina. O aplicativo foi desenvolvido para dispositivos *android*, pois o sistema operante nos dispositivos utilizados pelos alunos *android*, a aplicação foi desenvolvida para trabalhar o vocabulário “*Parts of the body*” (partes do corpo humano), mostrando as devidas partes do corpo de meninos e meninas, além de mostra a tradução e a pronúncia sonora e escrita.

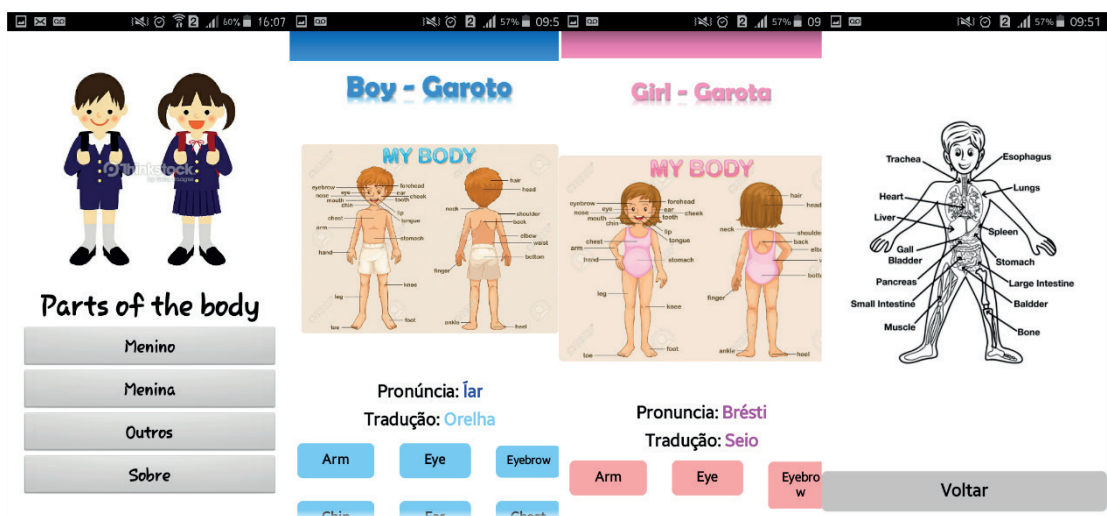


Figura 6 - Principais telas do aplicativo “*Parts of the body*”.

(Fonte: Própria)

Ao final de cada aula, era passado aos alunos exercícios de fixação, e como a escola não possuía dicionário de língua inglesa suficientes para cada aluno da turma, os mesmos trabalhavam em duplas e podiam utilizar seus materiais, além de utilizar seus dispositivos móveis para realizar pesquisa e consultar o aplicativo no qual foi desenvolvido para as aulas.

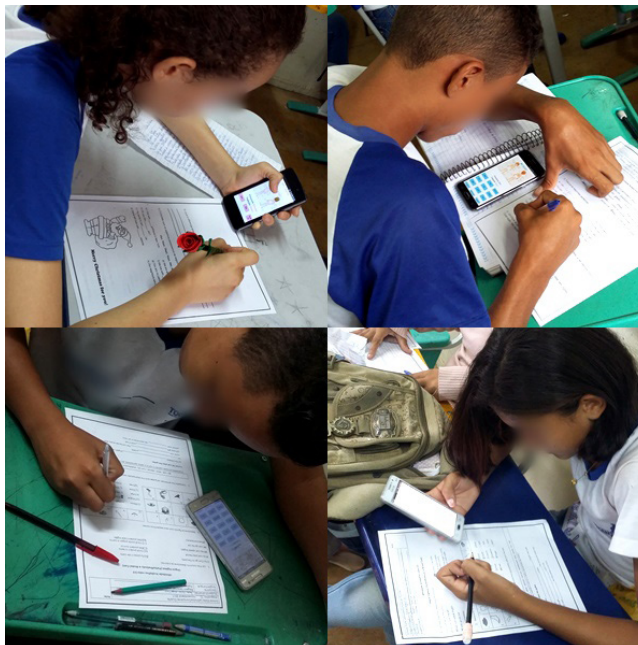


Figura 7 - Alunos utilizado o aplicativo “*Parts of the body*”.
(Fonte: Própria.)

A atividade avaliativa final consistiu em uma prova escrita individual com os conteúdos trabalhados durante as aulas concedidas pelo estagiário. Os alunos podiam utilizar seu material e os aplicativos de seu dispositivo móvel, contudo não era permitido o acesso à internet e nem o empréstimo de material uns para os outros.

Para realização de todas as atividades com celulares, tablets e outros aparelhos utilizados em sala de aula, buscava-se integrar ao máximo os alunos que não possuíam dispositivos ou não levavam para escola, buscava-se também sempre monitorar o uso dos dispositivos pelos alunos, além de utilizar estes recursos apenas como uma ferramenta auxiliadora no processo de ensino e aprendizado.

Pois como é colocado nos PCNs “A tecnologia deve servir para enriquecer o ambiente educacional, propiciando a construção de conhecimentos por meio de uma atuação ativa, crítica e criativa por parte de alunos e professores (BRASIL, 1998, p. 140).”

5 | CONCLUSÃO

O uso de dispositivos móveis como ferramenta auxiliadora no processo de ensino e aprendizado, apontou melhorias significativas, pois na medida em que os

mesmos se sentiam livres para utilizar seus próprios dispositivos, eles produziam suas atividades de uma maneira que condizia com a sua realidade nativa digital, em vista, que a tecnologia adentrou tanto o nosso cotidiano, que até mesmo as tarefas mais simples, são realizadas de maneira tecnológica.

A utilização de dispositivos móveis, por meio de uma abordagem BYOD, não traz só a atração dos alunos consigo, o uso pode proporcionar uma oportunidade única para levar melhorias na alfabetização digital e habilidades pedagógicas dos professores, e assim, incentivar a reflexão sobre o impacto da mídia digital na aprendizagem.

Portanto sugere-se a utilização de dispositivos móveis como uma possibilidade de complementar as aulas e incentivar seu uso como meio de construção do conhecimento não devendo ser uma obrigatoriedade imposta aos professores e a escola no processo educativo.

Por fim, conclui-se a partir da realização das atividades durante o estágio supervisionado que a utilização destes dispositivos móveis, por intermédio de uma abordagem baseada no BYOD de forma planejada, foi de fato uma abordagem inovadora e eficiente como método de ensino, pois além de evitar transtornos nas dependências da escola que não possuía um laboratório com computadores aptos para a utilização, a integração destes dispositivos possibilitou a conscientização dos alunos para um uso correto, saudável de seus dispositivos, tornando-os cidadãos capazes a viverem eticamente em uma sociedade tecnológica.

REFERÊNCIAS

ATTEWELL, Jill. **BYOD Bring Your Own Device A guide for school leaders**. Hofi Studio, CZ. October 2015. Disponível em: <http://fcl.eun.org/documents/10180/624810/BYOD+report_Oct2015_final.pdf> Acesso em: 29 dez. 2017.

ABBOTT, Jonatas. **Tecnologia Mobile: Não é vício, é necessidade**. 2015. Disponível em: <<https://www.dinamize.com.br/blog/nao-e-vicio-e-necessidade/>> Acesso em: 13 dez. 2017.

ALLAN, Luciana. **BYOD na próxima aula**. Disponível em: <<https://exame.abril.com.br/blog/crescer-em-rede/byod-na-proxima-aula/>> Acesso em: 29 dez. 2017.

BRASIL, Todos pela educação. **O que pensam os professores brasileiros sobre a tecnologia digital em sala de aula?** Disponível em: <<https://www.todospelaeducacao.org.br/reportagens-tpe/44166/o-que-pensam-os-professores-brasileiros-sobre-a-tecnologia-digital-em-sala-de-aula/>> Data de acesso: 29 dez. 2017.

BRASIL. Secretaria de Educação Fundamental. **Parâmetros curriculares nacionais: terceiro e quarto ciclos do ensino fundamental**. Brasília: MEC/SEF, 1998.

BRASIL. Secretaria de Educação Fundamental. **Parâmetros curriculares nacionais: terceiro e quarto ciclos do ensino fundamental: língua estrangeira**. Brasília: MEC/SEF, 1998.

BRASIL. Secretaria de Educação Fundamental. **Parâmetros curriculares nacionais: terceiro e quarto ciclos do ensino fundamental: língua portuguesa**. Brasília: MEC/SEF, 1998.

DAUHS, Gerson. **O uso do celular na sala de aula: uma reflexão e alternativa em prol do ensino de geografia na contemporaneidade**. OS DESAFIOS DA ESCOLA PÚBLICA PARANAENSE NA PERSPECTIVA DO PROFESSOR - PDE Produções Didático-Pedagógicas. 2013. Disponível em: <http://www.diaadiaeducacao.pr.gov.br/portals/cadernos_pde/pdebusca/producoes_pde/2013/2013_ufpr_geo_pdp_gerson_dauhs.pdf> Acesso em: 27 dez. 2017.

FAZENDA, Ivani Catarina A. et al. **A prática de ensino e o estágio supervisionado**. –Ed. Papirus, Campinas, SP. 1991

FEITOR, Carlos David Cerqueira. **Adoção de estratégias de BYOD no ensino superior de administração**. UFRN - Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Anais do SIMPOI. 2014.

GUARESCHI, Pedrinho A. **Mídia, Educação e Cidadania: Tudo o que você quer saber sobre a mídia**. Petrópolis. RJ:Vozes, 2005.

LDB nacional [recurso eletrônico]: **Lei de diretrizes e bases da educação nacional: Lei nº 9.394, de 20 de dezembro de 1996, que estabelece as diretrizes e bases da educação nacional**. – 11. ed. – Brasília: Câmara dos Deputados, Edições Câmara, 2015. – (Série legislação; n. 159).

MALDANER, Jair José. **Comunicação Científica**. Cuiabá: UFMT - Universidade Federal de Mato Grosso, 2013.

MENDONÇA, Angela. GUIRAUD, Fernando. **Considerações sobre o uso e o abuso de celulares, nas instituições escolares**. Disponível em: < <http://www.crianca.mppr.mp.br/modules/conteudo/conteudo.php?conteudo=1322>> Acesso: 20 dez. 2017.

MORAN, José Manuel. MASSETO, Marcos T. BEHRENS, Marilda Aparecida. **Novas Tecnologias e mediação pedagógica**. Ed. Papirus, Campinas, SP. 2000.

MASSETO, Marcos T. MORAN, José Manuel, BEHRENS, Marilda Aparecida. **Novas Tecnologias e mediação pedagógica**. Ed. Papirus. Campinas. SP. 2000.

MOUSQUER, T.; ROLIN, C. O. **A utilização de dispositivos móveis como ferramenta pedagógica colaborativa na educação infantil**. In: II Simpósio De Tecnologia Da Informação, 2011, Santo Ângelo. Anais. Santo Ângelo: URI, 2011. Disponível em: <<http://www.santoangelo.uri.br/stin/Stin/trabalhos/11.pdf>>. Acesso: 13 jan. 2018.

NETO, Alfero Mendes. **O uso do celular como recurso pedagógico**. 2017. Disponível em: < <http://info.geekie.com.br/uso-celular/>> Acesso em: 20 dez. 2017.

SILVA, Rosa Danielle de Santana. **Nativos e imigrantes digitais no contexto educacional**. 2014. Universidade Estadual da Paraíba, João Pessoa, 2014. Disponível: < <http://dspace.bc.uepb.edu.br/jspui/handle/123456789/9711>>. Acesso em: 15 mai. 2018.

VENTAVOLI, Fabíola Magda Andrade. **A informática como ferramenta e proposta educativa aos indivíduos portadores de Deficiência Visual**. Fundação Miguel de Cervantes. Mococa. 2012. Disponível: <http://www.dominiopublico.gov.br/download/texto/ea001023.pdf>. Acesso em: 13 mai. 2018.

COMPUTATIONAL METHOD H^∞ APPLIED TO DEXTEROUS HAND MASTER - DHM

Rildenir Silva

ril.ifmatematico@gmail.com

Ivanildo Abreu

ivanildoabreu@yahoo.com.br

Cristovam Filho

cristovamfilho17013@gmail.com

Universidade Estadual do Maranhão, São Luís,
MA, Brazil

ABSTRACT: The most commonly used controller design techniques, such as LQR, PID and LQG, require only a simple model of the plant to be controlled. In particular, these control system design methods did not take into account, explicitly and quantitatively, possible perturbations, uncertainties, modeling errors in the system transfer function, noise measurements, among other uncertainties during the dynamic process of experiments. This work uses the computational method for the robust control of the mechanical system of the DHM (Dexterous Hand Master) through the mathematical modeling of the DHM plant, in order to determine a suitable robust controller of this plant able to stabilize the system, minimizing the effects of disturbances that are inherent in the system. The H^∞ controller for this system is designed considering some modeling of the uncertainties that characterize the disturbances inherent in the DHM plant. The simulations are

performed in MATLAB software and satisfactory results are presented.

KEYWORDS: Computational Methods, H^∞ , Robust, DHM Control

1 | INTRODUCTION

Controller design techniques, such as LQR, PID, and LQG, require only a simple model of the plant to be controlled, and it is generally important for the designer to have the following query: *the designed controller is robust against external uncertainties and perturbations?* These more traditional methods of control system design were created without explicitly and quantitatively taking into account these types of problems that affect the behavior of the system during the control process. In the literature for designing a PID controller with reasonably good performance, an accurate model of the plant to be controlled is not required. The PID controllers were considered to have some robustness in the sense of tolerating the uncertainty of the model. However, it should be noted that, in the design of the PID controllers, no quantitative information on the mismatch of the model is used. However, PID controllers may sometimes not guarantee system robustness.

The optimum control projected on Wiener's eminent filtering work in 1940 reached its maturity in 1960 with what we call the Linear Quadratic Gaussian or LQG control. Aerospace engineers were particularly successful in applying the LQG controller, but when other control engineers tried to use this same methodology in everyday industrial problems, a different problem arose. The accuracy of the plant models were often not available and the white noise hypothesis was not always relevant or significant in practice for control engineers. As a result, LQG projects sometimes did not guarantee robustness enough to be used in practice.

The H^∞ project played an important role in the study and analysis in control theory since its original formulation in an input-output configuration with (Zames, 1981). In this period, with the influential work of Zames, motivated by the shortcomings of the LQG control, there was a significant shift towards optimization for robust control. solutions in state-space form were strictly derived for the linear time-invariant case that required the resolution of several associated Riccati equations (Doyle et al., 1989). State-space formulas are derived for all drivers that solve a standard problem. The problem is reduced to a number $\gamma > 0$, find all controllers so that the norm of the closed-loop transfer function is (strictly) less than γ . A controller exists if and only if the stabilizing solutions unique to the two Riccati algebraic equations are positive and the spectral radius of its product is less than γ^2 .

This formulation was based entirely on the frequency domain (Zames, 1981), suggesting that using the H^∞ standard as a measure of performance would better satisfy the demands on applications compared to the LQG control. The author claims that the few robustness properties of the LQG could be attributed to the integral criterion in terms of H^2 standard, criticizing the representation of uncertain disturbances by processes of white noise, often unrealistic.

2 | METHODOLOGY H^∞

Obtaining an optimal control using H^∞ is based on finding a controller that stabilizes a system, minimizing the effects of disturbances in the system. This standard is now used to numerically evaluate the sensitivity, robustness, and performance of the closed loop feedback system controller. The H^∞ methodology used in control theory has as main objective to synthesize controllers in order to reach stabilization with guaranteed performance. To use the H^∞ methods, a control project expresses the control problem as a mathematical optimization problem, and then finds the controller that resolves that optimization.

The techniques of H^∞ control have the advantage of classical control techniques, the ease of applications that involve problems of multivariate systems with cross couplings between the channels (Dorf and Bishop, 2011). The robust control approach using the H^∞ controller design is described in the simplest possible

terms in order to provide a complete overview of the application area. This project includes updated research and offers theoretical and practical applications including flexible structures, robotics, automotive and aircraft control. (Lin, 2007).

The disadvantages of H^∞ include the level of understanding of the mathematics involved needed to successfully implement them and the need for a reasonably good model of the system to be controlled. It is important to note that the resulting controller is only optimized over the prescribed cost function and does not necessarily represent the best controller in terms of the usual performance measures used to evaluate controllers, such as spare time, spent power, etc.

2.1 Mathematical Model of H^∞

The term H^∞ comes from the name of the mathematical space on which optimization occurs. H^∞ is the Hardy space of functions of matrices that are analytic and delimited in the half of the open right part of the complex plane defined by $\text{Re}(S) > 0$. In complex analysis, Hardy (or Hardy classes) spaces H^∞ are certain spaces of holomorphic functions in the disk drive or in the middle of the upper plane (Cruz, 1996).

The H^∞ rule is the maximum singular value of the function on that space. This can be interpreted as a maximum gain in any direction and at any frequency for the SISO systems, effectively characterizing the maximum magnitude of the frequency response. The H^∞ techniques can be used to minimize the impact of a closed loop perturbation: depending on the formulation of the problem, the impact will be measured in terms of stabilization or performance. However, optimizing robust performance and robust stabilization at the same time is not a very easy task. (Doyle and Stein, 1979).

2.2 Standards for signs and systems

According to (Dorf and Bishop, 2011), linear, time invariant, causal and finite-dimensional systems are considered. In the time domain, an input-output model for this system has the form of a convolution function given by:

$$y(t) = \int_{-\infty}^{\infty} g(t - \tau)u(\tau)d\tau \quad (1)$$

This system has a state space model given by:

$$x(t) = Ax(t) + Bu(t) \quad e \quad y(t) = Cx(t) + Du(t) \quad (2)$$

where A, B, C, D are real matrices of appropriate size.

Let $G(s)$ be the transfer matrix of the system given by:

$$G(s) = D + C (sI - A)^{-1}B \quad (3)$$

Another well known notation is the dot matrix notation of the compressed system given by:

$$G(s) = \begin{bmatrix} A & B \\ C & D \end{bmatrix} \quad (4)$$

where $G(s)$ is a block matrix.

2.3 Standard for systems

The standard HP with $1 \leq p \leq \infty$ for multivariate systems is given by a stable transfer function G :

$$\|G\|_p = \left(\int_{-\infty}^{\infty} |G(j\omega)|^p d\omega \right)^{\frac{1}{p}} \quad (5)$$

A norma H^∞ é dada por:

$$\|G\|_\infty = \sup_{\omega} \sigma_{\max} |G(j\omega)| \quad (6)$$

where σ_{\max} is the maximum singular value.

Two well-known performance measures in optimal control theory are the H_2 e H^∞ rules defined in the frequency domain by a stable transfer matrix $G(s)$;

$$\|G\|_2 = \left(\frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \text{trace}[G(j\omega) * G(j\omega)] d\omega \right)^{\frac{1}{2}} \quad (7)$$

2.4 Hamiltonian matrix notation

The solution to the control problem contains algebraic Riccati equations in which the following Hamiltonian matrix notation is introduced to simplify the representation of the EAR solution. Consider the following Riccati equation:

$$A^T P + PA + Q - PBR^{-1}B^T P = 0 \quad (8)$$

The solution that stabilizes this equation is given by the matrix P of the Riccati equation as a function of the matrix H , $P = P(H)$, where H is represented by:

$$H = \begin{bmatrix} A & BR^{-1}B^T \\ -Q & -A^T \end{bmatrix} \quad (9)$$

being $(A - BR^{-1}B^TP)$ stable.

2.5 Implementation Methodology H^∞

First, the process is represented according to the following standard configuration:

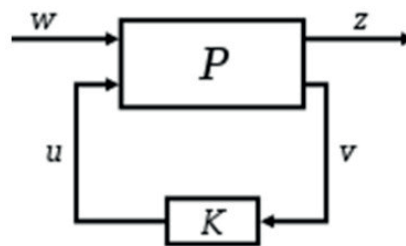


Figure 1- Standard feedback control

In matrix form it is:

$$\begin{bmatrix} z \\ v \end{bmatrix} = P(s) \begin{bmatrix} w \\ u \end{bmatrix} \quad (10)$$

$$= \begin{bmatrix} P_{11}(s) & P_{12}(s) \\ P_{21}(s) & P_{22}(s) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} w \\ u \end{bmatrix} \quad (11)$$

Where, $u = k(s)v$.

The realization in state space of the generalized plant P is given by:

$$P = \left[\begin{array}{c|cc} A & B_1 & B_2 \\ \hline C_1 & D_{11} & D_{12} \\ C_2 & D_{21} & D_{22} \end{array} \right]$$

Or

$$\begin{cases} \dot{x} = Ax + B_{11}w + B_2u \\ z = C_1x + D_{11}w + D_{12}u \\ y = C_2x + D_{21}w + D_{22}u \end{cases} \quad (12)$$

The diagram of Figure 1 represents a general description of the robust control

system structure in which $P(s)$ is the generalized two-input plant model, the exogenous input $w(t)$, which includes reference signal and disturbances, and the manipulated variables $u(t)$. There are two outputs, the error signals $z(t)$ that we want to minimize, and the measured variables $v(t)$, which we use to control the system, where is the controller model. $v(t)$ is used in K to calculate the manipulated variable $u(t)$. Note that all these variables are usually vectors whereas P and K are arrays.

Direct manipulations provide the following closed-loop transfer function:

$$T_{zw}(s) = P_{11}(s) + P_{12}(s)[I - K(s)P_{22}(s)]^{-1}K(s)P_{21}(s) \quad (13)$$

The expression (13) is also known as Linear Fractional Transformation (LFT) of the inter-connected system.

In short, the purpose of the robust control is to find a controller that stabilizes $\mathbf{u}(s) = \mathbf{K}(s)\mathbf{v}(s)$ so that to minimize the norm:

$$\|T_{z \rightarrow w}(P, K)\|_{\infty}$$

in which the norm is subject to the K controller that stabilizes P internally.

According to (Chen et al., 2007), the small gain theorem tells us that: since $M(s)$ is stable and $\gamma > 0$. The interconnected system shown in figure 2 is well positioned and internally stable for every stable $\Delta(s)$ if the condition of the small gain,

$$\|(M(s))\|_{\infty} \|\Delta(s)\|_{\infty} < 1 \quad (14)$$

is satisfied.

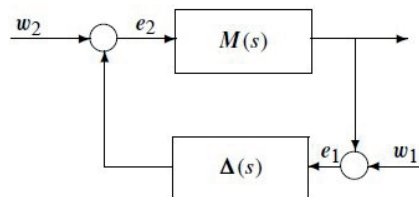


Figure 2- Scheme for the small gain theorem.

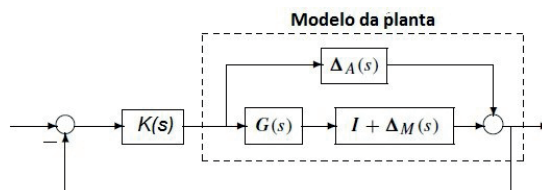


Figure 3- Feedback control with uncertainty.

2.6 Unstructured uncertainties

According (Skogestad and Postlethwaite, 2007), unstructured uncertainties can be classified into additive and multiplicative uncertainties. The structure of the feedback system with uncertainties is shown in Figure 3;

In general, the uncertainty model can be represented as follows:

$$G_p(s) = \Delta A(s) + G(s)[I + \Delta M(s)] \quad (15)$$

In which: if $\Delta_A(s) \equiv 0$, then $G_p(s)$ is a multiplicative uncertainty model; case $\Delta_M(s) \equiv 0$ the model $G_p(s)$ is characterized as an additive uncertainty, with the result that $G_p(s) = G(s) + \Delta_A(s)$ (Doyle and Stein, 1979).

The diagram shown in figure 4, shows the weighted control structure in which W_1 , W_2 and W_3 are the weighted sensitivity functions.

It is assumed that $G(s)$, W_1 and W_3 are all themselves, that is, they are bounded when s , where $z(t) = [z_1, z_2, z_3]^T$ are output vectors not directly used to construct the control signal vector w_2 .

2.7 Optimum controller design H^∞

In the optimal controller design H^∞ the optimal criterion is defined as follows:

$$\max_{\gamma} \|T_{zw}\| < \frac{1}{\gamma} \quad (16)$$

Or

$$\max_{\gamma} \begin{bmatrix} W_1 S \\ W_2 K S \\ W_3 T \end{bmatrix} \leq \frac{1}{\gamma} \quad (17)$$

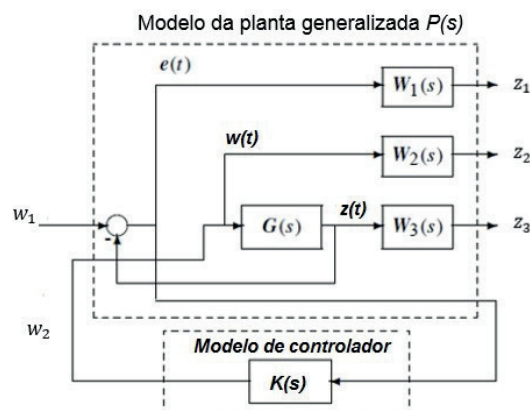


Figure 4- General block diagram of the weighted sensitivity functions

The three above weights can be individually weighted by y , through interactions with y variation, thus obtaining the optimal y^* .

3 | RESULTS

The DHM transfer function, was determined by a 3rd order differential equation and placed in the transfer function form and is given by:

$$G(s) = \frac{1}{s(s+5)(s+10)} \quad (18)$$

After simulations performed with MATLAB, we obtained the weighting functions that represent the uncertainties of the system with variation of the parameter ρ :

$$W_1(s) = \frac{100(0.005s+1)^2}{\rho(0.2s+1)^2} \quad (19)$$

$$W_3(s) = \frac{s^2}{40000} \quad (20)$$

Figures 5 and 6 represent the Bode diagram of the weighting functions $W_1(s)$ and $W_3(s)$, respectively. From the *hinf* (.) function of MATLAB, one can design the H^∞ controller directly and the generalized two-port plant can be stabilized. The generalized plant controller $G_c(s)$ is obtained in the following form:

$$G_c(s) = \frac{3.4391(s+10)(s+5)(s+42.84)}{(s+5)^2(s^2+308.5s+4.388)} \quad (21)$$

Figures 7 and 8 show the closed loop system response to different values ρ in the weighting function $W_1(s)$. It is concluded from the graphs that the smaller the value of the parameter ρ the greater the response to the step of the system with reduced overshoot, remaining approximately the same form in the curves of the dynamic response.

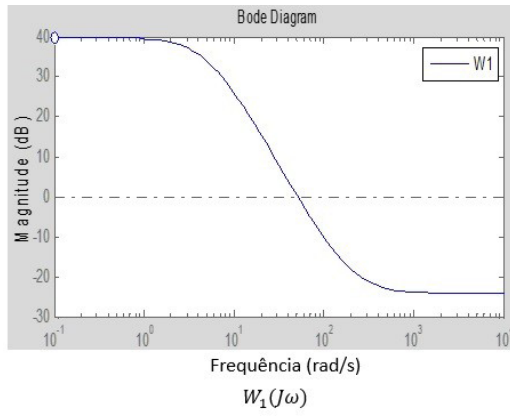


Figure 5- Weighting function W_1

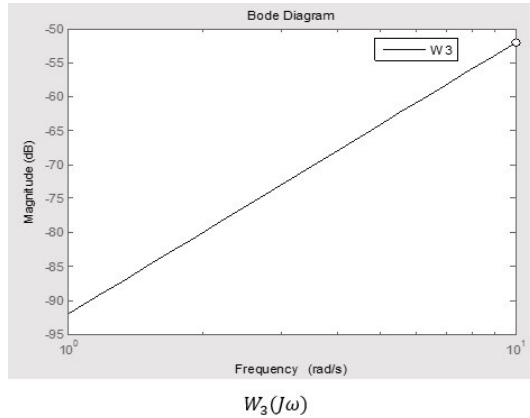


Figure 6- Weighting function W_3

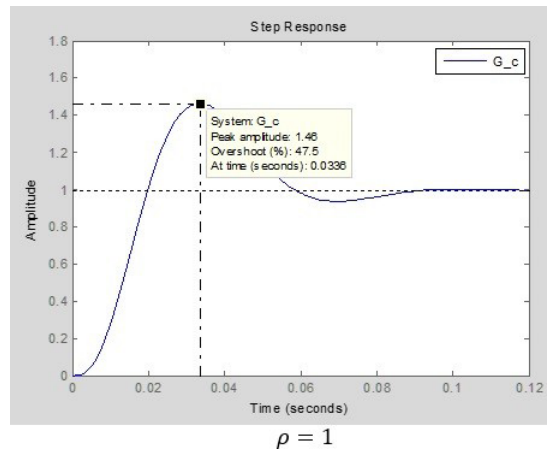


Figure 7- Response to step to variation ρ

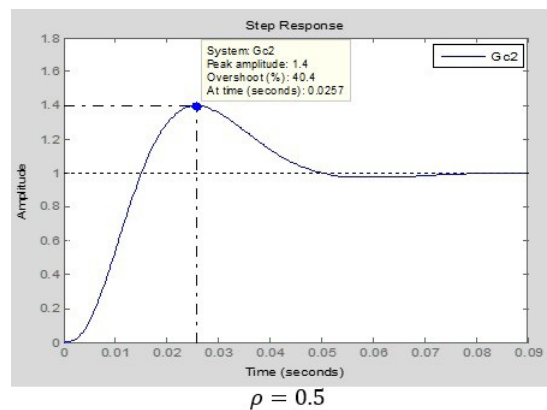


Figure 8- Response to step to ρ .

To ensure the existence of a robust H^∞ controller for DHM, we use perturbation parameters $\delta \epsilon (10, 10)$ in the plant model. It can be seen that although the plant model is intensely disturbed, for example, from unstable to stable and with great change in the positions of the poles, the responses to the step are quite close, thus guaranteeing the robustness of the DHM system. When $\delta < 0$, the model of the open-loop plant is unstable. The response to the step for the same H controller can be obtained.

The optimal H^∞ controller is obtained from the interaction, as shown in figure 9, obtaining $\gamma^* = 1.2891$ and the optimum controller designed is:

$$G_{H^\infty}(s) = \frac{4.5891(s + 55.03)(s^2 + 10s + 50)}{(s + 1.496)^2(s + 262.5)(s + 5)^2} \quad (22)$$

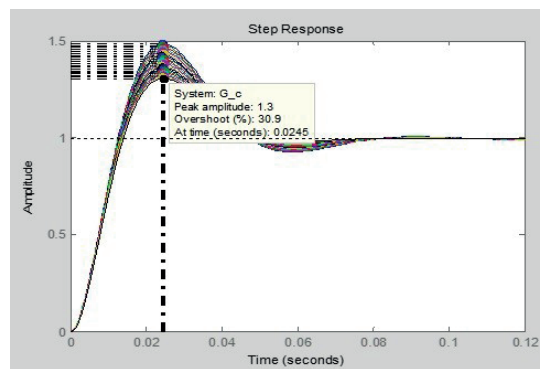


Figure 9- Step response to the controller H^∞ ótimo.

4 | CONCLUSION

It can be verified that the results for the robust controller designed for the DHM obtained satisfactory results since they meet the criteria of robustness and satisfy the theorem of the small gain. The decoupling problem of the multivariable control is solved successfully and the performance of the answers is well accepted, respecting, therefore, the robust control requirements, thus allowing a greater applicability of this computational method in other real dynamic systems.

ACKNOWLEDGEMENTS

Thank you for the support of the mathematics department DEMAT and the Department of Computer Engineering of UEMA for the encouragement in the experiments carried out.

REFERENCES

Chen, Y., Atherton, D. P., et al. (2007). *Linear feedback control: analysis and design with MATLAB*, volume 14. Siam.

Cruz, J. d. (1996). Controle robusto multivariável. *Universidade de São Paulo, São Paulo, Brasil.*

Dorf, R. C. and Bishop, R. H. (2011). *Modern control systems*. Pearson.

Doyle, J. and Stein, G. (1979). Robustness with observers. *IEEE Transactions on Automatic Control*, 24(4):607–611.

Lin, F. (2007). *Robust control design: an optimal control approach*, volume 18. John Wiley & Sons.

Skogestad, S. and Postlethwaite, I. (2007). *Multivariable feedback control: analysis and design*, volume 2. Wiley New York.

ÓXIDO DE CÁLCIO (CAO) OBTIDO POR PRECIPITAÇÃO PARA PRODUÇÃO DE BIODIESEL A PARTIR DE ÓLEO DE SOJA COMERCIAL

Roberto Ananias Ribeiro

Instituto Federal do Norte de Minas Gerais,
Campus Salinas
Salinas- Minas Gerais

Fernanda Barbosa Damaceno

Instituto Federal do Norte de Minas Gerais,
Campus Salinas
Salinas- Minas Gerais

RESUMO: O biodiesel é um combustível renovável obtido da reação de transesterificação de óleos vegetais e gordura animal. Essa reação pode ocorrer usando-se catalisadores heterogêneos como os pós cerâmicos que têm as vantagens de produzirem biodiesel e glicerina mais puros e de serem reutilizados. Assim, os objetivos desse trabalho foram obter o pó cerâmico de óxido de cálcio e verificar sua atividade catalítica na obtenção de biodiesel e capacidade de reuso. O pó cerâmico foi sintetizado por precipitação alcalina e calcinado a 750°C por 4 h. A caracterização foi realizada por difração de raios x. A mistura contendo óleo de soja comercial, metanol e catalisador foi agitada a 65°C, por 4 h, para a obtenção do biodiesel que, após purificado, foi caracterizado por cromatografia gasosa e medidas de viscosidade. O resultado de difração de raios x revelou a obtenção do CaO cristalino e com pureza de fase. A amostra de biodiesel mais

pura em ésteres alquílicos (79,7 %m/m) foi obtida no primeiro uso do catalisador e o maior rendimento da reação (60,1 %m/m) foi alcançado no primeiro reuso. Valores próximos de 5 mm/s² para as viscosidades das amostras de biodiesel dos primeiros uso e reuso foram encontrados. As condições da reação (quantidade de catalisador, temperatura e tempo de reação) e a lixiviação do catalisador podem ter contribuído para valores relativamente baixos de purezas e rendimentos de reação. O óxido de cálcio apresentou atividade catalítica na reação para produção de biodiesel e apenas o seu primeiro reuso conduziu aos melhores resultados.

PALAVRAS-CHAVE: Biodiesel, Catálise heterogênea, Pó cerâmico, Ésteres alquílicos, Síntese.

CALCIUM OXIDE (CAO) OBTAINED THROUGH PRECIPITATION FOR BIODIESEL PRODUCTION FROM COMMERCIAL SOYBEAN OIL

ABSTRACT: Biodiesel is a renewable fuel obtained through transesterification reaction of vegetable oil and animal fat. This reaction can occur using heterogenous catalysts as ceramic powders which have advantages such as production of purer biodiesel and glycerin and reuse. In this way the aims of this work were

to obtain calcium oxide ceramic powder and to verify its catalytic activity for biodiesel production and ability of reuse. Ceramic powder was synthesized by alkaline precipitation and calcinated in 750°C for 4 h. Characterization was performed by x-rays diffraction. Commercial soybean oil, methanol and catalyst were mixtured and submitted to stirring at 65°C for 4 h in order to obtain the biodiesel which, after purified, was characterized by gas chromatography and viscosity measurements. Result of x-rays diffraction revealed that pure and crystalline CaO was obtained. Biodiesel sample with highest yield of alkyl esters (79.7 %w/w) was achieved in the first use of catalyst and highest yield of reaction (60.1 %w/w) was reached in the first reuse. Values approximately 5 mm/s² for viscosities of biodiesel samples in the first both use and reuse were found. Conditions of reaction (amount of catalyst, temperature and reaction time) and the catalyst leaching can have contributed to relatively low values of purities and reacton yields. Calcium oxide presented catalytic activity in the reaction for biodiesel production and only the first reuse leaded to the best results.

KEYWORDS: Biodiesel, Heterogeneous catalyst, Ceramic powder, Alkyl esters, Synthesis.

INTRODUÇÃO

O biodiesel é um combustível renovável obtido da reação de transesterificação de óleos vegetais e gordura animal. Ele substitui total ou parcialmente o óleo diesel de petróleo em motores ciclodiesel automotivos (de caminhões, tratores, camionetas etc) ou estacionários (geradores de eletricidade e calor, por exemplo).

O processo para a obtenção de biodiesel mais comum é aquele baseado na reação de transesterificação. A reação pode ser executada com catalisadores homogêneos como ácidos, básicos e enzimáticos. O processo industrial mais utilizado para produzir o biodiesel faz uso de catalisadores homogêneos alcalinos como os hidróxidos de sódio e de potássio. Podem ser usados também, catalisadores heterogêneos como pós cerâmicos para a síntese de biodiesel.

Muitos pesquisadores vêm trabalhando no desenvolvimento de catalisadores heterogêneos para a reação de transesterificação. Esses materiais têm a vantagem de conduzir à obtenção de um biodiesel e de uma glicerina mais puros, diminuindo o consumo de água e ainda têm a vantagem de poderem ser reutilizados na reação. Entretanto, apresentam a possibilidade de perda de espécies catalíticas ativas por lixiviação.

A síntese por precipitação e a calcinação em determinadas temperaturas poderão levar à obtenção do óxido de cálcio com propriedades atrativas para a obtenção de biodiesel com alto rendimento e pureza. Sendo assim, o objetivo desse trabalho foi sintetizar o pó cerâmico de óxido de cálcio por precipitação e verificar sua atividade catalítica e capacidade de reuso na produção do biodiesel a partir de óleo de soja comercial e metanol.

1 | A SÍNTESE DO BIODIESEL

O biodiesel é um combustível renovável obtido da reação de transesterificação de óleos vegetais e gordura animal (KNOTHE et al, 2004). O biodiesel substitui total ou parcialmente o óleo diesel de petróleo em motores ciclodiesel automotivos (de caminhões, tratores, camionetas etc) ou estacionários (geradores de eletricidade e calor, por exemplo). Ele apresenta vantagens como produção a partir de muitas matérias-primas (óleo vegetal, gordura animal, óleo residual de fritura e sebo bovino), biodegradabilidade, não tóxico, livre de enxofre e aromáticos, emissão de menor quantidade de gases do efeito estufa e alta lubricidade (GEBREMARIAM, MARCHETTI, 2018). Apesar de muitas vantagens em relação ao meio ambiente, o biodiesel apresenta a desvantagem do seu alto custo de produção ainda. Muitos pesquisadores vêm investigando formas de tornar sua produção economicamente mais atrativa que incluem tecnologias para aumentar o rendimento, redução no custo de investimento de capital e redução no custo de matéria-prima.

O processo mais comum para a obtenção de biodiesel é aquele baseado na reação de transesterificação com o uso de catalisadores. A reação pode ser executada com catalisadores ácidos, básicos e enzimáticos (DEMIRBAS, 2008). O processo mais utilizado para produzir industrialmente o biodiesel é a aquele que consiste na reação de transesterificação catalisada por base (KNOTHE et al, 2004). Os triglicerídeos presentes nos óleos e gorduras reagem com um álcool (metanol ou etanol) em presença de um catalisador homogêneo, hidróxido de sódio ou hidróxido de potássio. Os produtos da reação são alquil éster (biodiesel) e glicerina. Processos de purificação posteriores como separação, neutralização, remoção de metanol ou etanol, lavagem com água e secagem são usados para a obtenção do combustível purificado. A equação química simplificada da reação de transesterificação é mostrada na Figura 1 (LÔBO et al., 2009).

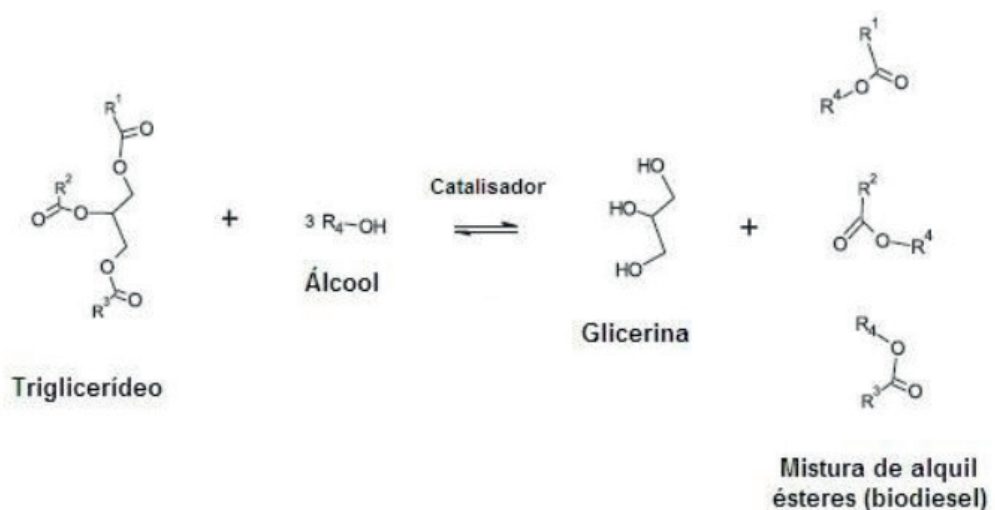


Figura 1. Reação de transesterificação para produção de biodiesel.

R1, R2 e R3 referem-se à cadeia carbônica de um ácido graxo e R4, à cadeia carbônica de um

Nesse processo, a glicerina e o alquil éster obtidos são lavados com água quente para retirar o catalisador alcalino e com isso, muita água deve ser consumida (SHARMA et al, 2008). Assim, muito solvente e energia são necessários no processo além do resíduo da lavagem ser corrosivo e danoso ao meio ambiente. O uso de bases na síntese de biodiesel contamina a glicerina e o próprio biodiesel com resíduos alcalinos. A glicerina contaminada dessa forma torna-se inviável para aplicação em cosméticos, por exemplo.

2 | CATALISADORES HETEROGÊNEOS PARA A PRODUÇÃO DE BIODIESEL

A catálise heterogênea também é um dos processos usados para a produção de biodiesel (CHOUHAN, SARMA, 2011). Um catalisador heterogêneo de pó cerâmico deve apresentar determinadas propriedades para uma atividade catalítica adequada para sua aplicação na reação de transesterificação. Tais propriedades compreendem a área superficial específica, a porosidade e a pureza de fase cristalina (KINGERY et al, 1976). Além disso, a espécie catalítica no pó cerâmico não pode sofrer processo de lixiviação durante as etapas de obtenção do biodiesel. Isso garantirá a utilização do material em processo contínuo na indústria. Os catalisadores heterogêneos têm a vantagem de produzirem um biodiesel e uma glicerina mais puros, não necessitarem do uso de matéria-prima de alta pureza, serem separados facilmente do meio reacional, demandarem uma menor quantidade de água para purificação do biodiesel e ainda, poderem ser reutilizados na reação (SHARMA et al, 2008).

Catalisadores em suporte de alumina foram estudados nas reações de transesterificação (XIE et al, 2006). O método de impregnação em solução aquosa foi utilizado para dopar a alumina, de área superficial específica igual a 126 m²/g, com KNO₃. Um rendimento de ésteres metílicos de 87% foi obtido para a alumina contendo 35% em massa do nitrato, num tempo de reação de 7 h. A alumina, de área superficial 255 m²/g, impregnada em solução aquosa de K₂CO₃ mostrou um rendimento de quase 100% de ésteres metílicos a partir do óleo de girassol, durante 1 h de reação (ALONSO et al, 2007). Entretanto, a reutilização do catalisador mostrou rendimentos posteriores muito baixos (menores que 30%) devido à perda de potássio no metanol. A dopagem de alumina com terras raras forneceu um resultado razoável na catálise de reação de transesterificação usando óleo de soja (LI et al, 2007). Um rendimento de 63,2% foi obtido a 70°C, em 8 h de reação.

Outro suporte cerâmico para catálise em reação de transesterificação também foi testado (JITPUTTI et al, 2006). A zircônia (ZrO₂) e o óxido de estanho (SnO₂) quando tratados com solução de ácido sulfúrico 0,5 mol/L formam catalisadores ácidos que mostraram alta atividade na formação de ésteres metílicos a partir de óleo de dendê e óleo de côco. Os rendimentos foram superiores a 90,3% e 86,3%

para os óleos de dendê e de côco, respectivamente. As reações foram conduzidas a 200°C durante 1 h.

A utilização de sílica mesoporosa, de área superficial 35 m²/g, modificada com ácido organossulfônico leva a uma reação de transesterificação metílica com rendimento de 85%, partindo-se do ácido palmítico (LIN et al, 2006). A temperatura do meio reacional foi 85°C, por um tempo de 3 h. A transesterificação do óleo de dendê com metanol, na presença do catalisador heterogêneo Nb₂O₅.nH₂O, de área superficial igual a 170 m²/g, produz ésteres metílicos com altos rendimentos a 130°C e tempo de 1 h (TE LHADO et al, 2007). Conversão completa ocorre quando óleo de soja e metanol reagem na presença de silicato de cálcio mesoporoso, de área superficial igual a 262 m²/g, a 80°C e 24 h (LIN et al, 2008). Esse rendimento alto foi obtido para o silicato com o maior conteúdo de óxido de cálcio. O estudo do reuso do catalisador revelou que este se mantém estável, sem perda significativa da atividade, mesmo após 20 vezes sendo usado na reação de transesterificação. Tal característica é muito importante para um catalisador, pois o torna economicamente mais viável no processo industrial.

Pós cerâmicos comerciais foram testados na produção de biodiesel a partir de óleo de pinhão-manso (ZANETTE et al, 2011). Os pós cerâmicos usados nesse estudo foram Amberlyst 15, montmorilonita KSF, argila K10, alumina, zeólita, hidrotalcita e pentóxido de nióbio. A reação foi realizada a 60°C e 120°C, com 5% de catalisador cerâmico e razão molar óleo:metanol igual a 1:9. Os melhores rendimentos (aproximadamente 70% m/m) na produção de ésteres metílicos foram com o uso da montmorilonita KSF, durante 18 h, e com a resina Amberlyst 15, durante 6 h. Nos dois casos, a temperatura de reação foi de 120°C. Após 5 ciclos de reação, o rendimento foi de 25% para a resina Amberlyst 15 e de 40% para a montmorilonita KSF.

2.1 Catalisadores heterogêneos à base de óxido de cálcio

Muitos trabalhos sobre a utilização do óxido de cálcio como catalisador na reação de transesterificação vêm sendo publicados (MARINKOVIC et al., 2016). Muitas informações sobre as propriedades do óxido puro ou dopado com sais ou misturado com outros óxidos e seus comportamentos durante a reação (sítios ativos, cinética etc) já são conhecidas.

Dentre os óxidos dos metais alcalinos terrosos, o óxido de magnésio não apresenta atividade catalítica significativa na reação de transesterificação. Em relação aos óxidos dos metais estrôncio (Sr) e bário (Ba), o óxido de cálcio tem a menor atividade catalítica. Entretanto, o íon bário sofre facilmente lixiviação em meio reacional e o óxido de estrôncio é muito solúvel, não sendo considerado um catalisador heterogêneo. Apesar da menor atividade catalítica, o óxido de cálcio apresenta vantagens como baixo preço, baixa solubilidade em metanol, pouco tóxico,

disponibilidade em fontes naturais (casca de ovo), facilmente preparado, requer condições reacionais brandas e apresenta rendimento alto em ésteres alquílicos.

A transesterificação de óleo de soja quando catalisada por óxido de cálcio (CaO) durante 1 h de reação conduz a um rendimento de 93% de ésteres metílicos de ácido graxo (KOUZU et al, 2008) enquanto que a catálise com hidróxido de sódio tem rendimento próximo a 100%. O rendimento da reação é maior (99%) ao se usar o óleo de cozinha residual, porém o combustível obtido contém grande quantidade de cálcio devido à acidez presente no óleo. O óxido de cálcio foi preparado através da decomposição térmica do carbonato de cálcio apresentando uma área superficial específica de 13 m²/g. Liu et al (2008) obtiveram um rendimento acima de 95% de ésteres metílicos na catálise com o CaO. Nesse trabalho, a reação foi efetuada a 65°C durante 1,5 h e na presença de 2,03% de água no metanol.

A catálise heterogênea para produção de biodiesel a partir do óleo de pinhão-manso também foi utilizada por Taufiq-Yap et al (2011). Foram sintetizados via coprecipitação, os óxidos CaMgO e CaZnO. As condições reacionais foram: razão molar metanol:óleo de 15:1, 4% de catalisador, 65°C e 6 h de reação. Rendimentos de 83% para CaMgO e 81% para CaZnO foram obtidos. Após 6 ciclos de reação, a atividade catalítica desses pós cerâmicos foi levemente diminuída.

Carbonato de potássio comercial foi usado para recobrir a superfície de óxido de cálcio também comercial (DEGIRMENBASI et al., 2015). A solução aquosa do sal foi usada para fazer a impregnação na superfície das partículas de óxido de cálcio. Após a secagem em estufa, a calcinação foi realizada a 773 K por 3 h. A presença dos materiais de partida, além de K₂O e Ca(OH)₂ na superfície do óxido foi verificada nos resultados de difração de raios x. A área superficial foi diminuída após a impregnação com o carbonato de potássio, ocorrendo a aglomeração das partículas. A reação de transesterificação foi conduzida usando-se o óleo de canola e o metanol, na razão molar metanol:óleo igual a 9:1, a 338 K e tempo de reação de 8 h. O rendimento de alquil ésteres foi de 97,67%.

Sendo assim, são evidentes o potencial desse pó cerâmico para a produção de biodiesel e a importância de se desenvolver pesquisas que contribuam para o conhecimento ainda mais amplo do comportamento desse material e para sua consolidação como catalisador na reação de transesterificação.

3 | PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1 Preparação e caracterização do pó cerâmico de óxido de cálcio

A metodologia utilizada para preparar o óxido de cálcio por precipitação é descrita por Ribeiro (2000). Uma solução aquosa de hidróxido de sódio foi adicionada, sob agitação e a 80°C, à solução aquosa de nitrato de cálcio. O precipitado obtido foi filtrado com papel de filtro, lavado com água destilada e álcool e seco em estufa

a 80°C. A calcinação foi realizada em forno mufla, à temperatura de 750°C, durante 4 h. O material foi então moído em gral de porcelana e armazenado em saco plástico.

A caracterização foi feita por difração de raios x para determinação da fase cristalina presente, usando radiação CuK α ($\lambda = 0,5418$ Angstrom), 2θ de 5 a 80°, precisão de 0,05°.

3.2 Síntese e caracterização do biodiesel

O biodiesel foi sintetizado usando-se óleo de soja comercial e metanol, na proporção molar óleo:álcool igual a 1:6, e o catalisador de óxido de cálcio na quantidade de 1,0 % m/m em relação ao óleo. O reator foi montado usando-se um balão de vidro de três saídas em que foi acoplado um termômetro, um condensador e uma haste de um agitador mecânico (LEMES, RIBEIRO, 2014). A mistura reacional foi mantida sob agitação durante 4 h, à temperatura de 65°C. Após o resfriamento, a mistura foi centrifugada e a parte líquida colocada num balão de decantação. Com a separação das fases, a fase inferior contendo a glicerina foi retirada, medida e armazenada em frasco de vidro. A fase superior contendo o biodiesel foi lavada com água destilada e seca em estufa a 80°C para retirar resíduos de água de lavagem. Ao material obtido foi adicionado sulfato de magnésio anidro e, em seguida, filtrado e armazenado.

Foram realizadas três sínteses. Após a centrifugação, o pó cerâmico foi removido do sistema e usado para uma nova síntese. A primeira síntese foi denominada 1º Uso, a segunda síntese com o catalisador da síntese anterior de 1º Reuso e a síntese subsequente de 2º Reuso.

A caracterização foi realizada determinando-se o teor de ésteres alquílicos por cromatografia gasosa, usando-se a norma EN 1410. O rendimento da reação (R) foi calculado, usando-se a Eq. 1 (YEE et al., 2011):

$$R = \frac{\Sigma \text{ massa dos ésteres alquílicos (g)}}{\Sigma \text{ massa do óleo usado (g)}} \times 100\% \quad \text{Eq. 1}$$

As medidas de viscosidade cinemática foram realizadas a 40°C em um viscosímetro do tipo Cannon-Fenske, da marca Quimis.

4 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 2 apresenta o resultado de difração de raios x da amostra de óxido de cálcio obtido por precipitação alcalina e calcinado a 750°C por 4 h. Pode-se perceber que o material apresenta-se cristalino e com pureza de fase uma vez que todos os picos foram identificados como sendo do CaO (JCPDS 01-082-1690) (SOARES,

2007).

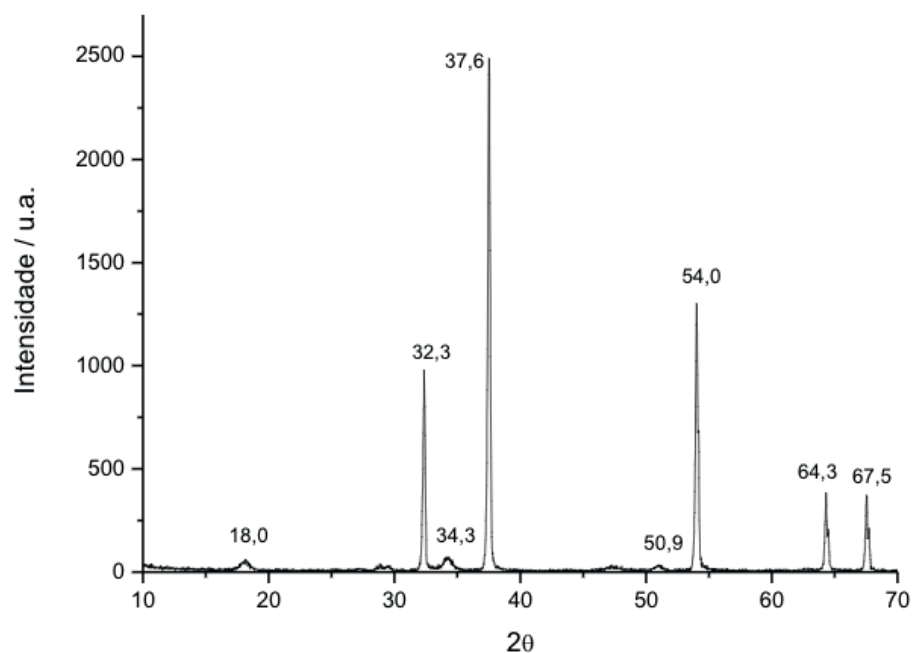


Figura 2. Difratograma de raios x do pó cerâmico de CaO obtido por precipitação.

Os resultados da caracterização das amostras de biodiesel obtidas na reação de transesterificação catalisada por CaO estão mostrados na Tabela 1.

Processo	Massa biodiesel (g) ¹	Pureza alquil ésteres (% m/m) ²	Massa alquil ésteres (g) ³	Rendimento(% m/m) ⁴	γ (mm ² /s) ⁵
1º Uso	139,8	79,9	111,4	51,2	5,1
1º Reuso	164,4	79,5	130,7	60,1	5,2
2º Reuso	180,5	65,9	118,9	54,7	8,3

Tabela 1. Propriedades do biodiesel obtido e rendimento da reação de transesterificação

¹Massa obtida após a purificação do material obtido na síntese; ²Pureza em alquil ésteres obtida por cromatografia; ³Massa de alquil ésteres considerando a pureza do material obtido; ⁴Rendimento obtido pela Eq. 1; ⁵ γ - viscosidade cinemática

Os resultados mostram que valores mais altos de pureza em alquil ésteres foram obtidos no 1º Uso e 1º Reuso do catalisador enquanto que o valor mais baixo para o 2º Reuso. Uma vez que as condições de temperatura, de tempo de reação e de quantidade de catalisador foram as mesmas nas três amostras, isso significa que, provavelmente, a qualidade e/ou a quantidade do catalisador foram diminuídas no 2º Reuso, provocando a produção de menor quantidade de alquil ésteres e formando produtos intermediários da transesterificação parcial dos triglicerídeos presentes no óleo, di e monoglicerídeos (KNOTHE, 2004). Esses intermediários podem permanecer no material após as etapas de purificação e assim, contribuem para o aumento da massa de material obtida no processo. Um aspecto que corrobora com a

formação de di e monoglicerídeos é o volume obtido de glicerina após a decantação da mistura reacional que foi de 28, 33 e 23 mL para os processos, respectivamente, 1º Uso, 2º Reuso e 3º Reuso.

Já é bem conhecida a perda de óxido de cálcio por lixiviação devido à sua solubilidade em metanol e glicerina e sua redução de atividade catalítica devido à contaminação dos seus sítios ativos por compostos orgânicos do meio reacional (MARINKOVIC et al., 2016). Ambos os fatores contribuem para uma menor conversão de triglicerídeos em alquil ésteres. O processo de lixiviação pode ser reduzido usando-se o óxido de cálcio suportado em matrizes como Al_2O_3 .

Comparando-se as massas obtidas de biodiesel no 1º Uso e 1º Reuso, a menor massa no 1º Uso deve-se às perdas de material durante as etapas de purificação após a reação. Isso conduziu a um menor rendimento de reação (51,2 %m/m). Quanto aos valores da viscosidade cinemática, nos 1º Uso e 1º Reuso, os valores estão dentro da norma brasileira (ANP 07/2008) que estabelece a faixa de 3,0-6,0 mm^2/s a 40°C (LÔBO et al., 2009). O valor mais alto no 2º Reuso justifica-se pela presença dos intermediários de reação.

Considera-se importante investigar alguns aspectos que podem melhorar os resultados obtidos até aqui. Temperatura, tempo de reação, quantidade de catalisador e proporção metanol:óleo são fatores que podem alterar a qualidade e a quantidade de biodiesel produzido. Outros trabalhos também incluem a determinação de cálcio nas amostras de biodiesel, a síntese de óxido de cálcio suportado em matrizes cerâmicas e o efeito da temperatura de calcinação sobre a atividade catalítica do óxido de cálcio.

5 | CONCLUSÃO

Óxido de cálcio com pureza de fase cristalina foi obtido por precipitação e calcinação a 750°C. O pó cerâmico apresentou atividade catalítica na reação de transesterificação para a produção de biodiesel a partir de óleo de soja comercial e metanol. O catalisador também apresentou atividade catalítica nos seus 1º e 2º Reusos. O rendimento de reação mais alto (60,1 %m/m) foi obtido no 1º Reuso do catalisador, sendo observada lixiviação do óxido de cálcio no 2º Reuso.

AGRADECIMENTOS

Agradecemos à Profa. Dra. Nelcy (UFMG) e ao Prof. Dr. Leonardo (LMMA-UFVJM) pelas análises de difração de raios x, à Dra. Vanny (UFMG) pelas análises de cromatografia gasosa, ao CNPq pela bolsa de iniciação científica concedida e ao IFNMG Campus Salinas pelo apoio.

REFERÊNCIAS

- ALONSO, D. M.; MARISCAL, R.; MORENO-TOST, R.; POVES, M. D. Z.; GRANADOS, M. L. **Potassium leaching during triglyceride transesterification using K/g-Al₂O₃ catalysts**. *Catalysis Communications*, v. 8, p. 2074-2080, 2007.
- CHOUHAN, A. P.; SARMA, A. K. **Modern heterogeneous catalysts for biodiesel production: a comprehensive review**. *Renew. Sustain. Energy Rev.*, v. 15, p. 4378-4399, 2011.
- DEGIRMENBASI, N. et al. **Biodiesel synthesis from canola oil via heterogeneous catalysis using functionalized CaO nanoparticles**. *Fuel*, v. 153, p. 620-627, 2015.
- DEMIRBAS, A. **Comparison of esterification methods for production of biodiesel from vegetable oils and fats**. *Energy Conversion and Management*, v. 49, p. 125-130, 2008.
- GERBREMARIAM, S.N.; MARCHETTI, J.M. **Economics of biodiesel production: Review**. *Energy Conversion and Management*, v. 168, p. 74-84, 2018.
- JITPUTTI, J.; KITTYANAN, B.; RANGSUNVIGIT, P.; BUNYAKIAT, K.; ATTANATHO, L.; JENVANITPANJAKUL, P. **Transesterification of crude palm kernel oil and crude coconut oil by different solid catalysts**. *Chem. Eng. J.*, v. 116, p. 61-66, 2006.
- KINGERY, W. D.; BOWEN, H. K.; UHLMANN, D. R. **Introduction to ceramics**. 2nd. Ed. New York: John Wiley&Sons, 1976, 1032 pp.
- KNOTHE, G.; GERPEN, J. V.; KRAHL, J.T. (Ed.) **The Biodiesel Handbook**. Urbana: AOCS Press, 2004, 320 pp.
- KOUZU, M.; DASUNO, T.; TAJIKA, M.; SUGIMOTO, Y.; YAMANAKA, S.; HIDAHA, J. **Calcium oxide as a solid base catalyst for transesterification of soybean oil and its application to biodiesel production**. *Fuel*, v. 87, p. 2798-2806, 2008.
- LEMES, Ana Paula Brandão, RIBEIRO, Roberto Ananias. **Montagem de um reator para produzir biodiesel**. In: 8º FÓRUM DE PESQUISA, ENSINO, EXTENSÃO E GESTÃO, 2014, Montes Claros. Anais... Universidade: Saberes e Práticas Inovadoras. Montes Claros: UNIMONTES, 2014.
- LÔBO, I.P.; FERREIRA, S.L.S.; CRUZ, R.S. **Biodiesel: parâmetros de qualidade e métodos analíticos**. *Química Nova*, v. 32, n. 6, p. 1596-1608, 2009.
- LI, X.; LU, G.; GUO, Y.; WANG, Y.; ZHANG, Z.; LIU, X.; WANG, Y. **A novel solid superbase of Eu₂O₃/Al₂O₃ and its catalytic performance for the transesterification of soybean oil to biodiesel**. *Catalysis Communications*, v. 8, p. 1969-1972, 2007.
- LIN, Victor Shang-Yi; RADU, Daniela Rodica. **Use of functionalized mesoporous silicates to esterify fatty acids and transesterify oils**. US Patent n. 7.122.688, 17 outubro 2006.
- LIN, Victor Shang-Yi; NIEWEG, Jennifer A.; VERKADE, John G.; REDDY, Chinta Reddy Venkat; KERN, Carla. **Porous silica and metal oxide composite-based catalysts for conversion of fatty acids and oils to biodiesel**. US Patent Application n. 20080021232, 24 janeiro 2008.
- LIU, X.; HE, H.; WANG, Y.; ZHU, S.; PIAO, X. **Transesterification of soybean oil to biodiesel using CaO as a solid base catalyst**. *Fuel*, v. 87, p. 216-221, 2008.
- MARINKOVIC, D. M. et al. **Calcium oxide as a promising heterogeneous catalyst for biodiesel production: Current state and perspectives**. *Renew. Sustain. Energy Rev.*, v. 56, p. 1387-1408, 2016.

RIBEIRO, Roberto Ananias. **Preparação e propriedades de pós cerâmicos e seus compósitos com eletrólitos poliméricos**. 2001. 126 f. Tese (Doutorado Química) – Departamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte.

SOARES, Bruno Daniel. **Estudo da decomposição térmica do calcário e das condições ótimas de operação do calcinador na produção de óxido de cálcio industrial**. 2007. 210 f. Dissertação (Mestrado Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia.

SHARMA, Y.C.; SINGH, B.; UPADHYAY, S.N. **Advancements in development and characterization in biodiesel: a review**. Fuel, v. 87, p. 2355-2362, 2008.

TAUFIQ-YAP, Y. H.; LEE, H. V.; HUSSEIN, M. Z.; YUNUS, R. **Calcium-based mixed oxide catalysts for methanolysis of *Jatropha curcas* oil to biodiesel**. Biomass and Bioenergy, v. 35, p. 827-834, 2011.

TELHADO, Antônio Pereira; DE OLIVEIRA, Kensley Alves; MONTEIRO, Robson de Souza; ARANDA, Donato Alexandre G.; SANTOS, Rafael Thomaz P.; JOÃO, Rafael Richard. **Production process of biodiesel from the esterification of free fatty acids** US Patent Application n. 20070232817, 4 outubro 2007.

XIE, W.; PENG, H.; CHEN, L. **Transesterification of soybean oil catalyzed by potassium loaded on alumina as a solid-base catalyst**. Applied Catal. A: General., v. 300, p. 67-74, 2006.

YEE, K. F.; LEE, K. T.; CECCATO, R.; ABDULLAH, A. Z. **Production of biodiesel from *Jatropha curcas* L. oil catalyzed by SO₄²⁻/ZrO₂ catalyst: Effect of interaction between process variables**. Bioresource Technology, 102, p. 4285-4289, 2011.

ZANETTE, A. F.; BARELLA, R. A.; PERGHER, S. B. C.; TREICHEL, H.; OLIVEIRA, D.; MAZUTTI, M. A.; SILVA, E. A.; OLIVEIRA, J. V. **Screening, optimization and kinetics of *Jatropha curcas* oil transesterification with heterogeneous catalysts**. Renewable Energy, v. 36, p. 726-731, 2011.

PHOTOELECTROCATALYSIS PROPERTIES OF CuWO_4 POROUS FILM UNDER POLYCHROMATIC LIGHT

Aline Estefany Brandão Lima

Universidade Federal do Piauí -UFPI
Teresina-Piauí

Roberta Yonara Nascimento Reis

Universidade Estadual do Piauí -UESPI
Teresina- Piauí

Maria Joseíta dos Santos Costa

Universidade Federal do Piauí -UFPI
Teresina-Piauí

João Paulo Carvalho Moura

Universidade Federal do Piauí -UFPI
Teresina-Piauí

Luis Jefferson da Silva

Universidade Federal do Piauí -UFPI
Teresina-Piauí

Reginaldo da Silva Santos

Universidade Estadual do Piauí -UESPI
Teresina- Piauí

Laécio Santos Cavalcante

Universidade Estadual do Piauí -UESPI
Teresina- Piauí

Elson Longo da Silva

Universidade Estadual Paulista -Unesp
Araraquara- São Paulo

Geraldo Eduardo da Luz Júnior

Universidade Estadual do Piauí -UESPI
Teresina- Piauí

particles were deposited onto transparent conducting glass electrodes to prepare porous photoelectrode with 1.0 cm^2 of area, which was then used as photocatalysts for Rhodamine B (RhB) degradation. After 165 min under polychromatic irradiation with the solar simulator, the CuWO_4 porous film promoted 35.4% of RhB removal. Superior efficiency was reached when CuWO_4 photoelectrode was biased at + 0.7 V, with RhB removal corresponded to 45.7%. Applying potential bias on electrode minimizes the recombination of photogenerated charge carriers, resulting in higher performance for organic pollutant degradation.

KEYWORDS: CuWO_4 , Visible light, photoelectrocatalysis, Rhodamine B.

1 | INTRODUCTION

The release of hazardous compounds into the water from the urban and the industrial sectors has been a problem due to the presence of a large variety of chemical species at different concentrations (Youssef et al. 2018; Bello and Raman 2018). Synthetic dyes belong to a notable group of pollutants because of their high toxicity and carcinogenic properties. Several industries, including textiles, food technology, cosmetics, in photoelectrochemical cells and pharmaceuticals produce high concentrations

ABSTRACT: Triclinic CuWO_4 structure

of dyes in water resources (Xie et al 2018; Verma and Samanta 2018; Alcocer et al. 2018). The discharge these colored compounds in the environment raises much concern because of the toxic effects, carcinogenic and mutagenic. Furthermore, the presence of these contaminants in wastewaters can inhibit the penetration of sunlight by consuming dissolved oxygen and thereby compromising many aquatic organisms (Ismail et al. 2018; Mahmoud et al. 2017).

Currently, advanced oxidation processes (AOPs) are one of the most innovative solutions for decontamination of organic pollutants hardly biodegradable. Among them, heterogeneous photocatalysis (HP) using semiconductor oxides emerges as a promising wastewater treatment technology (Osman, Su and Ma 2017; Filho et al. 2018). In general, photocatalytic reactions are initiated by the excitation of the photocatalytic surface with sufficient energy, resulting in generation of an electron (e^-) / hole (h^+) charge pair on semiconductor surface. After that, the series of reaction mechanism involves the production of highly reactive hydroxyl radicals ($HO\cdot$) that are effective for totally removing organic compounds (Costa et al. 2018; Oliveira et al. 2010).

Among semiconductors, copper tungstate $CuWO_4$ crystals has attracted increasing interest as photocatalyst for the degradation of some refractory organic pollutants (Dong et al. 2019). This semiconductor can harvest visible-light ($\lambda > 500$ nm) and is chemically stable in a large pH range (Wu et al. 2019). However, $CuWO_4$ has proved photocatalytic activity low for applications involving the catalytic material dispersed in suspension in the reaction medium, due to the rapid recombination of photogenerated hole-electron pairs and the slow carrier mobility in the bulk. Thus, it is desirable to improve the photocatalytic activity this material (Li et al. 2018; Xie et al. 2016) Moreover, an alternative strategy consists in retard recombination of the charge carriers through the application of a positive potential bias to the material supported as a film. In this condition, the HP system can be called of electrochemically assisted (EHP), which increased degradation efficiency (Costa et al. 2018).

In general, the literature has reported that the presence of the porous structure in the photoelectrodes provides in increased interfacial area between the electrolyte and the film, which can facilitate overcoming possible charge separation limitations (Kim et al. 2011; Hagfeldt and Graetzel 1995) Furthermore, the porous structure can provide a better diffusion of the electrolyte and minimization the recombination of photogenerated charge carriers before participating in the electrochemical reaction (Pilli et al. 2011).

In the last years, our group have recently shown the co-precipitation-hydrothermal synthesis of $CuWO_4$ porous film and their structure and photoelectrochemical properties (Lima et al. 2017). The study show that the $CuWO_4$ porous film is a promising candidate to be applied as a photoanode in photocatalytic processes under irradiation by visible light. Furthermore, structural refinement and

photocatalytic properties of CuWO_4 crystals (Souza et al. 2017; Souza et al. 2014). Therefore, in this communication, we have evaluated the effect of applied potential on photocatalytic performance of CuWO_4 porous film were employed to investigation to photodegradation rate of RhB dye in aqueous solutions using the HP and EHP process.

2 | EXPERIMENTAL DETAILS

2.1 Preparation of CuWO_4 porous films

The synthesis of copper tungstate (CuWO_4) and preparation of photoelectrode have been reported by the authors' previous paper (Lima et al. 2017). Briefly, to prepare CuWO_4 photocatalyst, 2.0 mmol of copper nitrate trihydrate [$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$] and 2.0 mmol of sodium tungstate dihydrate ($\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) were dissolved in 100 mL of deionized water to form the suspension. In following, the suspension was heated in a Teflon lined autoclave at $200^\circ\text{C} \pm 5$ for 8h. The suspension prepared with CuWO_4 nanocrystals and polyethylene glycol (PEG, $MW \approx 20.000$) is coated onto fluorine doped tin oxide (FTO) coated glass substrate with surface resistivity $\sim 7\Omega/\text{sq}$ (TCO22-7, Aldrich, $\sim 7\text{ V}/\text{sq}$) using doctor-blade method. Finally, the CuWO_4 porous films were obtained after heating at 500°C for 30 min in a conventional muffle furnace.

2.2 Characterization of CuWO_4 film

The CuWO_4 porous films was examined by X-ray diffraction (XRD) in order to evaluate their crystalline structure. XRD patterns were obtained using a LabX XRD-6000 diffractometer (Shimadzu, Japan) with Cu-K α radiation ($\lambda = 0.15406\text{ nm}$) in the 2θ range from 10° to 70° with a scanning rate of $1^\circ/\text{min}$. Morphological observations of the CuWO_4 porous films deposited on the FTO-glass was performed by Field Emission Scanning Electron Microscopy (FE-SEM; Carl Zeiss, Model Supra 35-VP, Germany), using a voltage of 2 kV.

2.3 Photocatalytic activity measurements

For photocatalytic activity investigation, CuWO_4 porous films as electrode with 1.0 cm^2 was utilized as work electrode in a photoelectrochemical cell (PEC) configured with three electrodes. To complete the PEC, platinum (Pt) wire and Ag/AgCl electrode were utilized as counter electrode and reference electrode, respectively. In the PEC, 10 mL of [9-(2-carboxyphenyl)-6-diethylamino-3-xanthenylidene]-diethylammonium chloride, also known as tetraethylated Rhodamine or Rhodamine B (RhB; 95%, Sigma-Aldrich, with a $\lambda_{\text{max}} = 543\text{ nm}$) solution with initial concentrations (C_0) of 1.0 mmol L^{-1} was utilized for studies of photodegradation. $\text{Na}_2\text{SO}_4\ 0.1\text{ mol L}^{-1}$ was utilized as supporting electrolyte. The cell was irradiated with a polychromatic metallic vapor discharge lamp (HQI-TS NDL), with a nominal potency of 150 W. The system

temperature was maintained at 24 ± 5 °C.

The reaction kinetics for degradation of RhB dyes was investigated for HP and EHP configuration for CuWO_4 porous films as electrode no polarized and under bias voltage of +0.7 V, respectively. Before the irradiation, the system was maintained in the dark for 30 min to reach complete adsorption–desorption equilibrium. The systems were not stirred and not bubbled with any gas in during the measurements. The variations in the maximum absorption band of pollutant were monitored by ultraviolet (UV–vis) spectroscopy using a UV-2600 (Shimadzu) spectrophotometer at the characteristic wavelength.

3 | RESULTS AND DISCUSSION

3.1 Morphological and structural characterization of the CuWO_4 photoelectrode

Details about the structure and degree of crystallinity of the CuWO_4 porous films was obtained from XRD studies. Fig. 1 shows the XRD patterns of CuWO_4 film prepared at annealing temperature at 500°C for 30 min and the FTO-glass, respectively. As can be seen the diffraction peaks from the CuWO_4 film were perfectly indexed to the wolframite-type triclinic structure (Inorganic Crystal Structure Data (ICSD) card No. 16009). The signals indexed at 2θ equal to 38.28° , 44.45° , 64.80° and 77.80° are attributed to the conductive layer of the $\text{SnO}_2:\text{F}$ phase of the FTO-glass used as a substrate (Costa et al. 2018).

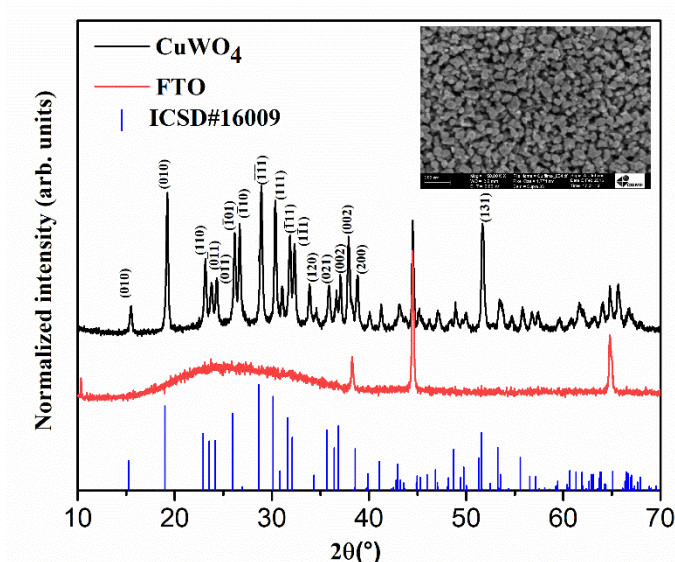


Fig. 1: XRD patterns of the FTO substrate and CuWO_4 film annealed at 500 °C for 30 min, respectively. The vertical bars represent the ICSD card No. 16009 for the CuWO_4 phase with triclinic structure. The insert shows the FE-SEM image of the surface of the CuWO_4 film.

The surface morphology of the annealed CuWO_4 porous films is illustrated in Fig. 1 (insert). FE-SEM micrographs showed that the CuWO_4 porous films deposited

on glass-FTO exhibit an agglomerated particle with a porous structure and average size distribution ranging from 60 to 130 nm. The design of porous electrodes offers high surface area, which can be significantly increases the photocatalytic activity (Patel et al. 2018).

3.2 Evaluation of CuWO₄ film in RhB oxidation

In order to evaluate the possible application of porous CuWO₄ electrode for RhB photoelectrocatalytic degradation an energy diagram for the dyel-semiconductor interface was assembled, considering the positions of conduction band (CB) and valence bands (VB) for the semiconductor and the lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) and highest occupied molecular orbital (HOMO) energies for the RhB dye. In a previous study (Lima et al. 2017), we described the construction of a surface band diagram for the porous CuWO₄ electrode using a combining of flat band potential (E_{fb}) and band gap energy (EBG) derived from photoelectrochemical and UV-Vis spectroscopy analysis, respectively. Assuming that the EBG is associated to the photocurrent onset, the E_{fb} for the CuWO₄ electrode was estimated as 0.34 V vs (Ag/AgCl at pH 5.6). This value provides an approximation of the CB edge for the n-type semiconductor. In addition, our experimental UV-Vis spectroscopy data showed an EBG of about 2.45 eV for CuWO₄. Thus, the value found was related to valance band edge, since the difference between CB e VB may be approximate to EBG of the semiconductor. In both cases, the edge values were estimated through on the vacuum scale [$E(\text{eV}) = 4.5 e_{\text{ERHE}}(\text{V})$], where e is the elementary charge and ERHE is the potential with respect to the reversible hydrogen electrode (Bard and Faulkner 2011). The CB and VB edges for CuWO₄ porous films as electrode correspond respectively to -5.4 eV and -7.8 eV as represented in Fig. 2(c).

For organic compounds, the oxidation potential value can be attributed to the HOMO level (Andrade et al. 2005). Fig. 2(a). shows the cyclic voltammogram (CV) containing 1.0 mmol L⁻¹ of RhB (0.1 mol L⁻¹ Na₂SO₄, as supporting electrolyte) registered at 20 mV s⁻¹ in the dark using CuWO₄ porous films working as electrode. In the potential range between +0.1 to +1.2 V vs (Ag/AgCl at pH 5.7), the electrode exhibited anodic peak at around 0.95 V that can be attributed to the oxidation of RhB on CuWO₄ film surface. The HOMO energy for RhB derivative is 6.0 eV. The HOMO-LUMO energy gap for RhB dye can be associated with its absorption in UV-Vis region (Fu et al. 2005). Fig 2(b). illustrates the absorption spectrum obtained for a solution containing RhB dye dissolved in 0.1 mol L⁻¹ Na₂SO₄ electrolyte. The gap between the HOMO and LUMO energies was determined from maximum absorption band of dye with wavelength of 553 nm. The LUMO energy level is approximately eV, given by the mathematical relationship, $E(\text{eV}) = 1240 / \lambda(\text{nm})$.

The energy diagram for the semiconductor/RhB interface in aqueous solution is illustrated in Fig 2(c). The result indicates that dye can be oxidized by photogenerated holes at the semiconductor surfaces, since the HOMO potential of the dye is sufficiently

positive compared to the valence band edge of semiconductor. In this condition, the electrons photo-generated by absorption of photons from the HOMO energy level of RhB dye are transfer to the conduction band of the semiconductor, where they can be picked up by the dissolved oxygen in water producing various species with strong oxidative capacity. Furthermore, this study shows that RhB dye could be degraded within a certain wavelength range of visible light over CuWO_4 , especially sunlight (Fu at al. 2005; Chang at al. 2012).

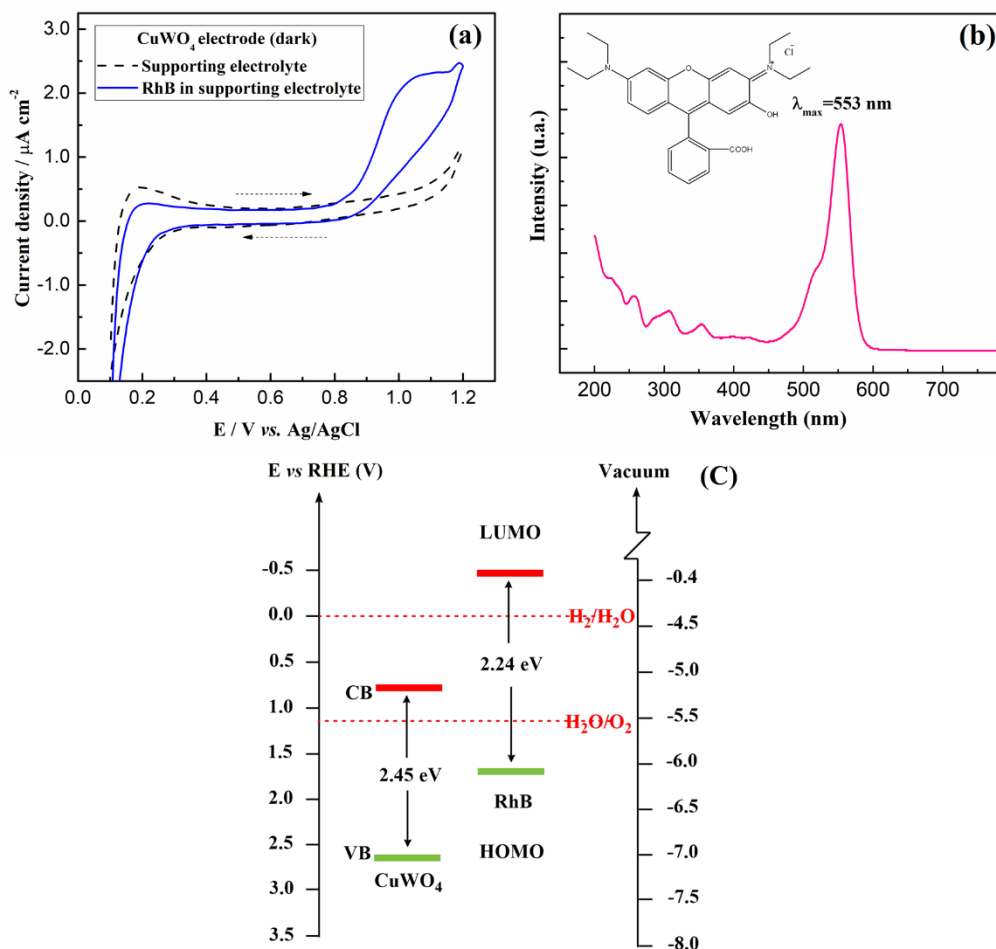


Fig. 2: (a) Cyclic voltammograms (20 mV s^{-1}) for CuWO_4 electrode in the dark, in 0.1 mol L^{-1} Na_2SO_4 aqueous solution and in supporting electrolyte containing RhB dye, (b) Absorption spectrum obtained for a solution containing RhB dissolved in 0.1 mol L^{-1} Na_2SO_4 and (c) Energy diagram for the semiconductor/RhB dye interface in aqueous solution, considering the highest occupied and the lowest unoccupied molecular orbitals, as well as the valence and conduction band edges for CuWO_4 electrodes.

3.3 Photocatalytic activity of CuWO_4 porous film as electrode for degradation of RhB dye

As described early, the photoelectrocatalytic activity of the porous CuWO_4 electrode, with immobilized particles density ca. $1.7 \pm 0.1 \text{ mg cm}^{-2}$, was evaluated from RhB degradation using systems in HP and EHP configurations. For comparison effect, an RhB solution irradiated without photocatalyst, just the FTO-glass, was also investigated (photolysis). For HP configuration, none potential was applied, while

EHP configuration was studied for by applying a bias of + 0.7 V in order to suppress the electron-hole (e^-/h^+) recombination. Fig. 3. shows the degradation efficiency of the RhB aqueous solution, and linear sweep voltammetry of a CuWO_4 film obtained at 1 mV/s under chopped illumination.

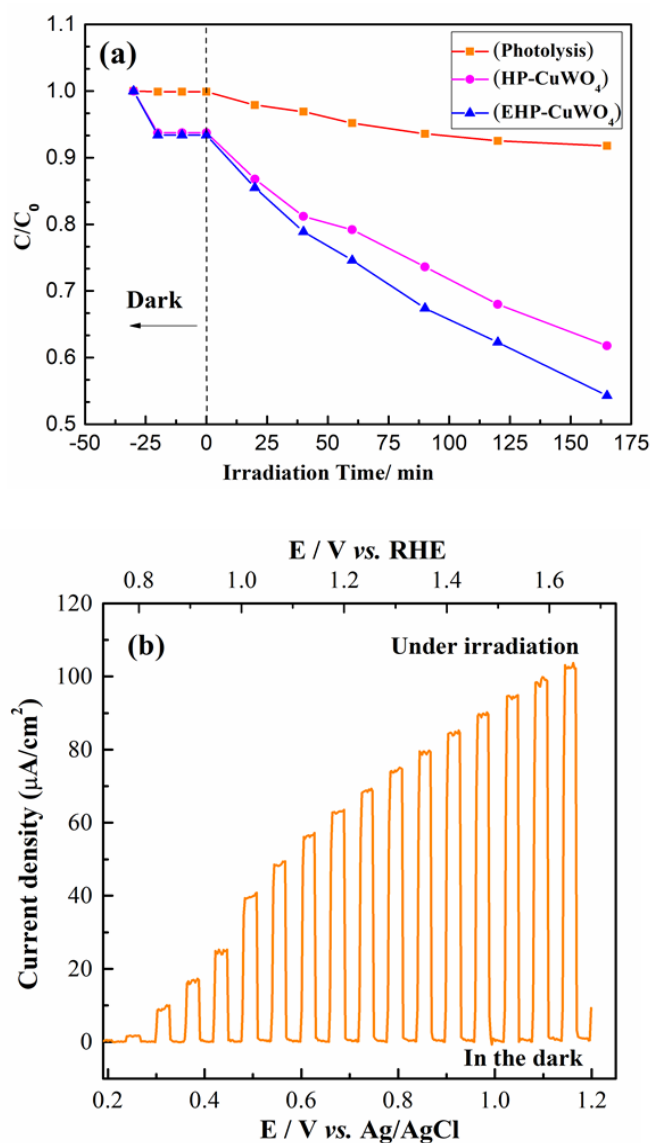


Fig. 3: (a) Degradation efficiency of RhB aqueous solution under polychromatic irradiation by photolysis, heterogeneous photocatalysis (HP) and electrochemically-assisted HP (EHP) using CuWO_4 electrodes and (b) Linear sweep voltammetry curves of CuWO_4 under chopped light illumination in an $0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ aqueous solution.

As shown in Fig. 3a. after 30 min adsorption in the dark, only small amounts of RhB were adsorbed and, for photolysis condition, only 8.3% of the dye was removed. Meanwhile, the HP and EHP process exhibited the highest photocatalytic activity for the decomposition of RhB. The extent of degradation of the dye reached 35.5% and 45.5%, respectively within 165 min. As expected, the electrochemically-assisted system exhibits superior efficiency due to its capacity for retard the recombination of electron-hole at the surface of the semiconductor through a gradient of potential generated by the biased electrode. In addition, the electrical bias increases the lifetime

of photogenerated charges leading to higher photocatalytic efficiency, which can be confirmed by photocurrent measurements (Garcia-Segura and Brillas 2017; Tang et al. 2019). As seen in Fig. 3b., the CuWO_4 electrode shows higher photocurrent density (68 mA cm^{-2} at 0.73 V vs. Ag/AgCl) at more positive potentials, indicating that applied bias facilitated the extraction of photoinduced e^- -CB by the external electrical circuit, thereby yielding an efficient separation of the charge carriers.

4 | CONCLUSIONS

In summary, we have obtained with success the CuWO_4 porous film as electrodes deposited onto FTO-glass substrate. According to XRD patterns exhibited triclinic structure and FE-SEM images shown the microstructure porous with a uniform pore distribution. The electrode exhibited superior photocatalytic activity of 49% of degradation of RhB dye using EHP process, after external connection to a Pt counter-electrode and application of a potential bias of 0.7 V with a potentiostat. The applied potential suppresses the recombination of charge carriers and enhances the photocatalytic activity of the CuWO_4 porous film as electrodes for degradation of RhB dye and other organic molecules.

ACKNOWLEDGEMENT

This work was funded by the following grants - CNPq (455864/2014-4, 307559/2015-7, 305757/2018-0). The authors also wish to acknowledge financial support from the CAPES/FAPEPI (edital 06/2018) Institution for a fellowship.

REFERENCES

- Alcocer S, Picos A, Uribe AR, Pérez T, Peralta-Hernández JM (2018) **Comparative study for degradation of industrial dyes by electrochemical advanced oxidation processes with BDD anode in a laboratory stirred tank reactor.** *Chemosphere* 205: 682-689.
- Andrade BWD, Datta S, Forrest SR, Djurovich P, Polikarpov E, Thompson ME (2005) **Relationship between the ionization and oxidation potentials of molecular organic semiconductors.** *Org Electron* 6: 11–20.
- Bard AJ, Faulkner LR (2001) **Electrochemical methods: fundamentals and applications** 2nd ed., John Wiley & Sons, INC, New York, pp. 231.
- Bello MM and Raman AAA (2018) **Synergy of adsorption and advanced oxidation processes in recalcitrant wastewater treatment.** *Environ Chem Lett* 1-18.
- Chang X, Gondal MA, Al-Saadi AA, Ali MA, Shen H, Zhou Q, Zhang J, Du M, Liu Y, Ji G (2012) **Photodegradation of Rhodamine B over unexcited semiconductor compounds of BiOCl and BiOBr.** *J Colloid Interface Sci* 377: 291–298.
- Costa MJS, Costa GS, Lima AEB, Luz Jr. GE, Longo E, Cavalcante LS, Santos RS (2018)

Investigation of charge recombination lifetime in γ -WO₃ films modified with Ag⁰ and Pt⁰ nanoparticles and its influence on photocurrent density. Ionics 24: 329-3297.

Costa MJS, Costa GS, Lima AEB, Luz. Jr. GE, Longo E, Cavalcante LS, Santos RS (2018) **Photocurrent Response and Progesterone Degradation by Employing WO₃ Films Modified with Platinum and Silver Nanoparticles.** ChemPlusChem 83: 1153-1161.

Costa TMS, Lima MS, Cruz Filho JF, Silva LJ, Santos RS, Luz Jr GE (2018) **Synthesis, characterization, and photocatalytic activity of Ag₃PO₄/SBA-15 in ciprofloxacin degradation under polychromatic irradiation.** J Photochem Photobiol A 364:461-471.

Dong H, Li Y, Gao D, Zhou M, Hu X, Peng H, Yang L, He J, Zhang Y, Xiao P (2019) **Efficient self-assembly solvothermal synthesis of octahedral CuWO₄ microstructures assisted by ethylene glycol.** J Alloys Compd 785: 660-668.

Filho AFS, Filho JFC, Lima JFC, Carvalho LM, Silva LKR, Costa JS, Dantas TCM, Luz Jr GE (2018) **Photodegradation of 17 α -Ethinylstradiol (EE₂) on Nanostructured Material of Type WO₃-SBA-15.** Water Air Soil Pollut 228: 229-268.

Fu H, Pan P, Yao W, Zhu Y, Phys J (2005) **Visible-Light-Induced Degradation of Rhodamine B by Nanosized Bi₂WO₆.** Chem B 109: 22432-22439.

Garcia-Segura S, Brillas E (2017) **Applied photoelectrocatalysis on the degradation of organic pollutants in wastewaters.** J. Photochem. Photobiol C 31: 1–35.

Hagfeldt A, Graetzel M (1995) **Light-Induced Redox Reactions in Nanocrystalline Systems.** Chem Rev 95: 49–68.

Ismail M, Khan MI, Khan SB, Khan MA, Akhtar K, Asiri AM (2018) **Green synthesis of plant supported Cu-Ag and Cu-Ni bimetallic nanoparticles in the reduction of nitrophenols and organic dyes for water treatment.** J Mol Liq 260: 78-91.

Kim JK, Shin K, Cho SM, Leeb T-W, Park JH (2011) **Synthesis of transparent mesoporous tungsten trioxide films with enhanced photoelectrochemical response: application to unassisted solar water splitting.** Energy Environ Sci 4: 1465-1447.

Li K, Zhang C, Li X, Du Y, Yang P, Zhu M (2018) **A nanostructured CuWO₄/Mn₃O₄ with p/n heterojunction as photoanode toward enhanced water oxidation.** Catalysis Today.

Lima AEB, Costa MJS, Santos RS, Bastos NC, Cavalcante LS, Longo E, Luz Jr GE (2017) **Facile preparation of CuWO₄ porous films and their photoelectrochemical properties.** Electrochimica Acta 256:139-145.

Mahmoud MS, Mostafa MK, Mohamed SA, Sobhy NA, Nasr M (2017) **Bioremediation of red azo dye from aqueous solutions by *Aspergillus niger* strain isolated from textile wastewater.** Environ J Chem Eng 5:547-554.

Oliveira GH, Nery DC, Longo C (2010) **Effect of applied potential on photocatalytic phenol degradation using nanocrystalline TiO₂ electrodes.** Appl Catal B: Environ 98: 205-211.

Osman, H., Su, Z. & Ma, X (2017) **Efficient photocatalytic degradation of Rhodamine B dye using ZnO/graphitic C₃N₄ nanocomposites synthesized by microwave.** Environ Chem Lett 15: 435-441.

Patel MD, Zhang J, Park J, Choudhary N, Tour JM, Choi W (2018) **Directly deposited porous two-dimensional MoS₂ films as electrocatalysts for hydrogen evolution reactions.** Materials Letters 225: 65–68.

Pilli SK, Furtak TE, Brown LD, Deutsch TG, Turner JA, Herring AM (2011) **Cobalt-phosphate (Co-Pi) catalyst modified Mo-doped BiVO₄ photoelectrodes for solar water oxidation.** Energy Environ Sci 4: 5028-5034.

Souza ELS, Dalmaschio CJ, Filho MGR, Luz Jr GE, Santos RS, Longo E, Cavalcante L S (2014) **Structural refinement and photocatalytic properties of CuWO₄ crystals.** Microscopy-Advances in scientific research and education., N. 6, vol. 2 pp 894-902.

Souza ELS, Sczancoski JC, Nogueira IC, Almeida MAP, Orlandi MO, Li MS, Luz RAS, Filho MGR, Longo E, Cavalcante LS (2017) **Structural evolution, growth mechanism and photoluminescence properties of CuWO₄ nanocrystals.** Ultrason Sonochem 38: 256-270.

Tang X, Wang Z, Wu N, Liu S, Liu N (2019) **A novel visible-light-active β -Bi₂O₃/BiOBr heterojunction photocatalyst with remarkably enhanced photocatalytic activity.** Catal Commun 119: 119–123.

Verma P and Samanta SK (2018) **Facile synthesis of TiO₂-PC composites for enhanced photocatalytic abatement of multiple pollutant dye mixtures: a comprehensive study on the kinetics, mechanism, and effects of environmental factors.** Res Chem Intermed 44:1963-1988.

Xie J, He Y, Liu B, Wang H (2019) **A novel insight of photodegradation of dye mixture by surface analysis.** Catal Commun 120:101-105.

Wu Z, Zhao Z, Cheung G, Doughty RM, Ballestas-Barrientos AR, Hirmez B, Han R, Maschmeyer T, Osterloh FE (2019) **Role of Surface States in Photocatalytic Oxygen Evolution with CuWO₄ Particles.** J Electrochem Soc 166 (5): H3014-H3019.

Xie XJ, Liu MY, Wang CH, Chen L, Xu JP, Cheng YH, Dong H, Lu F, Wang WH, Liu H, Wang WC (2016) **Efficient photo-degradation of dyes using CuWO₄ nanoparticles with electron sacrificial agents: A combination of experimental and theoretical exploration.** Rsc Adv 6: 953-959.

Youssef ZL, Colombeau N, Yesmurzayeva F, Barros R, Vanderesse T, Hamieh J, Toufaily C, Frochot T, Roques-Carmes (2018) **Dye-sensitized nanoparticles for heterogeneous photocatalysis: Cases studies with TiO₂, ZnO, fullerene and graphene for water purification.** Dyes Pigm 159: 49-71.

SOBRE O ORGANIZADOR

CLEBERTON CORREIA SANTOS- Graduado em Tecnologia em Agroecologia, mestre e doutor em Agronomia (Produção Vegetal). Tem experiência nas seguintes áreas: agricultura familiar, indicadores de sustentabilidade de agroecossistemas, uso e manejo de resíduos orgânicos, propagação de plantas, manejo e tratamentos culturais em horticultura geral, plantas medicinais exóticas e nativas, respostas morfofisiológicas de plantas ao estresse ambiental, nutrição de plantas e planejamento e análises de experimentos agropecuários.

(E-mail: cleber_frs@yahoo.com.br) – ORCID: 0000-0001-6741-2622

ÍNDICE REMISSIVO

A

Abastecimento urbano 78

Aprendizagem 35, 38, 39, 46, 47, 48, 286, 287, 288, 289, 295, 323, 325, 326, 327, 328, 329, 330, 331, 332, 333, 334, 336, 339, 341, 343, 345, 348, 350

Aspergillus flavus 105, 106, 108, 109, 110, 114, 115

Aterramentos elétricos 296, 297, 301, 302

Atividade antioxidante 170, 171, 172, 175, 179, 180, 181

B

Biodiesel 303, 304, 305, 306, 314, 315, 363, 364, 365, 366, 367, 368, 369, 370, 371, 372, 373

Biotransformação 105, 106, 107, 108, 109, 110, 111, 112, 113, 131

C

Cadernos escolares 1, 3, 4, 5, 9

Cafeeiro 317

Catálise 24, 26, 117, 126, 222, 363, 366, 368

D

Dispositivos móveis 286, 289, 293, 335, 336, 337, 338, 339, 340, 341, 342, 343, 345, 346, 347, 349, 350, 351

E

Ensino 1, 2, 4, 12, 13, 15, 17, 35, 37, 38, 40, 41, 42, 43, 47, 48, 80, 105, 286, 287, 288, 294, 295, 297, 298, 323, 324, 325, 326, 327, 328, 329, 330, 331, 332, 333, 335, 336, 337, 338, 339, 340, 341, 342, 344, 346, 348, 349, 350, 351

Escolas paroquiais 1, 2, 3, 4, 5, 6, 10, 12, 13

G

Geometria 2, 12, 28, 185, 187, 299

H

História da Educação Matemática 1, 2, 14

I

Impactos ambientais 61, 78, 79, 80, 81, 82, 83, 84, 107, 210

K

Kavain 116, 117, 118, 119, 120, 121, 122, 123, 124, 125, 126, 127

L

Lama abrasiva 59, 60

M

Metátese 116, 117, 119, 120, 122, 123, 124, 125, 126

Middleboxes 138, 139, 140, 141, 142, 143

Modelagem computacional 49, 50, 69, 296

N

Nanopartículas 24, 25, 26, 27, 28, 29, 31, 32, 33, 34, 196, 203

O

Óxido de cálcio 363, 364, 367, 368, 369, 371, 373

Óxido de cobre 24, 25, 27, 30, 31, 33, 34

P

Polimerização Radicalar 215

R

Resíduos industriais 59

Resistividade do solo 296

Rhodamine B 374, 376, 381, 382

Robótica 35, 37, 38, 40, 41, 46, 47, 48

S

Smart Cities 280

T

Transporte de nêutrons 49, 50, 51, 57

Agência Brasileira do ISBN
ISBN 978-85-7247-641-6

