

**Alexandre Igor Azevedo Pereira
(Organizador)**

As Ciências Exatas e da Terra e a Interface com vários Saberes

 **Atena**
Editora
Ano 2019

**Alexandre Igor Azevedo Pereira
(Organizador)**

As Ciências Exatas e da Terra e a Interface com vários Saberes

 **Atena**
Editora
Ano 2019

2019 by Atena Editora
Copyright © Atena Editora
Copyright do Texto © 2019 Os Autores
Copyright da Edição © 2019 Atena Editora
Editora Chefe: Profª Drª Antonella Carvalho de Oliveira
Diagramação: Geraldo Alves
Edição de Arte: Lorena Prestes
Revisão: Os Autores



Todo o conteúdo deste livro está licenciado sob uma Licença de Atribuição Creative Commons. Atribuição 4.0 Internacional (CC BY 4.0).

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

Profª Drª Adriana Demite Stephani – Universidade Federal do Tocantins
Prof. Dr. Álvaro Augusto de Borba Barreto – Universidade Federal de Pelotas
Prof. Dr. Alexandre Jose Schumacher – Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Mato Grosso
Prof. Dr. Antonio Carlos Frasson – Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Prof. Dr. Antonio Gasparetto Júnior – Instituto Federal do Sudeste de Minas Gerais
Prof. Dr. Antonio Isidro-Filho – Universidade de Brasília
Prof. Dr. Constantino Ribeiro de Oliveira Junior – Universidade Estadual de Ponta Grossa
Profª Drª Cristina Gaio – Universidade de Lisboa
Prof. Dr. Deyvison de Lima Oliveira – Universidade Federal de Rondônia
Prof. Dr. Edvaldo Antunes de Farias – Universidade Estácio de Sá
Prof. Dr. Eloi Martins Senhora – Universidade Federal de Roraima
Prof. Dr. Fabiano Tadeu Grazioli – Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões
Prof. Dr. Gilmei Fleck – Universidade Estadual do Oeste do Paraná
Profª Drª Ivone Goulart Lopes – Istituto Internazionele delle Figlie de Maria Ausiliatrice
Prof. Dr. Julio Candido de Meirelles Junior – Universidade Federal Fluminense
Profª Drª Keyla Christina Almeida Portela – Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Mato Grosso
Profª Drª Lina Maria Gonçalves – Universidade Federal do Tocantins
Profª Drª Natiéli Piovesan – Instituto Federal do Rio Grande do Norte
Prof. Dr. Marcelo Pereira da Silva – Universidade Federal do Maranhão
Profª Drª Miranilde Oliveira Neves – Instituto de Educação, Ciência e Tecnologia do Pará
Profª Drª Paola Andressa Scortegagna – Universidade Estadual de Ponta Grossa
Profª Drª Rita de Cássia da Silva Oliveira – Universidade Estadual de Ponta Grossa
Profª Drª Sandra Regina Gardacho Pietrobom – Universidade Estadual do Centro-Oeste
Profª Drª Sheila Marta Carregosa Rocha – Universidade do Estado da Bahia
Prof. Dr. Rui Maia Diamantino – Universidade Salvador
Prof. Dr. Urandi João Rodrigues Junior – Universidade Federal do Oeste do Pará
Profª Drª Vanessa Bordin Viera – Universidade Federal de Campina Grande
Prof. Dr. Willian Douglas Guilherme – Universidade Federal do Tocantins

Ciências Agrárias e Multidisciplinar

Prof. Dr. Alexandre Igor Azevedo Pereira – Instituto Federal Goiano
Prof. Dr. Antonio Pasqualetto – Pontifícia Universidade Católica de Goiás
Profª Drª Daiane Garabeli Trojan – Universidade Norte do Paraná
Profª Drª Diocléa Almeida Seabra Silva – Universidade Federal Rural da Amazônia
Prof. Dr. Écio Souza Diniz – Universidade Federal de Viçosa
Prof. Dr. Fábio Steiner – Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul
Profª Drª Girlene Santos de Souza – Universidade Federal do Recôncavo da Bahia
Prof. Dr. Jorge González Aguilera – Universidade Federal de Mato Grosso do Sul
Prof. Dr. Júlio César Ribeiro – Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro
Profª Drª Raissa Rachel Salustriano da Silva Matos – Universidade Federal do Maranhão
Prof. Dr. Ronilson Freitas de Souza – Universidade do Estado do Pará
Prof. Dr. 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. Dr. Edson da Silva – Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri
Profª Drª 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 Magnólia de Araújo Campos – Universidade Federal de Campina Grande
Profª Drª Natiéli Piovesan – Instituto Federal do Rio Grande do Norte
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. Alexandre Leite dos Santos Silva – Universidade Federal do Piauí
Profª Drª Carmen Lúcia Voigt – Universidade Norte do Paraná
Prof. Dr. Eloi Rufato Junior – Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Prof. Dr. Fabrício Menezes Ramos – Instituto Federal do Pará
Prof. Dr. Juliano Carlo Rufino de Freitas – Universidade Federal de Campina Grande
Profª Drª Neiva Maria de Almeida – Universidade Federal da Paraíba
Profª Drª Natiéli Piovesan – Instituto Federal do Rio Grande do Norte
Prof. Dr. Takeshy Tachizawa – Faculdade de Campo Limpo Paulista

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP) (eDOC BRASIL, Belo Horizonte/MG)	
C569	As ciências exatas e da terra e a interface com vários saberes [recurso eletrônico] / Organizador Alexandre Igor Azevedo Pereira. – Ponta Grossa, PR: Atena Editora, 2019. Formato: PDF Requisitos de sistema: Adobe Acrobat Reader Modo de acesso: World Wide Web Inclui bibliografia ISBN 978-85-7247-886-1 DOI 10.22533/at.ed.861192312 1. Ciências exatas e da terra. 2. Engenharia. I. Pereira, Alexandre Igor Azevedo. II. Série. CDD 507
Elaborado por Maurício Amormino Júnior – CRB6/2422	

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

Atena
Editora

Ano 2019

APRESENTAÇÃO

Atualmente, a palavra “inovação” tem ganhado os mais variados significados. Dentre eles, a perspectiva de mudanças na forma de se deparar com problemas contemporâneos. Tomadas de decisões que resultem em soluções adequadas e - principalmente - inéditas, em níveis multifacetados, e que agreguem um valor qualitativo para o cotidiano do público ao qual é destinado são permissíveis, apenas, quando equipes com saberes interdisciplinares são sintetizadas. Assim, organizações, corporações, indústrias, empresas, equipes, indivíduos e a sociedade como um todo precisam ser estimuladas a criar e, portanto, pensar por vias da inovação. Pessoas com vários saberes são capazes de enxergar situações de forma mais ampla, propondo soluções mais adequadas e duradouras.

Aliada à premissa que os conhecimentos atrelados à diferentes perspectivas possuem mais amplitude e robustez no desembaraço de dilemas e conflitos contemporâneos, gerando de forma direta inovação na aglutinação do conhecimento inerente a diversos saberes com comunhão às Ciências Exatas e da Terra, a Atena Editora publica a Obra: “As Ciências Exatas e da Terra e a Interface com vários Saberes” que aborda em seus 27 capítulos, soluções para problemas contemporâneos, bem como novas perspectivas metodológicas e descritivas com caráter de excelência do ponto de vista técnico-científico.

No meio profissional, os cursos ligados às Ciências Exatas e da Terra ilustram um futuro promissor no mercado de trabalho devido ao seu amplo espectro funcional. Por isso, desperta o interesse de jovens estudantes, técnicos, profissionais e na sociedade como um todo, pois o ritmo de desenvolvimento atual observado em escala global gera uma consolidada e pungente demanda por recursos humanos cada vez mais qualificados. Não obstante, as Ciências Exatas e da Terra estão ganhando cada vez mais projeção, através da sua própria reinvenção frente às suas intrínsecas evoluções e mudanças de paradigmas impulsionadas pelo cenário tecnológico e econômico. Para acompanhar esse ritmo, a humanidade precisa de recursos humanos atentos e que acompanhem esse ritmo através da incorporação imediata de conhecimento com qualidade e com autonomia de raciocinar soluções inovadoras.

Esperamos que o presente e-book, de publicação da Atena Editora, possa representar como legado a oferta de conhecimento para capacitação de recursos humanos através da aquisição de conhecimentos técnico-científicos de vanguarda; instigando professores, pesquisadores, estudantes, profissionais com as Ciências Exatas e da Terra, entremeados à busca do descobrimento por novos saberes, bem como a sociedade, como um todo, frente a construção de pontes de conhecimento de caráter lógico, aplicado e com potencial de transpor o limiar fronteiro do conhecimento, o que - inclusive - sempre caracterizou o uso de soluções inovadoras ao longo da humanidade.

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1	1
A PRODUÇÃO DE MATERIAL DIDÁTICO COMO ESTRATÉGIA DE ENSINO NO NÍVEL SUPERIOR: TENSÃO SUPERFICIAL	
André de Azambuja Maraschin Natália Nara Janner Carlos Alberto Soares dos Santos Filho Morgana Welke Márcio Marques Martins	
DOI 10.22533/at.ed.8611923121	
CAPÍTULO 2	9
ANÁLISE QUÍMICA DO SOLO NO CAMPUS CAÇAPAVA DO SUL UTILIZANDO ESPECTROMETRIA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X	
Caio Cesar Vivian Guedes Oliveira Zilda Baratto Vendrame	
DOI 10.22533/at.ed.8611923122	
CAPÍTULO 3	17
AVALIAÇÃO DE ESTABILIDADE DAS MICROCÁPSULAS DE GALACTOMANANA CONTENDO LICOPENO	
Francisco Valmiller Lima de Oliveira Antonia Fadia Valentim de Amorim Amanda Maria Barros Alves Adriele Sousa Silva Sonia Maria Costa Siqueira Raquel Santiago de Melo	
DOI 10.22533/at.ed.8611923123	
CAPÍTULO 4	22
CARBOXIMETILQUITOSANA COMO AGENTE BIOADSORVENTE DE ÍONS CD^{+2}	
João Lucas Isidio de Oliveira Almeida Flávia Oliveira Monteiro da Silva Abreu Carlos Emanuel de Carvalho Magalhães	
DOI 10.22533/at.ed.8611923124	
CAPÍTULO 5	27
CINÉTICA DO RETARDAMENTO DA OXIDAÇÃO DO BODIESEL DE ÓLEO DE PINHÃO MANSO PELA AÇÃO DA CURCUMINA COMO ANTIOXIDANTE	
Adriano Gomes de Castro Carla Verônica Rodarte de Moura Edmilson Miranda de Moura Barbara Cristina da Silva Leanne Silva de Sousa Juracir Francisco de Brito Darlisson Slag Neri Silva Francisco Cardoso Figueiredo	
DOI 10.22533/at.ed.8611923125	

CAPÍTULO 6	40
CONCEPÇÕES DE PROFESSORES DA EDUCAÇÃO BÁSICA SOBRE ASTROBIOLOGIA	
Marcos Pedroso	
Rachel Zuchi Faria	
DOI 10.22533/at.ed.8611923126	
CAPÍTULO 7	53
DETERMINAÇÃO DAS PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DE AMOSTRAS DE BIODIESEL OBTIDAS POR TRANSESTERIFICAÇÃO ALCOÓLICA MISTA E CATÁLISE HOMOGÊNEA	
Danielly Nascimento Morais	
Igor Silva de Sá	
Eliane Kujat Fischer	
Alberto Adriano Cavalheiro	
DOI 10.22533/at.ed.8611923127	
CAPÍTULO 8	65
ESTUDO COMPARATIVO DO CARDANOL E SEU ANÁLOGO NO TRATAMENTO DO FITOPATÓGENO LASIODIPLODIA THEOBRAMAE	
Stéphany Swellen Vasconcelos Maia	
Katiany do Vale Abreu	
Danielle Maria Almeida Matos	
Maria Roniele Felix Oliveira	
Ana Luiza Beserra da Silva	
Sara Natasha Luna de Lima	
Carlucio Roberto Alves	
DOI 10.22533/at.ed.8611923128	
CAPÍTULO 9	75
ESTUDO DA AÇÃO CATALÍTICA DO COBRE II VIA CATÁLISE HOMOGÊNEA E HETEROGÊNEA EM PROCESSOS DE TRANSESTERIFICAÇÃO PARA A SÍNTESE DE BIODIESEL	
Igor Silva de Sá	
Danielly Nascimento Morais	
Graciele Vieira Barbosa	
Eliane Kujat Fischer	
Eduardo Felipe De Carli	
Alberto Adriano Cavalheiro	
DOI 10.22533/at.ed.8611923129	
CAPÍTULO 10	87
ESTUDO DA ESTABILIDADE DE EMULSÕES DE QUITOSANA COM ÓLEO DE <i>Eucalyptus citriodora</i>	
Emanuela Feitoza da Costa	
Weibson Paz Pinheiro André	
Flávia Oliveira Monteiro da Silva Abreu	
DOI 10.22533/at.ed.86119231210	

CAPÍTULO 11 93

ESTUDO FITOQUÍMICO DE CLONES DE ELITE DE ESTÉVIA

Maria Rosa Trentin Zorzenon
Paula Moro
Heloísa Vialle Pereira Maróstica
Mariane Fernandes Maioral
Cler Antônia Jansen da Silva
Maysa Ariane Formigoni Fasolin
Antonio Sergio Dacome
Paula Gimenez Milani Fernandes
Silvio Claudio da Costa

DOI 10.22533/at.ed.86119231211

CAPÍTULO 12 100

EXPERIMENTAÇÃO UTILIZANDO RESÍDUO ALIMENTAR (EPICARPO DE UVA) COMO ADSORVENTE NO DESCORAMENTO DE SOLUÇÃO AQUOSA CONTENDO CORANTE VIOLETA CRISTAL

Ana Luiza Lêdo Porto
Gabriele Elena Scheffler
Kelly Vargas Treicha
Mariene Rochefort Cunha
Nilton Fabiano Gelos Mendes Cimirro
Flávio André Pavan

DOI 10.22533/at.ed.86119231212

CAPÍTULO 13 113

LUDICIDADE NO ENSINO FUNDAMENTAL I: UMA CONCEITUADA ESTRATÉGIA PARA O APRENDIZADO DE CIÊNCIAS E MATEMÁTICA

Sharise Beatriz Roberto Berton
Maria Cecília Becel Roberto
Lusia Aparecida Becel
Makoto Matsushita
Elton Guntendorfer Bonafé
Milena do Prado Ferreira

DOI 10.22533/at.ed.86119231213

CAPÍTULO 14 124

MAGNETOMETRIA DE IO, LUA DE JÚPITER

Pedro Henrique Leal Hernandez
Vinicius de Abreu Oliveira

DOI 10.22533/at.ed.86119231214

CAPÍTULO 15 136

O OLHAR QUÍMICO SOBRE A AUTOMEDICAÇÃO: A INTERDISCIPLINARIDADE DENTRO DE SALA DE AULA

Juracir Francisco de Brito
Angélica de Brito Sousa
Darlisson Slag Neri Silva
Samuel de Macêdo Rocha
Tiago Linus Silva Coelho
Hudson de Carvalho Silva

DOI 10.22533/at.ed.86119231215

CAPÍTULO 16 149

OBTENÇÃO DO HIDROGÊNIO PELA ELETRÓLISE E SUA IMPORTÂNCIA COMO FONTE ALTERNATIVA DE ENERGIA SUSTENTÁVEL

José Erilanio Lacerda de Oliveira
Jonatan Raubergue Marques de Sousa
João Nogueira de Oliveira
Maria Elane Nunes
Claudia Maria Pinto da Costa

DOI 10.22533/at.ed.86119231216

CAPÍTULO 17 158

OBTENÇÃO E ANÁLISES ORGANOLÉPTICAS DE BIOHIDROGEL DE GALACTOMANANA ADITIVADO COM NANOEMULSÃO DE ÓLEO DE URUCUM

Amanda Maria Barros Alves
Antonia Fadia Valentim de Amorim
Adriele Sousa Silva
Francisco Valmiller Lima de Oliveira
Sonia Maria Costa Siqueira
Raquel Santiago de Melo

DOI 10.22533/at.ed.86119231217

CAPÍTULO 18 164

PETROGRAFIA DA FÁCIES LEUCOGRANÍTICA DO GRANITO SANTO FERREIRA, CAÇAPAVA DO SUL, RS

João Pedro de Jesus Santana
Cristiane Heredia Gomes
Luis Fernando de Lara
Diogo Gabriel Sperandio

DOI 10.22533/at.ed.86119231218

CAPÍTULO 19 176

PRODUÇÃO DE BIOSURFACTANTE COM O USO DE POLISSACARÍDEO NATURAL E GLICERINA COMO FONTES DE CARBONO ALTERNATIVAS

Ana Luiza Beserra da Silva
Katiany do Vale Abreu
Liange Reck
Maria Roniele Félix Oliveira
Stephany Swellen Vasconcelos Maia
Danielle Maria Almeida Matos
Carlucio Roberto Alves

DOI 10.22533/at.ed.86119231219

CAPÍTULO 20 185

PROSPECÇÃO FITOQUÍMICA DO EXTRATO DE JAMBO-VERMELHO (*Syzygium malaccense*) E AVALIAÇÃO DAS ATIVIDADES ANTIOXIDANTE E ANTI-ACETILCOLNESTERÁSICA

Micheline Soares Costa Oliveira
Beatriz Jales De Paula
Cristiane Duarte Alexandrino Tavares

DOI 10.22533/at.ed.86119231220

CAPÍTULO 21	194
RELAÇÃO DA ERODIBILIDADE E ATRIBUTOS DO SOLO EM UMA TRANSEÇÃO	
Thais Palumbo Silva	
Letiéri da Rosa Freitas	
Cláudia Liane Rodrigues de Lima	
Maria Cândida Moitinho Nunes	
Jânio dos Santos Barbosa	
Raí Ferreira Batista	
Suélen Matiasso Fachi	
DOI 10.22533/at.ed.86119231221	
CAPÍTULO 22	206
SONDAS GAMA PORTÁTEIS INTRAOPERATIVAS: IMPACTO DA METROLOGIA NA SUA APLICAÇÃO NO DIAGNÓSTICO DE CÂNCER ATRAVÉS DE LINFONODO SENTINELA	
Samara Silva de Carvalho Rodrigues	
Sérgio Augusto L. Souza	
Lídia Vasconcellos de Sá	
DOI 10.22533/at.ed.86119231222	
CAPÍTULO 23	213
UM APLICATIVO INTELIGENTE PARA ROTEIRIZAÇÃO DE VEÍCULOS	
Camila Campos Colares das Dores	
Gerardo Valdisio Rodrigues Viana	
José Braga Lima Júnior	
DOI 10.22533/at.ed.86119231223	
CAPÍTULO 24	218
UMA REFLEXÃO SOBRE A FÍSICA DENTRO DO CONTEXTO INTERDISCIPLINAR	
Lázaro Luis de Lima Sousa	
Luciana Angélica da Silva Nunes	
Jusciane da Costa e Silva	
Nayra Maria da Costa Lima	
DOI 10.22533/at.ed.86119231224	
CAPÍTULO 25	226
USO DE QUITOSANA E DERIVADO CARBOXIMETILADO COMO AGENTES DE REMOÇÃO DE COR E TURBIDEZ DE ÁGUAS	
Raimundo Nonato Lima Júnior,	
Flávia Oliveira Monteiro da Silva Abreu,	
DOI 10.22533/at.ed.86119231225	
CAPÍTULO 26	232
USO DO MCMC PARA ESTIMAÇÃO DOS PARÂMETROS DOS PROCESSOS ARFIMA (p, d, q)	
Cleber Bisognin	
Letícia Menegotto	
DOI 10.22533/at.ed.86119231226	

CAPÍTULO 27	242
UTILIZAÇÃO DE MATERIAIS ALTERNATIVOS EM PRÁTICAS DE QUÍMICA ORGÂNICA I	
Maria Claudia Teixeira Vieira Rodrigues	
Franciglauber Silva Bezerra	
Maria da Conceição Lobo Lima	
Djane Ventura de Azevedo	
Luisa Célia Melo Pacheco	
Francisco André Andrade de Aguiar	
DOI 10.22533/at.ed.86119231227	
SOBRE O ORGANIZADOR.....	246
ÍNDICE REMISSIVO	247

A PRODUÇÃO DE MATERIAL DIDÁTICO COMO ESTRATÉGIA DE ENSINO NO NÍVEL SUPERIOR: TENSÃO SUPERFICIAL

Data de aceite: 29/11/2019

André de Azambuja Maraschin

Universidade Federal do Pampa – UNIPAMPA
Bagé – RS

Natália Nara Janner

Universidade Federal do Pampa – UNIPAMPA
Bagé – RS

Carlos Alberto Soares dos Santos Filho

Universidade Federal do Pampa – UNIPAMPA
Bagé – RS

Morgana Welke

Universidade Federal do Pampa – UNIPAMPA
Bagé – RS

Márcio Marques Martins

Universidade Federal do Pampa – UNIPAMPA
Bagé – RS

RESUMO: A produção de vídeo-aulas ou vídeo-experimentos surge como possibilidade metodológica para romper com o processo de ensino pautado na apresentação, recepção e reprodução de conteúdos. Entretanto, toda atividade deve ser planejada levando em consideração os objetivos que se busca, fazendo com que seja percebida como um momento de autonomia e construção de conhecimento, capaz de "desvendar" a ciência e seus fenômenos. A proposta de elaboração de material didático digital apresentada a seguir

fez parte da componente curricular Físico-Química III, ministrada aos alunos dos cursos de Licenciatura em Química e Engenharia Química da UNIPAMPA campus Bagé. Objetivou-se que os estudantes apresentassem ao final dela, uma vídeo-aula ou vídeo-experimento, pensando de forma autônoma e efetuando trocas de saberes entre si, construindo conseqüentemente uma ferramenta auxiliar para o ensino. O recurso aqui apresentado consiste em determinar quantas gotas de água, óleo e álcool cabem em cima de uma moeda. Entende-se Tensão Superficial como um fenômeno que evidencia-se na superfície de líquidos em decorrência do desequilíbrio de forças de coesão entre elas. Percebeu-se que os resultados divergiram das expectativas pré-experimento e dados da literatura. Através de estudos mediados pelo professor foi possível perceber que fatores como o tamanho de cada gota é afetado pela Tensão Superficial, forças intermoleculares, bem como a viscosidade afeta o escoamento dos líquidos. Considera-se que a proposta possibilitou analisar e refletir criticamente sobre expectativas e falsos conceitos criados a priori. Quando o aluno assume autonomia, em parceria com o professor, ele se insere no próprio processo de ensino e aprendizagem.

PALAVRAS-CHAVE: Material didático digital; Físico-Química; Ensino de química.

THE PRODUCTION OF DIDACTIC MATERIAL AS A STRATEGY OF HIGHER EDUCATION TEACHING: SURFACE TENSION

ABSTRACT: The video classes or video experiments production emerges as a methodological possibility to break with the teaching process based on the presentation, reception and reproduction of content. However, all activity must be planned taking into account the objectives sought, making it perceived as a moment of autonomy and knowledge construction, capable of "unraveling" science and its phenomena. The following proposal for the elaboration of digital didactic material was part of the curricular component Physical Chemistry III, taught to the students of the Degree in Chemistry and Chemical Engineering at UNIPAMPA campus Bagé. The aim was for the students to present at the end of the subject, a video class or video experiment, thinking autonomously and exchanging knowledge among themselves, thus building an auxiliary tool for teaching. The resource presented here is to determine how many drops of water, oil, and alcohol fit on a coin. Surface Tension is understood as a phenomenon that is evident on the surface of liquids due to the unbalance of cohesion forces between them. It was noticed that the results differed from the pre-experiment expectations and literature data. Through studies mediated by the teacher it was possible to realize that factors such as the size of each drop is affected by surface tension, intermolecular forces as well as viscosity affect the flow of liquids. It is considered that the proposal made it possible to critically analyze and reflect on expectations and false concepts created a priori. When the student assumes autonomy, in partnership with the teacher, he / she is inserted in the teaching and learning process itself.

KEYWORDS: Digital didactic material; Physical Chemistry; Chemistry teaching.

1 | INTRODUÇÃO

Há muito tempo o contexto da sala de aula vem sendo alvo de reflexões acerca das práticas educacionais utilizadas. Tradicionalmente, conserva-se um cenário baseado na linguagem da fala do professor e escuta dos alunos, limitando assim a atuação de ambos no que diz respeito à incorporação de novas metodologias ao processo de ensino e aprendizagem. Uma delas é a utilização do vídeo, que está presente desde a década de 1990 com a popularização do formato VHS.

Entretanto, é preciso que haja planejamento antes de implementar qualquer proposta de ensino, visto que toda atividade diferenciada, seja ela experimental, lúdica ou até mesmo pautada na utilização das Tecnologias da Informação e Comunicação (TIC), pode induzir o aluno para outros objetivos que não sejam os da aprendizagem. Moran (1995, p. 27-28) sinaliza que “vídeo, na concepção dos alunos, significa descanso e não “aula”, o que modifica a postura e as expectativas em relação ao seu uso”, sendo possível perceber na atualidade o mesmo comportamento por parte dos estudantes.

No que diz respeito à Química, ciência tida como abstrata para muitos alunos, Silva, Leite e Leite (2016, p. 3) consideram que “os vídeos representam um bom recurso didático ao ensino de conceitos da química”. Além disso, Silva, Leite e Leite (2016, p. 4) destacam alguns relatos de experiências na produção de vídeos para ensinar essa ciência, observando que “o registro em vídeo permite ao aluno expressar suas percepções sobre o objeto pesquisado, contribuindo para o processo de ensino e aprendizagem dos conteúdos em sala de aula”.

A proposta apresentada a seguir caracterizou-se como uma prática de ensino da Componente Curricular Físico-Química III, dos cursos de Engenharia Química e Licenciatura em Química da Universidade Federal do Pampa (UNIPAMPA) campus Bagé. Tal prática teve como objetivo a elaboração de um vídeo que apresentasse e discutisse um experimento, abordando conceitos estudados durante a Componente, justificando-se pela necessidade de pensar o mesmo enquanto ferramenta auxiliar para o ensino, mediada pelo professor, oportunizando maior autonomia aos alunos no processo de construção do seu conhecimento.

2 | METODOLOGIA

A proposta de elaboração de material didático digital fez parte da proposta didática da componente curricular Físico-Química III, ministrada semestralmente aos alunos dos cursos de Licenciatura em Química e Engenharia Química da UNIPAMPA Campus Bagé. A ideia central pautou-se na formação de grupos mistos por parte dos estudantes (licenciandos e engenheiros), para que pensassem de forma autônoma e efetuassem trocas de saberes entre si. Assim, o desenvolvimento do projeto que culminou na vídeo-aula ou vídeo-experimento proporcionou uma complementação teórica aos licenciandos, e de forma similar uma complementação didática aos bacharelados em engenharia. A escolha do tema do experimento ficou a cargo dos participantes de cada grupo.

O recurso aqui apresentado foi inspirado no experimento “Aposta da tensão superficial”, postado pelo canal do YouTube “Manual do mundo”. Ele consiste em determinar quantas gotas de água cabem em cima de uma moeda. Na reprodução desta prática, foram eleitas pelos discentes, três substâncias a serem comparadas: água, óleo e álcool. Algumas expectativas foram criadas antes da realização do experimento, no que se refere ao número de gotas de cada líquido.

Os materiais utilizados nessa proposta foram (Imagem 1): um microcomputador Raspberry Pi, capturando imagens a partir da sua câmera Raspicam; uma light box utilizada como fonte de iluminação e de “fundo infinito”, pois propicia uma melhor captura de imagens; uma moeda de dez centavos previamente limpa com álcool; um pedaço de isopor para sustentar a moeda; e uma pipeta Pasteur para gotejar os

líquidos sobre a moeda.



Imagem 1 – Estrutura montada para o experimento

Fonte: Autores, 2018

Para a captura das imagens, utilizou-se uma placa Raspberry Pi 3 Modelo B com uma Raspicam acoplada. A Raspicam é um módulo de câmera digital que pode ser programada para registrar imagens e vídeos através da linguagem Python. No caso do experimento da tensão superficial aqui descrito, a Raspicam foi programada para capturar uma foto a cada 20 segundos, tempo suficiente para depositar uma gota sobre a moeda e aguardar o registro fotográfico (detalhes técnicos sobre o procedimento em: <https://digichem.org/2017/07/15/criacao-de-timelapse-com-raspberry-pi-picamera>). Ao final do procedimento, as fotografias foram agrupadas e transformadas em um *Graphic Interchange Format* (GIF) animado com auxílio de software livre (ImageMagick ou PhotoScape). Alternativamente, pode-se converter o GIF animado em vídeo usando o Software Format Factory.

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

Após alguns estudos, mediados pelo professor, entendeu-se Tensão Superficial como um fenômeno que evidencia-se na superfície de líquidos em decorrência do desequilíbrio de forças de coesão entre elas. As moléculas do interior do líquido

interagem de forma praticamente isotrópica (independente da posição espacial) com todas as moléculas ao seu redor, o que em termos práticos resulta em uma força de interação praticamente nula. As partículas da superfície, por sua vez, não possuem partículas acima delas em quantidade suficiente para anular essas forças de interação. Em outras palavras, há uma anisotropia nas forças de interação superficiais, ou em termos práticos, as partículas da superfície possuem uma força resultante que aponta para o interior do líquido. Para contrabalançar esse desequilíbrio, as partículas da superfície buscarão se manter no interior do líquido onde as forças de interação são praticamente nulas. O líquido buscará naturalmente assumir uma forma geométrica que minimize o número de partículas na superfície e maximize o número de partículas no interior do líquido. As formas arredondadas ou esféricas cumprem esse papel. Assim, os líquidos ficam mais coesos na superfície e parecem desenvolver uma membrana elástica que será tanto mais forte quanto for a propriedade chamada de TENSÃO SUPERFICIAL.

Em outras palavras, líquidos tendem a adotar formas que minimizem sua área superficial, pois então o maior número de moléculas encontra-se em seu volume e dessa forma permanecem cercadas por outras moléculas. Portanto, gotas de líquidos tendem a ser esféricas, porque uma esfera é a forma com a menor razão superfície/volume. Entretanto, pode haver outras forças presentes que competem contra a tendência de assumir essa forma ideal e, em particular, a gravidade pode achatá-las em poças ou oceanos.



Imagem 2 – Membrana elástica formada

Fonte: Colégio Web, 2015

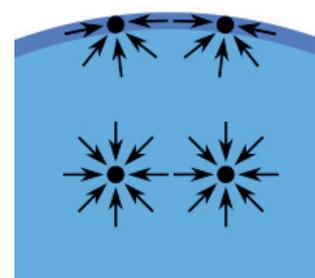


Imagem 3 – Atração multidirecional

Fonte: Wikipédia, 2017

Após pesquisas na literatura, antes da reprodução do experimento, os valores obtidos de tensão superficial dos líquidos descritos na Tabela 1 em uma temperatura de 25°C foram:

Líquido	Tensão superficial (mN . m ⁻¹) em 25°C	Fonte
Água	72,75	Atkins, 2011
Etanol	22,8	Atkins, 2011
Óleo	31,2	ETC Databases, 1998

Tabela 1 – Valores de Tensão Superficial dos líquidos em 25°C

Fonte: Atkins, 2011 e ETC Databases, 1998

Levando em consideração os dados expostos acima e as expectativas criadas, esperava-se que coubessem mais gotas de água na moeda, seguido do óleo e por conseguinte o álcool. Porém, após a realização dos testes, os seguintes resultados foram encontrados (Imagens 4, 5 e 6): **Água** – couberam 51 gotas; **Óleo** – couberam 36 gotas; **Álcool** – couberam 52 gotas.



Imagem 4 – Água

Fonte: Autores, 2018



Imagem 5 – Óleo

Fonte: Autores, 2018



Imagem 6 – Álcool

Fonte: Autores, 2018

Percebe-se que os resultados divergem das expectativas pré-experimento. Husmann e Orth (2015, p. 830) apontam uma possível explicação para isso: “Como o tamanho das gotas é diferente, o líquido com menor tamanho de gota (menor tensão superficial) tem maior número de gotas para um dado volume, assim como o líquido de maior tensão superficial leva ao menor número de gotas”. Husmann e Orth (2015, p. 831) ainda complementam sua resposta, explicando como a gota se forma sobre a moeda levando em consideração os líquidos água e álcool:

[...] devido ao caráter hidrofóbico dos constituintes da moeda e hidrofílico dos líquidos avaliados (interação sólido-líquido). Ao passo que essas interações intermoleculares do líquido se tornam mais fracas, a tensão diminui e a gota formada sobre a moeda é menor. (HUSMANN e ORTH, 2015, p. 831)

Nesse sentido, é possível considerar que as interações intermoleculares e a tensão superficial são diretamente proporcionais e que o tamanho da gota também depende da tensão superficial do líquido. Furtado (2014, p. 64) afirma que “quanto mais fortes forem as interações intermoleculares, maior será o tempo de escoamento e a densidade do líquido”. Assim sendo, elaboramos a Tabela 2, de comparação entre os tamanhos de gotas e os conceitos discutidos:

Menor gota	Maior gota
Menor Tensão Superficial (maior número de gotas para um dado volume)	Maior Tensão Superficial (menor número de gotas para um dado volume)
Interações intermoleculares mais fracas (menor tempo de escoamento e menor densidade do líquido)	Interações intermoleculares mais fortes (maior tempo de escoamento e maior densidade do líquido)

Tabela 2 – Tabela de comparação entre os tamanhos de gotas

Fonte: Husmann e Orth, 2015 e Furtado, 2014

A partir das afirmativas acima, a pequena diferença entre o número de gotas da água e do óleo (1 gota) fica clara:

A gota de água formada foi bem maior que a gota de álcool porque a água possui maior tensão superficial. Mais gotas de álcool couberam em cima da moeda, pois a tensão superficial é menor e possui menor número de gotas para um dado volume. As interações intermoleculares de ambos os líquidos são do tipo Ligações de Hidrogênio (para este caso, interação entre hidrogênio e oxigênio), que são muito fortes, explicando o número próximo de gotas (51 gotas para a água e 52 gotas para o álcool).

As discussões propostas pelos autores respondem bem a comparação entre álcool e água, todavia, a água (que possui maior tensão superficial) leva maior número de gotas em comparação ao óleo. Para este caso, pode-se pensar acerca de alguns fatores.

A gota de água formada foi um pouco maior que a gota de álcool. Novamente se compreende isso pelos valores de tensão superficial. Todavia, mais gotas de água couberam em cima da moeda e isso não satisfaz o resultado da comparação das tensões superficiais. Para isso, é preciso perceber que as interações intermoleculares não são do mesmo tipo. O óleo, diferentemente da água, possui interação mais fraca, conhecida como Dipolo induzido. Esse é um dos motivos que fez com que a gota de óleo fosse menor e que justifica a menor densidade comparada com a água. Além disso, o óleo apresentou maior resistência para escoar. Isso se deve ao fator viscosidade, que afeta diretamente na fluidez do líquido.

4 | CONSIDERAÇÕES FINAIS

Percebe-se a importância da produção de material didático digital, pois contempla os objetivos propostos, de analisar e refletir criticamente sobre as expectativas e falsos conceitos que podem ser criados a priori. Quando o aluno assume sua autonomia, em parceria com o professor, ele se abre para novas perspectivas com relação ao objeto estudado, e por consequência, contribui para o seu processo de

ensino e aprendizagem.

REFERÊNCIAS

ATKINS, Peter W.; JONES, Loretta. **Princípios de Química: Questionando a Vida Moderna e o Meio Ambiente**. Bookman, 5. ed. Porto Alegre, 2011.

COLÉGIO WEB. In: Colégio Web, 2015. **O que é tensão superficial?**. Disponível em: <https://goo.gl/Wpc9W8>. Acesso em 01 jul. 2018.

DIÁRIO DE UM QUÍMICO DIGITAL 3.0. In: Diário de um Químico Digital 3.0, 2017. **Criação de timelapse com Raspberry Pi + PiCamera**. Disponível em: <https://goo.gl/egE3cN>. Acesso em 10 set. 2018.

ETC DATABASES. In: ETC Databases, 1998. **Soybean Oil**. Disponível em: <https://goo.gl/yNUe6W>. Acesso em: 03 jul. 2018.

FURTADO, Matheus B. **Produção de biodiesel a partir do processamento das oleaginosas amazônicas compadre-do-azeite (*Plukenetia polyadenia*) e comadre-do-azeite (*Onphalea diandra*)**. 2014. 164 f. Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Pará, Instituto de Tecnologia, Belém, 2014. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Naturais da Amazônia.

HUSMANN, Samantha; ORTH, Elisa S. Ensino da Tensão Superficial na Graduação Através de Experimentos Fáceis que não Requerem Infraestrutura Laboratorial. *Revista Virtual de Química*, v. 7, n. 3, p. 823-834, maio 2015.

MORAN, José M. O vídeo na sala de aula. *Revista Comunicação e Educação*. São Paulo, p. 27-35, jan./abr. 1995.

SILVA, Maiara S. C. D.; LEITE, Quesia S. S.; LEITE, Bruno S. O vídeo como ferramenta para o aprendizado de química: um estudo de caso no sertão pernambucano. *Revista Tecnologias na Educação*, v. 17, p. 1-15, dez. 2016.

WIKIPÉDIA. In: Wikipédia, 2007. **Tensão Superficial**. Disponível em: <https://goo.gl/hviTU6>. Acesso em 09 set. 2018.

ANÁLISE QUÍMICA DO SOLO NO CAMPUS CAÇAPAVA DO SUL UTILIZANDO ESPECTROMETRIA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X

Data de aceite: 29/11/2019

Caio Cesar Vivian Guedes Oliveira

Universidade Federal do Pampa, Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Mineral
Caçapava do Sul – RS

Zilda Baratto Vendrame

Universidade Federal do Pampa, Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Mineral
Caçapava do Sul – RS

RESUMO: Dentro do contexto das novas técnicas analíticas instrumentais, a espectrometria de Fluorescência de Raios-X (FRX) ocupa um lugar de destaque, principalmente para aquelas áreas em que a obtenção de rápido perfil de constituintes metálicos e não-metálicos é indispensável. O instrumento de Fluorescência de Raios-X é uma técnica muito rápida e eficaz, possibilitando medidas quantitativas e qualitativas, muitas vezes superior aos métodos clássicos, podendo ser aplicada em amostras líquidas ou sólidas, sem a necessidade de um tratamento intensivo para a preparação dessas amostras e trazendo como vantagem de ser um método não destrutivo. Neste sentido, objetivou-se com este trabalho analisar amostras de solo orgânico, provenientes do campus Caçapava, identificando principais minerais constituintes no mesmo, formando assim, uma pesquisa

prévia fundamental para possíveis estudos mais aprofundados na região. Foram coletadas amostras de solos do campus Caçapava, compondo assim um conjunto que buscasse representar a área do campus e possíveis locais de construções futuras. A partir dos resultados das análises com a FRX, trabalhou-se com os dados de maneira a organizá-los e demonstrá-los em planilha eletrônica. Pôde-se observar a presença predominante de alumínio (Al) e silício (Si) em todas as amostras, e uma quantidade significativa de magnésio (Mg), ferro (Fe) e potássio (K), constituindo assim, um solo com características semelhantes ao apresentado por estudos realizados na região. O presente trabalho pode servir de suporte a futuros estudos geológicos e ambientais, sejam para preservação e manutenção do meio ambiente, como para a construção de novas edificações na região do campus.

PALAVRAS-CHAVE: Raio-X; Análise química; Solo.

SOIL CHEMICAL ANALYSIS IN SOUTHERN CAÇAPAVA CAMPUS USING X-RAY FLUORESCENCE SPECTROMETRY

ABSTRACT: Within the context of the new instrumental analytical techniques, X-ray Fluorescence Spectrometry (FRX) occupies a prominent place, especially for those areas

where obtaining a fast profile of metallic and non-metallic constituents is indispensable. The X-ray Fluorescence instrument is a very fast and effective technique, allowing quantitative and qualitative measurements, often superior to classical methods, and can be applied to liquid or solid samples, without the need for intensive treatment to prepare these samples and bringing the advantage of being a non destructive method. In this sense, the objective of this study was to analyze organic soil samples from the Caçapava campus, identifying the main constituent minerals in the same, thus forming a fundamental prior research for possible further studies in the region. Soil samples were collected from the Caçapava campus, thus composing a set that sought to represent the campus area and possible future construction sites. From the results of the analysis with FRX, we worked with the data in order to organize and demonstrate them in spreadsheet. It was observed the predominant presence of Al and Si in all samples, and a significant amount of Mg, Fe and K, thus constituting a soil with characteristics similar to that presented by studies conducted in the region. This work can support future geological and environmental studies, both for the preservation and maintenance of the environment, as well as for the construction of new buildings in the campus area.

KEYWORDS: X-ray; Chemical analysis; Ground.

1 | INTRODUÇÃO

Atualmente, a ciência tem adquirido grandes dimensões e tem se tornado uma atividade eminentemente multidisciplinar. A química analítica, em seu contexto com a multidisciplinaridade, necessita de ferramentas analíticas para os mais diversos métodos analíticos a serem utilizados, buscando resultados quantitativos e qualitativos e diversas espécies químicas contidas em uma ampla variedade de amostras. Sendo assim, as metodologias analíticas têm-se tornado cada vez mais confiáveis e seletivas, dentro da química analítica. Esses parâmetros propiciam para que ocorra o desenvolvimento das técnicas analíticas instrumentais, buscando representar áreas através de pontos amostrados, assim como de grande importância para o avanço das mais diversas áreas da ciência (Nagata *et al.*, 2001)

Dentro do contexto das novas técnicas analíticas instrumentais, a espectrometria de Fluorescência de Raios-X (FRX) ocupa um lugar de destaque, principalmente para aquelas áreas em que a obtenção de rápido perfil de constituintes metálicos e não-metálicos é indispensável. Exemplos clássicos disto são as aplicações industriais, que frequentemente requerem rápidas rotinas analíticas para controle de qualidade de seus produtos, assim como as análises exploratórias utilizadas em geologia (Civici & Van Grieken, 1997). Grande parte destas determinações são extremamente facilitadas por FRX, graças a um conjunto favorável de características não usuais, dentre as quais destacam-se: a) capacidade para a realização de determinações

multielementares simultâneas (tipicamente, de magnésio até urânio); b) capacidade para análise qualitativa e quantitativa; c) operação com amostras sólidas e líquidas; d) apresentação de caráter não-destrutivo; e) insensibilidade à forma química em que as espécies de interesse se encontram.

Buscando um processo por meio de análises mais rápidas e de simples realização, a espectrometria de fluorescência de raios-X por energia dispersiva, destaca-se como uma importante alternativa, com crescente aplicação na identificação mineralógica de solos (Van Grieken *et al*, 1979), uma vez que permite a determinação simultânea ou sequencial da concentração de todos os elementos enquadrados entre o Magnésio (Mg) e o urânio (U), devido ao modelo do Raio-X (Brüker S1 TurboSD Handheld XRF Analyser), sem a necessidade de destruição da amostra, ou seja, de modo instrumental e sem nenhum pré-tratamento químico.

Neste sentido, objetivou-se com este trabalho analisar amostras de solo orgânico, provenientes do Campus Caçapava do Sul da Universidade Federal do Pampa, identificando principais minerais constituintes no mesmo, formando assim, uma pesquisa prévia fundamental para possíveis estudos mais aprofundados na região, através da técnica de FRX.

1.2 Localização e contexto geológico

O município de Caçapava do Sul está localizado na chamada Zona da Campanha do estado do Rio Grande do Sul, distante aproximadamente 262 km da capital do estado, Porto Alegre. O município possui aproximadamente 33.600 habitantes.

A área de estudo está inserida na Suíte Granítica Caçapava do Sul (SGCS), localizada no Escudo Sul-Riograndense. A Suíte Granítica Caçapava do Sul, com idade aproximada de 540 Ma, é constituída principalmente por sienogranito, contornando e intrudindo monzogranito a allanita granodiorito, médio a fino, dominante na porção central, com foliação protomilonítica ao longo das bordas do corpo granítico. Como podemos observar na Figura 1, a SGCS possui uma forma de corpo elíptico com o eixo maior orientado na direção N-S, com cerca de 25 km de extensão. Esta compreende dois corpos graníticos intrusivos no Complexo Metamórfico Vacacaí, sendo que este complexo forma um cinturão metamórfico no entorno da SGCS (Porcher *et al.*, 2000).

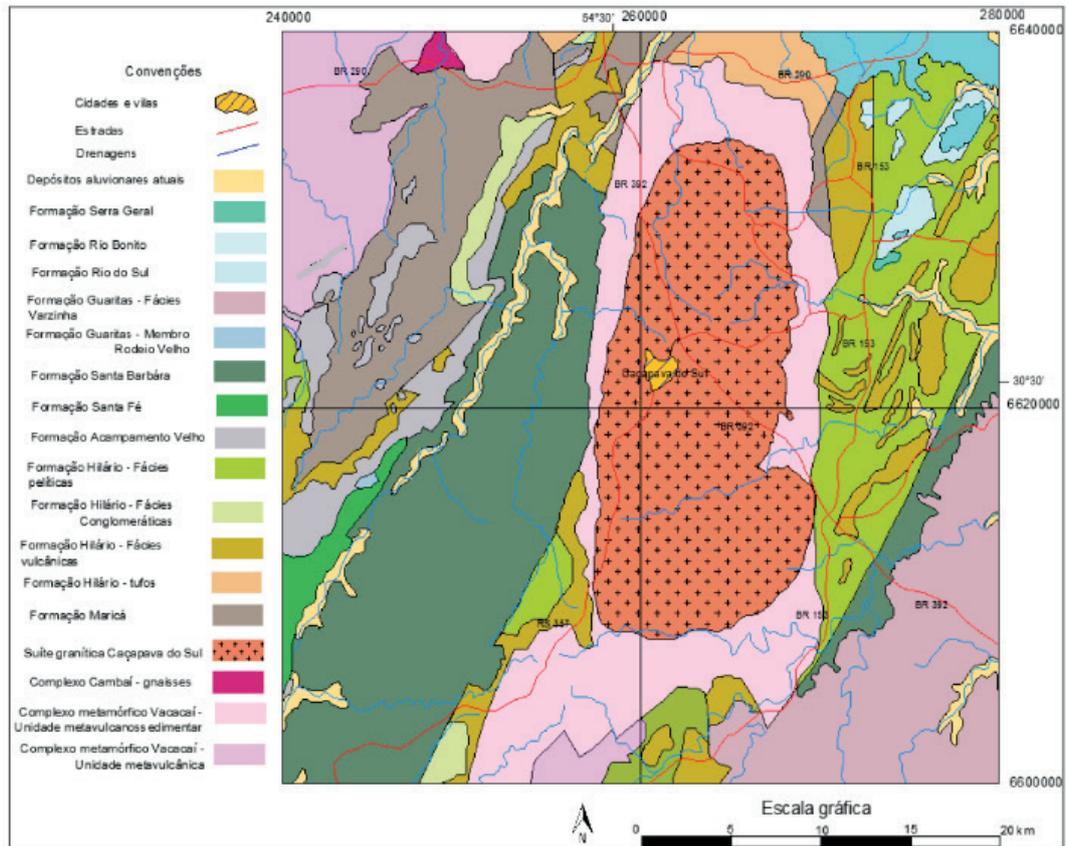


Figura 1 – Mapa geológico regional (adaptado de Dorneles, 2013).

Fonte: Dorneles, 2013.

O solo é classificado como Podzólico (horizonte A seguido de horizonte B textural, com nítida diferença entre os horizontes, apresenta horizonte B de cor avermelhada até amarelada). São eutróficos e distróficos (solos de fertilidade alta e moderada), textura média cascalhenta e argilosa, com relevo ondulado e forte ondulado (IBGE, 2018).

2 | METODOLOGIA

Foram coletadas amostras de solos do campus Caçapava, compondo assim um conjunto que buscasse representar a área do campus e possíveis locais de construções futuras. Amostras coletadas correspondiam ao horizonte A, ou seja, solo orgânico, porém sendo desprezadas as gramíneas para realização das análises, sendo coletadas amostras entre 5 e 8 cm abaixo da superfície do solo, em um raio de aproximadamente 5 cm. Foram coletadas um total de 6 amostras, cada uma com aproximadamente 100 gramas, e posteriormente após homogeneização e secagem da amostra, foi retirada uma pequena parte, 10g representativas do todo, de maneira como pode ser observado na Figura 2, pois o equipamento de Raio X só possibilita leituras em pequenas quantidades de amostras. A escolha das amostras buscou abranger de maneira mais ampla a região a ser analisada.



Figura 2 – Amostras prontas para análise no equipamento de fluorescência de raios-X.

Fonte: do autor, 2018.

A coleta das amostras ocorreu em apenas um dia, devido à presença de chuvas intensas na região. Após coletadas as amostras, foram secadas a temperatura ambiente ao abrigo de umidade, por aproximadamente três dias, de maneira a retirar a umidade presente nas amostras, que poderia influenciar nos resultados. Após secadas as amostras, cada uma passou por no mínimo 3 (três) análises, utilizando-se a espectrometria de fluorescência de raios-X. Os dados médios das análises de cada amostra são apresentados logo abaixo no tópico dos resultados e discussões.

Os pontos coletados são apresentados na Figura 3, onde buscou-se abranger representativamente a área do campus Caçapava.



Figura 3 – Localização dos pontos amostrados.

Fonte: Google Earth, 2018.

O campus Caçapava do Sul abrange uma área aproximadamente de 49800 m², porém parte dessa área, cerca de 15900 m² corresponde a um “banhado”, o qual impossibilitou a coleta das amostras de forma mais distribuída dentro do perímetro. Porém possibilitou a coleta em pontos estratégicos onde construções estão em

avanço.

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

A partir dos resultados das análises com o FRX, trabalhou-se com os dados de maneira a organizá-los e demonstrá-los em planilha eletrônica, assim gerando a Tabela 1, que contém os dados das médias das análises de cada amostra, como pode ser observado logo abaixo. Os resultados são apresentados em porcentagens (%), ou seja, representa a quantidade do mineral dentro da amostra analisada (100%). Nas amostras pôde-se verificar a presença de material orgânico, assim como alguma porcentagem muito pequena de umidade, assim os resultados apresentados não totalizarão os 100% somente com os metais constituintes. Assim como também há os espaços vazios entre a matéria, o qual possibilita a passagem de ar ou até mesmo água, não necessariamente visível a olho nu.

ID	P6	P2	P4	P5	P3	P1
Mg	3,37	2,43	2,57	1,08	3,25	2,44
Al	15,40	36,75	19,64	17,68	17,49	15,70
Si	42,20	35,70	39,40	45,40	28,50	45,00
P	0,00	0,00	0,03	0,00	0,00	0,07
S	0,03	0,00	0,01	0,00	0,03	0,02
Cl	0,00	0,01	0,05	0,06	0,06	0,05
K	1,71	3,95	1,44	2,02	1,12	1,70
Ca	1,24	0,20	0,43	0,32	0,32	0,53
Ti	0,61	0,28	0,29	0,41	0,38	0,35
Mn	0,04	0,02	0,02	0,02	0,02	0,04
Fe	2,32	3,30	2,02	1,49	2,25	1,39
Co	0,00	0,00	0,08	0,06	0,08	0,06
Rb	0,02	0,04	0,00	0,00	0,00	0,00
Sr	0,03	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Y	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00
Zr	0,10	0,05	0,00	0,00	0,00	0,00
Nb	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00
Mo	0,00	0,00	0,02	0,02	0,00	0,02
Rh	0,09	0,09	0,35	0,33	0,39	0,36
Cd	0,17	0,18	0,13	0,10	0,13	0,11
Ce	0,12	0,15	0,18	0,10	0,12	0,13
Pd	0,00	0,06	0,00	0,00	0,00	0,00

Tabela 1 – Apresentação dos resultados em % das amostras analisadas pelo raio-x.

Fonte: do autor, 2018.

Pode-se observar a presença predominante de Al e Si em todas as amostras, e uma quantidade significativa de Mg, Fe e K, constituindo assim, um solo com características semelhantes as apresentadas por IBGE (2018) no contexto geológico deste trabalho.

Uma atenção especial deve ser dada a amostra P2, pois essa já se diferenciou claramente no momento da coleta, pelo seu aspecto visual diferente das demais, onde a amostra P2 apresentou cor avermelhada/amarronzada, enquanto as demais amostras apresentaram tonalidades próximas a preto. Pode-se observar nessa amostra (P2), que a presença de Al, K e Fe foi mais elevada em comparação as demais amostras, justificando assim sua tonalidade diferenciada. Essa diferenciação da amostra P2 pode estar correlacionada com seu ponto de coleta, pois o local pode ter sido alterado em função da proximidade das construções prediais mais recentes da Unipampa.

4 | CONSIDERAÇÕES FINAIS

O instrumento de Fluorescência de Raios-X mostra-se como uma técnica muito rápida e eficaz, possibilitando medidas quantitativas e qualitativas, muitas vezes superior aos métodos clássicos, podendo ser aplicada em amostras líquidas ou sólidas, sem a necessidade de um tratamento muito intensivo para a preparação dessas amostras e trazendo também como vantagem de ser um método não destrutivo.

Para uma precisão mais adequada nas análises, requer que o equipamento passe por calibrações constantemente, assim como cuidados no manuseio, métodos matemáticos para minimizar efeitos insatisfatórios das análises, assim como configurações adequadas do equipamento objetivando minerais mais específicos a serem analisados.

Embora não atinja limites de detecção comparáveis aos alcançados por outras técnicas de análise como absorção atômica, que propõem uma alta precisão no mapeamento de dados, a Fluorescência de Raios-X possui amplas vantagens, como o baixo custo de análise, geralmente requer baixo consumo de reagentes e vidraria, gera pouco ou nenhum resíduo, o que também a torna ideal para se trabalhar em análises de rotina.

O presente trabalho pode servir de suporte a futuras pesquisas realizadas na região estudada, pois apresenta de maneira mais geral a presença de minerais constituintes do solo orgânico, podendo assim ser realizada mais amostras de maneira a adensar a malha, para obter uma maior precisão e confirmação dos valores obtidos. Assim como para futuros estudos geológicos e ambientais, sejam para preservação e manutenção do meio ambiente, como para a construção de novas

edificações do campus, que certamente ocorrerá com o crescimento e investimento de nossa Universidade.

REFERÊNCIAS

BRÜKER. **User Guide**: S1 Turbo^{SD} Handheld XRF Analyser, 2009.

CIVICI, N.; VAN GRIEKEN, R. **Energy-Dispersive X-Ray Fluorescence Analysis in Geochemical Mapping**. X-Ray Spectrometry: An International Journal, v. 26, n. 4, p. 147-152, 1997.

DORNELES, F. T. **Controle e previsão de vibrações e ruídos gerados por desmonte de rochas com explosivos**. Universidade Federal do Pampa. Trabalho de conclusão de curso. Caçapava do Sul, 2013.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. **Diretoria de Geociências – DGC**. Disponível em: <<http://mapas.ibge.gov.br/tematicos/solos.html>>. Acesso em 01/09/2018.

NAGATA, Noemi *et al.* **Métodos matemáticos para correção de interferências espectrais e efeitos interelementos na análise quantitativa por fluorescência de raios-X**. Química Nova, 2001.

PORCHER, C. A.; LOPES, R. C.; J. A. FONSECA. **Programa levantamentos geológicos básicos do Brasil. Ministério de Minas e Energia, Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais - CPRM**. Cachoeira do Sul, Folha SH.22-Y-A. Brasília, Distrito Federal, 2000.

VAN GRIEKEN, R. VAN'T DACK, L., Dantas, C. C., Dantas, H. D. S. **Soil analysis by thin-film energy-dispersive X-ray fluorescence**. *Analytica Chimica Acta*, v. 108, p. 93-101, 1979.

AVALIAÇÃO DE ESTABILIDADE DAS MICROCÁPSULAS DE GALACTOMANANA CONTENDO LICOPENO

Data de aceite: 29/11/2019

Francisco Valmiller Lima de Oliveira

Universidade Estadual do Ceará
Fortaleza – CE

Antonia Fadia Valentim de Amorim

Universidade Estadual do Ceará
Fortaleza – Ceará

Amanda Maria Barros Alves

Universidade Estadual do Ceará
Fortaleza – Ceará

Adriele Sousa Silva

Universidade Estadual do Ceará
Fortaleza – Ceará

Sonia Maria Costa Siqueira

Universidade Estadual do Ceará
Fortaleza – Ceará

Raquel Santiago de Melo

Universidade Estadual do Ceará
Fortaleza – Ceará

RESUMO: O licopeno é um carotenoide importante para a saúde humana, atuando na redução de riscos de doenças crônicas como o câncer de próstata e mama e também doenças cardiovasculares. Porém, pelo alto grau de instaurações, o licopeno tem tendência a isomerização e oxidação. Nessa perspectiva, a microencapsulação desses pigmentos

possui o objetivo de prevenir a degradação do encapsulado, conservando assim, as propriedades do mesmo mediante exposição a luz, oxigênio, e demais fatores, que possam contribuir para a oxidação. As microcápsulas de galactomanana contendo licopeno foram obtidas pela técnica de *Spray drying* e submetidas aos testes de estabilidade.

PALAVRAS-CHAVE: Microcápsulas. Licopeno. Estabilidade.

STABILITY EVALUATION OF GALACTOMANNAN MICROCAPSULES CONTAINING LYCOPENE

ABSTRACT: Lycopene is an important carotenoid for human health, acting to reduce the risk of chronic diseases such as prostate and breast cancer as well as cardiovascular disease. However, due to the high degree of establishment, lycopene tends to isomerization and oxidation. In this perspective, the microencapsulation of these pigments has the objective of preventing the degradation of the encapsulate, thus conserving its properties through exposure to light, oxygen, and other factors that may contribute to oxidation. The galactomannan microcapsules containing lycopene were obtained by spray drying technique and subjected to stability tests.

KEYWORDS: Microcapsules. Lycopene

Stability.

1 | INTRODUÇÃO

O licopeno, um importante bioativo, vem sendo amplamente estudado em virtude de seus inúmeros benefícios à saúde. Alguns estudos revelaram que a ingestão e os níveis séricos de licopeno estão inversamente relacionados ao risco de doenças crônicas (BAZANA, 2015).

Embora o licopeno contribua significativamente por seus inúmeros benefícios à saúde, sua estrutura química, que é responsável por suas propriedades antioxidantes, anticarcinogênica e efeito contra doenças cardiovasculares, faz com que esse carotenoide seja susceptível à degradação oriunda de agentes externos, como calor, exposição a luz e oxigênio, restringindo a sua utilização em alguns produtos (MONTENEGRO et al., 2004).

Desse modo, para prevenir a perda de compostos bioativos, são utilizadas técnicas que possam proteger este material, com o intuito de aumentar a sua estabilidade.

Nesse contexto, o presente trabalho teve como objetivo microencapsular o licopeno, utilizando como agente encapsulante o polímero galactomanana, pela técnica de Spray drying. As microcápsulas de galactomanana contendo licopeno, foram submetidas a teste de estabilidade.

2 | METODOLOGIA

O licopeno foi fornecido pela Profa. Dra. Adriany das Graças Nascimento Amorim (Universidade de São Paulo – USP) e as sementes de Flamboyant (*Delonix régia*), que foram coletadas no Campus da Universidade Estadual do Ceará (UECE).

O presente trabalho foi desenvolvido no Laboratório de Tecnologia Química (UECE), que forneceu as microcápsulas de galactomanana contendo licopeno e Laboratório de Polímeros e Inovação de Materiais (UFC), que realizou o procedimento de microencapsulação pela técnica de *Spray drying* utilizando o equipamento spray-dryer (LM MSD 1.0, Labmaq do Brasil).

Testes de estabilidade

O estudo de estabilidade possibilita o fornecimento de informações que indicam a estabilidade relativa de um determinado produto nas mais diferentes condições em que possa ser condicionado, desde a produção até o fim de sua validade, dessa forma, revela o tempo de vida útil do material (ANVISA).

O ciclo gela-degela consiste em submeter as micropartículas em diferentes

temperaturas, no qual um ciclo é composto pela alternância das condições, na qual passam 24 horas a 4° C e em seguida passam 24 horas a 40° C. O teste é constituído por seis ciclos.

O estresse térmico é um teste onde as microcápsulas são submetidas ao aumento gradativo da temperatura. Inicialmente são condicionadas a uma temperatura de 40 a 80° C. Programando-se o aumento da temperatura de 5° C e mantendo-se por trinta minutos a cada temperatura e é analisada as características das amostras quanto as suas propriedades organolépticas.

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

As microcápsulas contendo licopeno apresentaram coloração amarelada e morfologia esférica. Após a realização do ciclo gela-degela, realizou-se a análise organoléptica, observando-se que as microcápsulas não apresentaram nenhuma modificação na cor e nem na morfologia.

Quando as microcápsulas sofreram o estresse térmico resistiram, observou-se que com temperaturas elevadas, superiores a 70° C, as micropartículas apresentam perda de massa, possivelmente isso ocorre pela presença de água nas microcápsulas, ou seja indicando que quando foram levadas para secagem no *Spray drying*, não foram totalmente secas, logo com temperaturas elevadas ocorre a evaporação da mesma e, por conseguinte, perda de massa do material final (Figura 1).

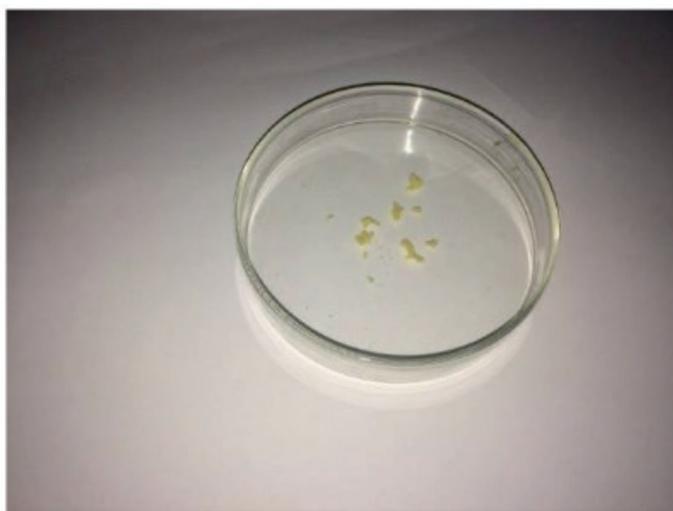


Figura 1 – Microcápsulas após o teste de estresse térmico

Fonte: Próprio autor.

Comparativo das microcápsulas antes e depois dos testes de estabilidade (Figura 2).

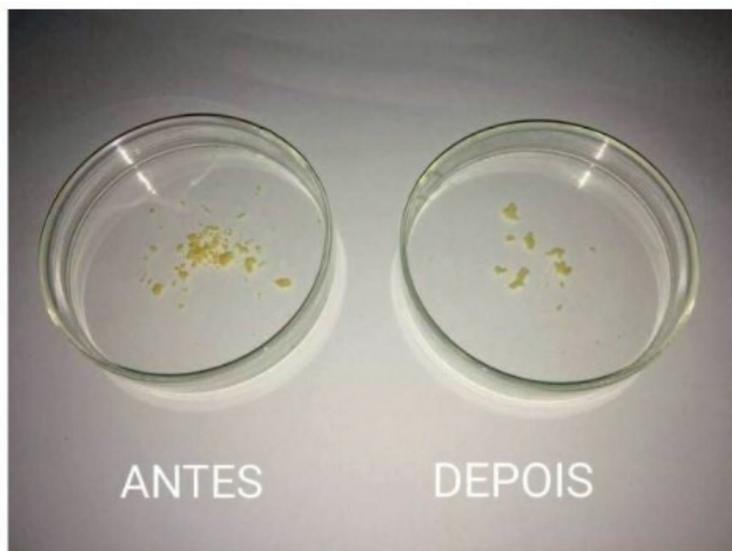


Figura 2 - Comparativo das microcápsulas antes e depois dos testes

Fonte: Próprio autor.

4 | CONCLUSÃO

Mediante a realização dos testes de estabilidades e posteriormente a avaliação das microcápsulas, observou-se que o material em questão manteve-se estável ao longo dos testes empregados que foram o teste de estresse térmico e ciclo gela-degela.

Vale ressaltar que este trabalho preocupou-se exclusivamente avaliar a estabilidade das microcápsulas de galactomanana contendo licopeno. Para resultados precisos de eficiência do encapsulamento dentre outras informações é necessário dar continuidade a pesquisa e realizar outros testes, que é um objetivo futuro.

Com isso, pode-se concluir que a microencapsulação utilizando a galactomanana como agente encapsulante do licopeno, no que diz respeito a estabilidade, foi positivo, visto que os testes realizados mostraram a alta estabilidade na análise das microcápsulas.

REFERÊNCIAS

ANVISA, A. N. **Guia de estabilidade de produtos cosméticos**. Serie calidad en cosméticos, 2004.

BAZANA, Maiara Taís et al. **Nanoencapsulação de licopeno em alimentos**. *Ciência e Natura*, v. 37, n. 5, p. 38-48, 2015.

BRASIL. Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Guia de estabilidade de produtos cosméticos**. Brasília, 2004.

GIOVANNUCCI, E. **Tomatoes, tomato-based products, lycopene, and cancer: review of the**

epidemiologic literature. J. Natl. Cancer Inst. 1999;91(4):317-331.

LEVY, J. et al. **Lycopene is a more potent inhibitor of human cancer cell proliferation than either alpha-carotene or beta-carotene.** Nutr. Cancer Int. J. 1995;24:257–266.

MATOS, F. C. **Caracterização físico-química de galactomananas de Adenantha pavonina (Carolina) e Delonix regia (Flambuoyant) reticuladas com trimetafosfato de sódio.** Dissertação (Mestrado em Farmácia), Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Araraquara, 2008.

MATSUHIRO, B., Presle, L. C., Saenz, C., and Urzua, C. C. **Structural determination and chemical modifications of the polysaccharide from seeds of Prosopis chilensis mol. (Stuntz).** *J. Chil. Chem. Soc.* 51, 1–6, 2006.

MONTENEGRO, M. A.; RIOS, A. D. O.; MERCADANTE, A. Z.; NAZARENO, M. A.; BORSARELLI, C. D. **Model studies on the photosensitized isomerization of bixin.** Journal of agricultural and food chemistry, v. 52, n. 2, p. 367-373, 2004.

WONG, D. W. S. **Química de los alimentos: mecanismos y teoria.** Editorial Acribia S.A., Zaragoza, 1995, pp. 165-215.

CARBOXIMETILQUITOSANA COMO AGENTE BIOADSORVENTE DE ÍONS Cd^{+2}

Data de aceite: 29/11/2019

João Lucas Isidio de Oliveira Almeida

Universidade Estadual do Ceará, Programa de Pós-Graduação em Ciências Naturais

Fortaleza – Ceará

Flávia Oliveira Monteiro da Silva Abreu

Universidade Estadual do Ceará, Programa de Pós-Graduação em Ciências Naturais

Fortaleza – Ceará

Carlos Emanuel de Carvalho Magalhães

Universidade Estadual do Ceará, Departamento de Química

Fortaleza - Ceará

RESUMO: Biopolímeros são uma alternativa viável para a adsorção de metais tóxicos devido ao baixo custo de obtenção e elevada eficiência. Modificações estruturais nestes podem ser feitas para aumentar seu potencial como material adsorvente. Este trabalho tem como objetivo a modificação de quitosana via carboximetilação para realizar um estudo de adsorção de íons Cd^{+2} em diferentes valores de pH. O potencial de adsorção foi feito a partir de estudos cinéticos que demonstrou um baixo tempo de equilíbrio e que a amostra obedece a uma cinética de pseudosegunda ordem, caracterizando uma quimissorção, além de elevada remoção de Cd^{+2} que aumentou à

medida que o pH do meio foi elevado. Com isso conclui-se que a carboximetilquitosana é um ótimo material adsorvente de íons Cd^{+2} .

PALAVRAS-CHAVE:

Carboximetilação. Adsorção.

Cádmio.

CARBOXYMETHYLCHITOSAN AS

BIOADSORBENT AGENT OF CD^{+2} IONS

ABSTRACT: Biopolymers are a viable alternative for the adsorption of toxic metals due to the low cost of obtaining and high efficiency. Structural modifications in these can be made to increase their potential as adsorbent material. This work aims to modify chitosan via carboxymethylation to perform an adsorption study of Cd^{+2} ions at different pH values. The potential of adsorption was made from kinetic studies that demonstrated a low time of equilibrium and that the sample obeys a second order kinetics, characterizing a chemisorption, in addition to high Cd^{+2} removal that increased as the pH of the medium was raised. With this it is concluded that carboxymethylchitosan is an excellent adsorbent material of Cd^{+2} ions.

KEYWORDS: Cadmium. Carboxymethylation. Adsorption.

1 | INTRODUÇÃO

O processo de recuperação de íons de

metais de efluentes industriais ou urbanos, especialmente os que são considerados tóxicos para os seres humanos, animais e plantas, é uma questão importante para a segurança e sustentabilidade dos recursos ambientais (LI *et al.*, 2013).

A adsorção é uma das alternativas promissoras para esse tratamento e diante dessa realidade existem grandes estudos nos últimos anos para encontrar adsorventes biodegradáveis como plantas, algas e outros biomateriais que podem recuperar íons metálicos (DHIR; SRIVASTAVA, 2011; ARECO *et al.*, 2012; SHARMA ; BHATTACHARYYA, 2005).

A afinidade de derivados da quitosana para íons metálicos, tais como cobre, chumbo, cádmio, níquel, cobalto e cálcio foi relatada na literatura, o que permite a sua aplicação para o tratamento de efluentes industriais, sendo que a carboximetilquitosana (CMQ) apresenta algumas vantagens em relação a quitosana (QUI), apresentando afinidade para um maior número de íons (ABREU; CAMPANA FILHO, 2005).

Portanto, devido às características favoráveis o presente trabalho consiste na síntese de CMQ e a realização de um estudo de adsorção de Cd^{+2} em diferentes valores de pH para a obtenção da melhor condição experimental além da determinação do modelo cinético ao qual obedece a amostra.

2 | MATERIAIS E MÉTODOS

Reagentes: Quitosana (Polymar), Ácido monocloroacético (Dinâmica), Álcool Isopropílico (Dinâmica), Álcool Metílico (Neon), Hidróxido de Sódio (Cromoline).

Reação de Carboximetilação: Em um erlenmeyer de 125mL foram adicionados 40mL de álcool isopropílico seguido de 2g de quitosana mantendo a suspensão sob agitação. Em seguida foram gotejados gradualmente 25mL de NaOH – 5M durante 30 min e a mistura continuou sob agitação. Após 30 min foi adicionado ácido monocloroacético na razão em massa 3:1 gradualmente por um período de 10 min e a mistura reacional foi aquecida até 50 °C por um período de 4 horas. Após esse período a amostra foi filtrada, lavada com metanol e seca em uma estufa a 60 °C. O grau de substituição da carboximetilquitosana foi determinado por titulação, conforme metodologia descrita por ABREU (2008).

As amostras foram caracterizados por espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) em um modelo Nicolet iS5 (Thermo Scientific) para verificação do surgimento de novos grupos funcionais em função da reação de a modificação.

Para a realização do teste de adsorção foi usado 50mg de CMQ em 50mL de solução de Cd^{+2} com concentração de 200mg/L em pH 5, 7 e 8,5, cuja adsorção foi medida por espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS) retirando-se alíquotas em tempos pré determinados.

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

A síntese da carboximetilquitosana mostrou-se eficaz na formação de um derivado de maior solubilidade em meio aquoso, apresentando 56% de grau de substituição determinado por titulação.

A quitosana e o derivado carboximetilado foram observados por FTIR conforme consta na Figura 1. Observa-se na quitosana uma banda intensa em 3426.14cm^{-1} devido ao estiramento $-\text{OH}$ que se sobrepõe ao estiramento amino nessa região, uma banda em 1590.34cm^{-1} referente a flexão $-\text{NH}$ (amida II), estiramento $\text{C}=\text{O}$ (amida I) do grupo acetamida, proveniente da quitina, devido a incompleta desacetilação em 1656.05cm^{-1} , estiramento dos grupos $-\text{CH}$ alifáticos em 2880.08cm^{-1} e um estiramento $-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$ entre 1200cm^{-1} e 800cm^{-1} (LOPES *et al.*, 2009). A CMQ mostrou o aparecimento da banda em 1734cm^{-1} indicando a interação de dímeros carboximéticos ($\text{O}=\text{COH}\dots\text{O}=\text{COH}$). Pode-se observar que o pico característico da amida I se deslocou de 1656cm^{-1} para 1623cm^{-1} devido a formação de interações do tipo ligação de hidrogênio entre o grupo amida e o carboximético ($\text{O}=\text{CNH}_2\dots\text{O}=\text{COH}$) (SPINKS *et al.*, 2006), constatando que a modificação ocorreu com sucesso.

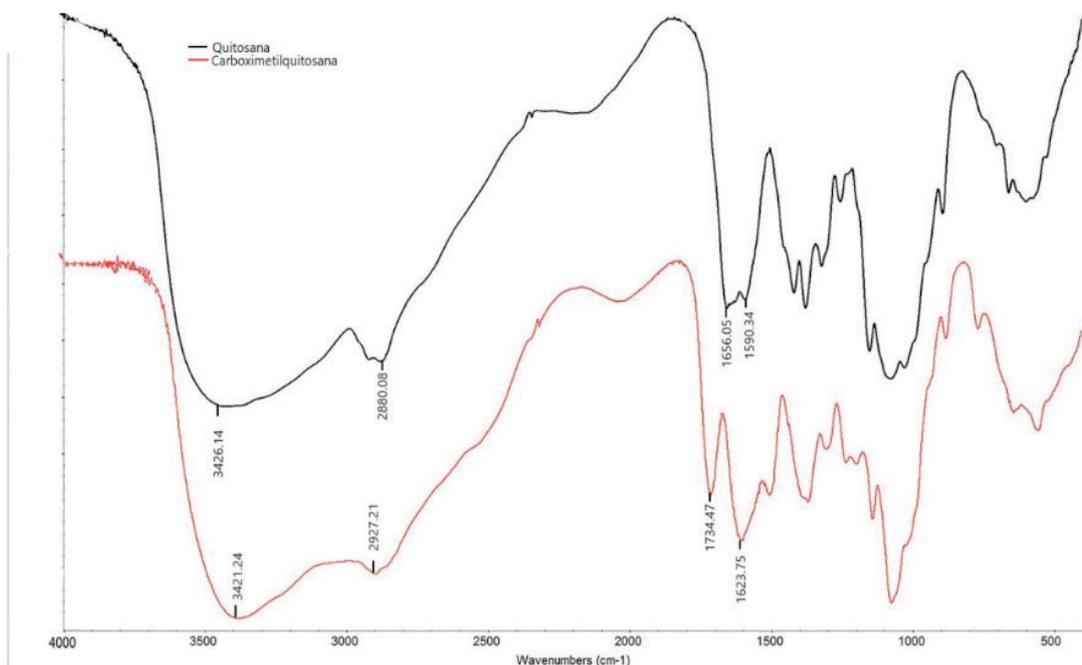


Figura 1: Espectros na região do infravermelho das amostras de quitosana pura e carboximetilquitosana.

Na Fig. 2 constam os resultados gráficos referentes aos testes de adsorção. Foi avaliada a porcentagem de adsorção em função do pH (Fig. 2a). Observou-se que houve uma grande capacidade de adsorção de íons Cd em todos os pHs testados, com valores acima de 77%. No entanto, houve uma maior eficiência na remoção de Cd(II) à medida que o pH aumentou, apresentando 85% de adsorção. Isso é devido ao fato de que em pH ácido os grupos amino estão protonados, e a medida que o pH

aumenta ocorre a sua desprotonação além da formação de grupos carboxilatos com carga negativa que interagem de forma mais forte levando a formação de complexos com os íons cádmio favorecendo o processo de adsorção (EVANS *et al.*, 2012; RAMANERY *et al.*, 2014; RAMANERY *et al.*, 2013).

No estudo de cinética de adsorção em pH ácido (Fig. 2b), neutro (Fig.2.c) e básico (Fig. 2d), o modelo pseudosegunda ordem foi o que melhor se adequou para a CMQ, com índice de correlação (R^2) acima de 0,9. Este resultado indica que o processo de adsorção ocorre por quimiosorção (LIAO *et al.*, 2016). Este modelo considera que o processo de adsorção é controlado por um mecanismo de adsorção química, envolvendo compartilhamento ou transferência de elétrons entre o adsorvente e o adsorvato (ZHANG *et al.*, 2014).

Comparando-se na literatura os resultados obtidos com os para a quitosana pura, LI *et al.* (2016) realizaram testes de adsorção de Cd(II) com quitosana pura em diferentes faixas de pH, no intervalo estudado em seu trabalho o máximo de remoção foi cerca de 34% mantendo-se praticamente constante entre pH 5 e 8, apresentando uma taxa de remoção consideravelmente menor que do a carboximetilquitosana obtida neste trabalho, comprovando-se a sua eficiência.

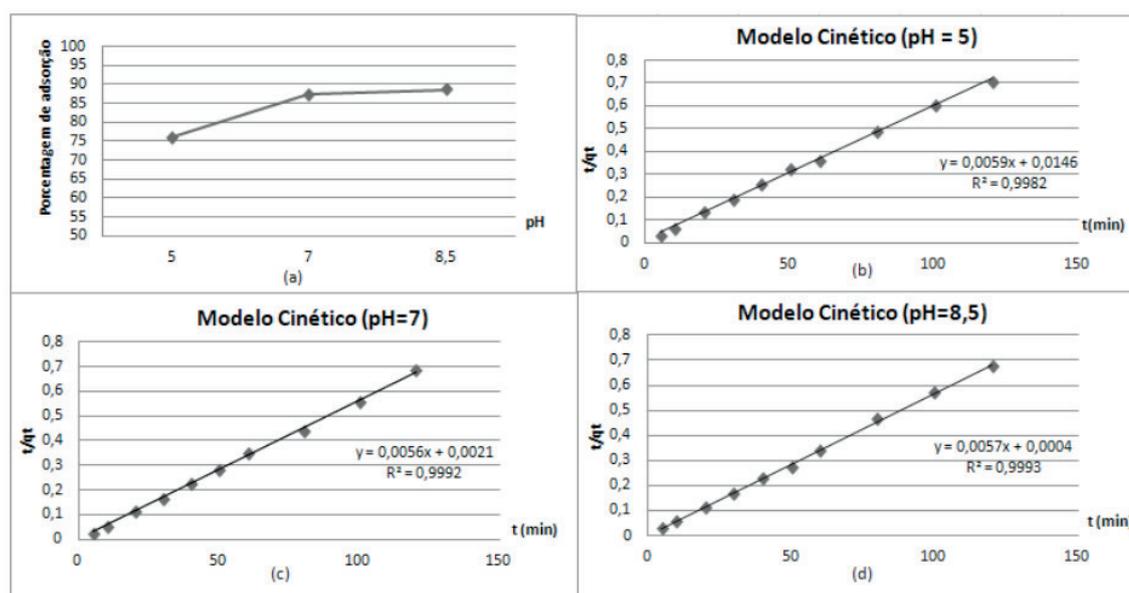


Figura 2: Porcentagem de adsorção *versus* pH e modelos cinéticos de pseudo segunda ordem.

4 | CONCLUSÕES

Os resultados mostraram que foi obtido com sucesso o produto carboximetilquitosana com considerável grau substituição. Através da comparação com dados da literatura o bioadsorvente apresentou uma maior taxa de remoção de íons Cd^{+2} do que a quitosana pura, mostrando que a modificação potencializa a capacidade de adsorção. O pH de 8,5 foi onde ocorreu uma maior porcentagem

de adsorção da carboximetilquitosana, que é justamente onde a quitosana possui limitação de aplicabilidade. O modelo cinético que melhor descreve o processo de adsorção é o de pseudosegunda ordem indicando que predomina a quimiossorção.

REFERÊNCIAS

- ABREU, F.O.M.S. **Síntese e caracterização de hidrogéis biodegradáveis a base de Quitosana com morfologia controlada com potencial aplicação como carreadores de fármacos.** 2008. 128p. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto alegre, 2008.
- ARECO, M.M., HANELA, S., DURAN, J., DOS SANTOS AFONSO, M.. **Biosorption of Cu(II), Zn(II), Cd(II) and Pb(II) by dead biomasses of green alga *Ulva lactuca* and the development of a sustainable matrix for adsorption implementation.** *Journal of Hazardous Materials*, v.213–214, p.123–132, 2012.
- DHIR, B.; SRIVASTAVA, S. **Heavy metal removal from a multi-metal solution and wastewater by *Salvinia natans*.** *Journal of Ecological Engineering*, v.37, p.893-896, 2011.
- RAMANERY, F. P.; MANSUR, A. A. P.; BORSAGLI, F. G. L. M.; MANSUR, H. S. **Green and facile synthesis of water-soluble ZnS quantum dots nanohybrids using chitosan derivative ligands,** *Journal of Nanoparticle Research*, v.16, 2014.
- RAMANERY, F.P; MANSUR, A. A. P; H. S, MANSUR, **One-step colloidal synthesis of biocompatible water-soluble ZnS quantum dot/chitosan nanoconjugates,** *Nanoscale Research Letters*, v.8, 2013.
- EVANS, J.R.; DAVIDS, W.G.; MACRAE, J.D.; AMIRBAHMAN, A. **Kinetics of cadmium uptake by chitosan-based crab shells,** *Water Research*, v.36, p.3219–3226, 2002.
- LI, X.; LIU, S.; NA, Z.; LU, D.; LIU, Z. **Adsorption, concentration, and recovery of aqueous heavy metal ions with the root powder of *Eichhornia crassipes*.** *Journal of Ecological Engineering*, v.60, p.160-166, 2013.
- LI, M.; ZHANG, Z.; LI, R.; WANG, J.J.; ALI, A. **Removal of Pb(II) and Cd(II) ions from aqueous solution by thiosemicarbazide modified chitosan.** *International Journal of Biological Macromolecules*, v.86, p.876-884, 2016.
- LIAO, B.; WEI-YI, S.; GUO, N.; DING, S.; SU, S; **Equilibriums and kinetics studies for adsorption of Ni (II) ion on chitosan and its triethylenetetramine derivative.** *Colloids Surf. A Physicochem. Engenharia Asp.*, v.501, p.32-41, 2016.
- LOPES, E.C.N.; SOUSA, K.S.; AIROLDI, C. **Chitosan–cyanuric chloride intermediary as a source to incorporate molecules—Thermodynamic data of copper/biopolymer interactions** *Thermochimica Acta*, v.483, p.21-27, 2009.
- SHARMA, A., BHATTACHARYYA, K.G. **Azadirachta indica (Neem) Leaf Powder as a Biosorbent for Removal of Cd(II) from Aqueous Medium.** *Journal of Hazardous Materials.*, v.125, p.102, 2005.
- SPINKS, G.M.; LEE, C.K.; WALLACCE, G.G.; KIM, S.I.; KIM, S.J. **Behavior of chitosan hydrogels. In Ionic Liquid – Water Binary Systems.** *Langmuir*, v.22, p.9375-9379, 2006.
- ZHANG, R.; ZHANG, J.; ZHANG, X.; DOU, C; HAN, R., **Adsorption of Congo red from aqueous solutions using cationic surfactant modified wheat straw in batch mode: Kinetic and equilibrium study.** *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, v.45, n.5, p.2578-2583, 2014.

CINÉTICA DO RETARDAMENTO DA OXIDAÇÃO DO BIODIESEL DE ÓLEO DE PINHÃO MANSO PELA AÇÃO DA CURCUMINA COMO ANTIOXIDANTE

Data de aceite: 29/11/2019

Adriano Gomes de Castro

Universidade Federal do Piauí, Departamento de Química, Teresina- PI

Carla Verônica Rodarte de Moura

Universidade Federal do Piauí, Departamento de Química, Teresina- PI

Edmilson Miranda de Moura

Universidade Federal do Piauí, Departamento de Química, Teresina- PI

Barbara Cristina da Silva

Universidade Federal do Piauí, Departamento de Química, Teresina- PI

Leanne Silva de Sousa

Instituto Federal do Piauí, Campos Valença, Valença- PI

Juracir Francisco de Brito

Universidade Federal do Piauí, Departamento de Química, Teresina- PI

Darlisson Slag Neri Silva

Universidade Federal do Piauí, Departamento de Química, Teresina- PI

Francisco Cardoso Figueiredo

Universidade Federal do Piauí, Colégio Técnico de Teresina, Teresina- PI

RESUMO: Biodieseis são facilmente oxidados pelo oxigênio atmosférico, por temperaturas elevadas, umidade e luz, isso devido à presença de insaturações nas cadeias carbônicas dos

ésteres que o compõem, afetando diretamente em sua estabilidade oxidativa, que é uma característica que está relacionada ao seu uso e armazenamento. Com isso torna-se necessário a adição de anti-oxidantes que inibem a oxidação. É interessante melhorar a qualidade do biodiesel referente à estabilidade oxidativa, utilizando aditivos antioxidantes naturais como o a curcumina. Com isso, pretende-se avaliar o potencial antioxidante da curcumina através de análises de estabilidade oxidativa, pelo método rancimat, do biodiesel de óleo de pinhão manso. Também pretende-se avaliar a cinética de oxidação desse biodiesel, pela adição de curcumina como aditivos antioxidantes, bem como uma possível validade do biodiesel, com relação a oxidação, em temperatura ambiente.

PALAVRAS-CHAVE: pinhão-manso, estabilidade oxidativa, biodiesel, rancimat.

KINESE OF DELAY OF PINHÃO OIL BIODIESEL OXIDATION BY CURCUMINE ACTION AS ANTIOXIDANT

ABSTRACT: Biodiesels are easily oxidized by atmospheric oxygen, high temperatures, humidity and light. Due to the presence of unsaturated carbon chains of the esters that compose it, directly affecting its oxidative stability, which is a feature that is related to its use and storage. Thus, it is necessary to add

antioxidants that inhibit oxidation. It is interesting to improve the quality of biodiesel regarding oxidative stability using natural antioxidant additives such as curcumin. Thus, it is intended to evaluate the antioxidant potential of curcumin through rancimat oxidation stability analysis of jatropha oil biodiesel. It is also intended to evaluate the oxidation kinetics of this biodiesel by the addition of curcumin as antioxidant additives, as well as a possible validity of biodiesel with respect to oxidation at room temperature. **KEYWORDS:** *Jatropha curcas*, oxidative stability, biodiesel, rancimat.

1 | INTRODUÇÃO

É grande a busca por fontes renováveis de energia para a produção de combustíveis, onde se destacam o etanol, o biogás (metano), e os ésteres metílicos de ácidos graxos, o biodiesel, oriundo de óleos vegetais ou gorduras animais (MOURA et al., 2010). No entanto devido à sua baixa estabilidade oxidativa é necessária muitas vezes a adição de antioxidantes (ISSARIYAKUL; DACAI, 2014).

Um aspecto importante, com relação à qualidade do biodiesel, está relacionado à estabilidade durante o armazenamento. O biodiesel é relativamente instável durante o armazenamento, uma vez que ele é lentamente oxidado pelo oxigênio atmosférico, sendo também afetado por elevadas temperaturas, umidade e luz (JAKERIA et al., 2014). A velocidade da oxidação dos ácidos graxos é relativa não somente ao número de duplas ligações na cadeia carbônica dos ácidos graxos, mas também à localização das insaturações. Em particular, os sítios bis-alílicos são mais reativos para formação de radicais livres, eles reagem diretamente com o oxigênio para formar peróxidos que ocasionam instabilidade do biodiesel (MACHADO et al., 2013).

No Brasil, cerca de 80% da produção de biodiesel é realizada utilizando óleo de soja que é composto em sua maioria por ácidos graxos que contêm duplas e triplas ligações, os ácidos linoleico e linolênico (PARENTE, 2003). Embora o biodiesel de soja seja uma alternativa bastante atrativa, ele tem a desvantagem de ser susceptível à oxidação quando estocado por longos períodos.

Como alternativa ao biodiesel de soja, pode ser utilizado o biodiesel de pinhão-mansão (*Jatropha curcas* L.) que é uma planta pertencente à família das Euforbiáceas, a mesma família a qual pertence a mandioca e a mamona, sendo a mesma nativa do Brasil. As pesquisas envolvendo o pinhão-mansão ainda são bastante restritas, pois existem poucos resultados na área de pesquisa científica que estão relacionados a essa espécie (OLIVEIRA, 2010).

O óleo do pinhão-mansão possui elevado teor de ácido oleico, que possui apenas uma dupla ligação presente na cadeia, com isso, não há a elevada disponibilidade de sítios ativos para a ocorrência da oxidação. O processo oxidativo pode ser

retardado quando se minimiza as condições que favorecem a iniciação das reações de oxidação ou pela adição de antioxidantes (KREIVAITIS et al, 2013).

Antioxidantes sintéticos podem ser utilizados para a prevenção das reações de oxidação no biodiesel e em outros combustíveis. Alguns antioxidantes naturais como os tocoferóis, ácido ascórbico, carotenoides e flavonóides têm sido usados também para esse fim e esses são antioxidantes naturais e não tóxicos (DAS et al, 2009). Observando as desvantagens do uso de antioxidantes sintéticos, pesquisas têm sido feitas no intuito de se encontrar cada vez mais antioxidantes naturais que desempenhem o mesmo papel dos sintéticos.

A origem da planta *Curcuma longa* L., que pertence à família Zingiberaceae é a Índia. A planta é distribuída pelas regiões tropicais e subtropicais do mundo, sendo amplamente cultivado em países do sudeste asiático. Quimicamente, a curcumina é denominada de acordo com a IUPAC de (1E,6E)-1,7-bis (4-hydroxy-3-methoxyphenyl) -1,6-heptadiene-3,5-dione. Ela foi isolada pela primeira vez em 1815 do rizoma da planta *Curcuma longa* L., e obtida em forma cristalina em 1870. A curcumina é um pó amarelo alaranjado, solúvel em óleo, pouquíssimo solúvel em água em pH ácido e neutro, e solúvel em solução aquosa alcalina, etanol e acetona. A solubilidade em água é muito baixa em pH<7,5 obtendo-se soluções de cor amarela. Em pH> 7,5, a cor muda para vermelho (GOEL et al., 2008).

Vários estudos demonstraram seus efeitos benéficos no tratamento de várias patologias, tais como: doenças biliares (NIEDERAU e GOPFERT, 1999), diabetes (SRIVIVASAN et al., 2003), câncer (AGGARWAL et al., 2003; YOUSSEF et al., 2004), mal de Alzheimer (RINGMAN et al., 2005). Apresenta ainda propriedades: antiinflamatória (BALASUBBRANYAM et al., 2003), antiparasitária (PEREZ-ARRIAGA et al., 2006) e antioxidante (SCARTEZZINI; SPERONI, 2000).

Quanto à ação antioxidante, a curcumina impede a peroxidação lipídica, atuando, portanto, na proteção de biomoléculas, incluindo também o DNA, em relação a danos oxidativos. Alguns estudos revelaram que a tetrahidrocurcumina é tão eficiente quanto à curcumina em relação à sua capacidade antioxidante e na prevenção do câncer (SOMPARN et al., 2007). Estudos mostraram que a curcumina apresenta um efeito antioxidante muito eficaz. O seu efeito antioxidante foi oito vezes maior que a vitamina E e foi significativamente mais eficaz na prevenção da formação de peróxido lipídicos do que o antioxidante sintético BHT (MAJEED et al., 2000).

Tendo em vista a problemática relativa a baixa estabilidade do biodiesel, esse trabalho tem como objetivo estudar a ação da curcumina como aditivo antioxidante em biodiesel de óleo de pinhão manso, bem como a cinética de retardamento da oxidação do biodiesel de óleo de pinhão manso pela presença de curcumina como antioxidante.

2 | PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Reagentes e solventes

Todos os reagentes e solventes usados nesse trabalho foram de grau analítico. O hidróxido de sódio, sulfato de sódio anidro, ácido fosfórico, álcool metílico e hexano foram adquiridos da Vetec. A curcumina foi adquirida da sigma-aldrich. A água utilizada foi água ultrapura com condutividade de 18,2 MΩ de um sistema de purificação de água da millpore Co., USA.

2.2 Extração do óleo de pinhão manso

A extração do óleo de pinhão-manso foi realizada utilizando o método Soxhlet de acordo com as Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz (LUTZ, 2008). O óleo extraído foi degomado usando-se H_3PO_4 . Para isso o óleo foi aquecidos a uma temperatura em torno de 60°C, adicionando-se após o aquecimento 0,1% de H_3PO_4 (ácido fosfórico), de acordo com a massa de óleo utilizada, e solução de NaOH (hidróxido de sódio) a 8%, quantidade necessária para neutralizar 70 a 90% do ácido que foi adicionado. Foi acrescentado 2% de água aquecida a 70 °C, para a formação das primeiras gomas, sendo posteriormente o sistema agitado por 30 minutos. Centrifugou-se os óleos, retirando a goma restante. Agitou-se por mais 30 minutos após o acréscimo de sulfato de sódio anidro para uma posterior filtração.

2.3 Síntese do biodiesel

O biodiesel foi produzido a partir do óleo vegetal de pinhão-manso. A reação de transesterificação foi realizada em duas etapas: I - Na primeira adicionou-se 16% de metanol e 0,56% de NaOH (catalizador). A reação foi realizada à temperatura de aproximadamente 60 °C por 1 hora, sob refluxo. Após a reação os produtos obtidos foram colocados em um funil de separação até que as duas fases se definissem. Descartou-se a fase inferior (óleo não transesterificado e glicerina) e como a fase superior foi iniciada a segunda etapa da síntese. II – A fase superior foi colocada para reagir com mais 4,0% m/m de metanol (em relação ao óleo) e 0,14% m/m do NaOH (em relação ao óleo) na temperatura de aproximadamente 60 °C por mais 1 hora, sob refluxo. Após a segunda etapa, os produtos foram colocados num funil de decantação até que as duas fases se separassem. A fase inferior (glicerina) foi descartada e a fase superior foi lavada com cinco porções de 100 mL de água destilada aquecida a 60 °C para a retirada das impurezas (metanol e catalisador). Em seguida, aqueceu-se o biodiesel a 100 °C por uma hora para a retirada da umidade e secou-se o mesmo em sulfato de sódio anidro.

2.4 Estudo da estabilidade oxidativa

O estudo da estabilidade oxidativa do biodiesel foi conduzido em aparelho Rancimat 873 da Metrohm de acordo com o método EN 14112. Esse método consiste em utilizar 3 gramas de amostra de biodiesel que são aquecidos nas temperaturas de 100, 110, 120 e 130 °C sob um fluxo de ar de 10 L h⁻¹.

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Ação antioxidante da curcumina

A fim de verificar a ação antioxidante da curcumina fez-se a análise da estabilidade oxidativa do biodiesel de óleo de pinhão manso utilizando o método Rancimat. Os resultados foram obtidos da média da duplicata das análises e são apresentados na Tabela 01. Para esse estudo foram usadas três concentrações de curcumina 0,012, 0,050 e 0,100% em massa de curcumina em relação a massa de biodiesel.

Concentração de curcumina (% em massa)	Período de indução (hora)
0,000	4,34 ± 0,34
0,012	6,89 ± 0,04
0,050	9,10 ± 0,06
0,100	11,38 ± 0,03

Tabela 01: Resultados da estabilidade oxidativa do biodiesel de óleo de pinhão manso em diferentes concentrações de curcumina

Como mostra a tabela 01 a curcumina apresenta ação antioxidante. O biodiesel de óleo de pinhão manso apresenta estabilidade oxidativa abaixo da estabelecida pela ANP, 4,34 horas, que é de no mínimo 8 horas. A adição de 0,012% em massa de curcumina a estabilidade oxidativa desse biodiesel sobe para 6,98; a adição de concentrações maiores o aumento da estabilidade torna-se maior com quase 5 horas a mais com adição de 0,050% em massa e 7 horas a mais com adição de 0,100% em massa.

3.2 Determinação das Constantes de Velocidade da Reação

Uma reação de primeira ordem, Equação 1, é aquela em que a velocidade da reação química é diretamente proporcional à concentração de um reagente (LEVINE, 2002). Ou seja, apresenta uma relação linear entre $\ln[\text{Concentração}]$ versus o tempo, isso porque, a $[\text{Concentração}]_{\text{crit}}$ é uma constante. A inclinação da reta será a constante da velocidade de primeira ordem, k , expressa em unidades de tempo⁻¹.

$$\ln[\text{Concentração}] = -kt + \ln[\text{Concentração}]_{\text{crit}} \quad (\text{Equação 1}).$$

Onde: [Concentração] é a concentração de aditivo; k é a constante de velocidade; [Concentração]_{crit} é a concentração crítica, à concentração de aditivo abaixo da qual não se observa nenhum efeito sobre a oxidação do biodiesel. Neste caso, em particular, trabalha-se com a concentração de curcumina que indica a diminuição da concentração da substância que é oxidada, biodiesel.

A Tabela 02 mostra os resultados obtidos da média da duplica dos períodos de indução para o biodiesel de pinhão manso sem adição de curcumina com antioxidante, e nas concentrações de 0,012, 0,050 e 0,100% em massa de curcumina, nas temperaturas de 100, 110, 120 e 130 °C.

Concentração (% em massa)	Temperatura			
	100°C	110°C	120°C	130°C
	Período de Indução (hora)			
0,000	7,87 ± 0,05	4,34 ± 0,34	1,91 ± 0,11	1,14 ± 0,06
0,012	13,82 ± 0,02	6,89 ± 0,04	3,37 ± 0,23	1,66 ± 0,12
0,050	19,62 ± 0,03	9,10 ± 0,06	4,31 ± 0,04	2,10 ± 0,10
0,100	25,68 ± 0,18	11,38 ± 0,03	5,31 ± 0,01	2,31 ± 0,04

Tabela 02: Resultados da estabilidade oxidativa do biodiesel de óleo de pinhão manso

A fim de observar se a reação de retardamento da oxidação dos biodieseis pela adição de curcumina obedece a lei de velocidade de primeira ordem, segundo os experimentos realizados, foi construído um gráfico do logaritmo natural da concentração de aditivo versus o período de indução, PI, como mostra a Figura 01 para o biodiesel de óleo de pinhão manso, nas temperaturas de 100, 110, 120 e 130 °C .

Dessa forma, como observado, a lei de velocidade, do retardamento da oxidação desse biodiesel, pode ser compreendida de uma maneira geral como de primeira ordem, pois todas as curvas apresentam relação linear devido aos bons coeficientes de correlação linear, como mostra a Tabela 03.

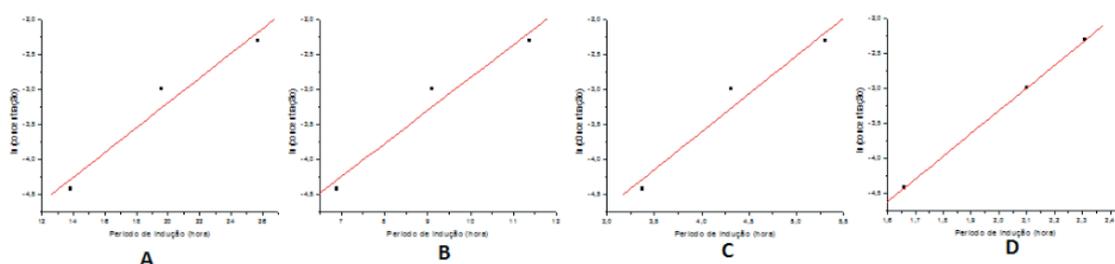


Figura 01: Gráfico da lei de velocidade de primeira ordem para o biodiesel de óleo de pinhão manso: (A) $Y=0,18X-6,75$, (B) $Y=0,47X-7,54$, (C) $Y=1,09X-7,95$ e (D) $Y=3,26X-9,83$, a 100, 110, 120 e 130°C respectivamente.

Quanto maior a constante de velocidade maior a taxa de consumo do antioxidante, e menor o período de indução do biodiesel, isso é observado em temperaturas mais

elevadas onde a taxa de oxidação é aumentada devido à elevação da temperatura como mostra a Tabela 03. Os baixos valores da concentração crítica mostram que a curcumina proporciona ação antioxidante em pequenas concentrações, onde o maior valor encontrado foi de 0,001%

		Parâmetros Cinéticos											
		k	k	k	k	[M] _{cri}	[M] _{cri}	[M] _{cri}	[M] _{cri}	R ^b	R ^b	R ^b	R ^b
		100°	110°	120°	130°	t ^a	t ^a	t ^a	t ^a				
		C (h ⁻¹)	100°	110°	120°	130°	100°	110°	120°	130°			
		1)	1)	1)	1)	C	C	C	C	C	C	C	C
						(%)	(%)	(%)	(%)				
Biodiesel	Pinhã					1,17	5,31	3,53	5,38				
	o	0,18	0,47	1,09	3,26	x	x	x	x	0,97	0,97	0,97	0,99
manso						10 ⁻³	10 ⁻⁴	10 ⁻⁴	10 ⁻⁵	8	9	7	9

Tabela 03: Resultados dos parâmetros cinéticos do biodiesel de pinhão manso

^a [M]_{crit} é a concentração crítica. ^b R é o coeficiente de correlação das curvas.

3.3 Determinação da Energia de Ativação da Reação

A equação de Arrhenius, Equação 2, correlaciona a constante de velocidade de uma reação química com a temperatura, permitindo o cálculo da energia de ativação (Levine, 5^a ed.).

$$k = Ae^{\left(-\frac{E_a}{RT}\right)} \quad (\text{Equação 1})$$

ou:

$$\ln K = \ln A - \left(\frac{E_a}{R}\right)\left(\frac{1}{T}\right) \quad (\text{Equação 2}).$$

Onde, k é a constante da velocidade da reação; A é o valor pré-exponencial ou fator frequência; E_a é a energia de ativação; R é a constante geral dos gases (8,314 J mol⁻¹ K⁻¹); e T é a temperatura absoluta em Kelvin. Uma relação de ln k em função de 1/T resulta em uma reta cuja inclinação é o valor de E_a/R e o intercepto é ln A.

Com os resultados das constantes de velocidade da Tabela 6 foi construído o gráfico de ln de k versus 1/T (K⁻¹), Figura 02 para o biodiesel de óleo de pinhão manso.

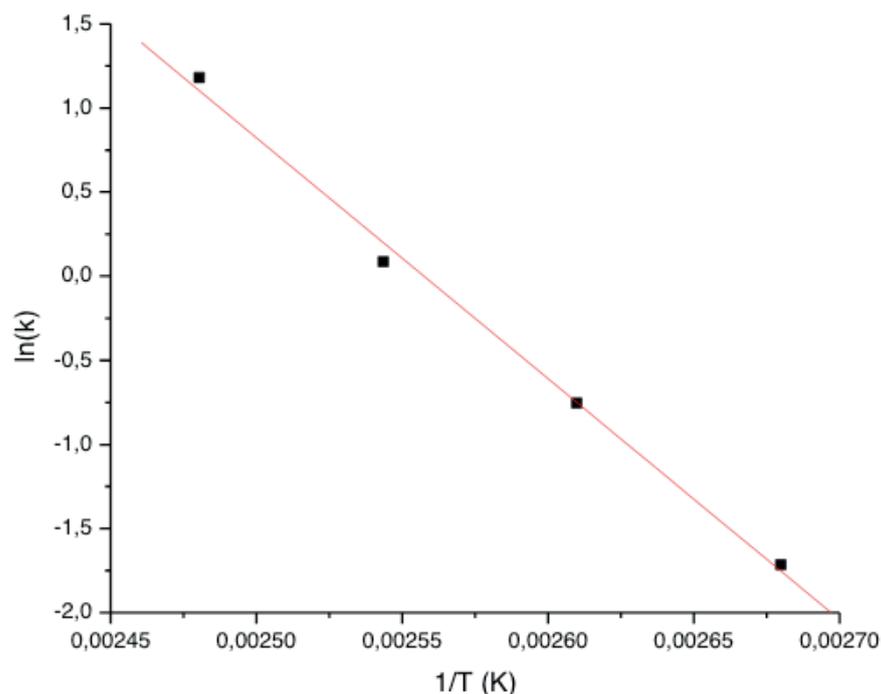


Figura 02: Gráfico de Arrhenius do biodiesel de óleo de girassol: $Y=36,63-1,43 \times 10^4 X$.

O valor da energia de ativação, mostrado na Tabela 04, foi obtido do coeficiente angular do gráfico de Arrhenius para o biodiesel estudado. A energias de ativação da maioria das reações encontram-se entre $40-400 \text{ kJ mol}^{-1}$ (Levenspiel, 3ªed.). Então a energias de ativação encontrada para a reação de retardamento da oxidação do biodiesel de óleo de pinhão manso pela adição de curcumina está coerente com a literatura.

Biodiesel	E_a (kJ mol^{-1})	R^a
Pinhão manso	118,89	0,998

Tabela 04: Valores da energia de ativação (E_a) do biodiesel de pinhão manso

^a R é o coeficiente de correlação da reta.

3.4 Determinação da Entalpia, Entropia e Energia Livre de Ativação da Reação

Outra maneira de descrever a dependência da constante de velocidade de uma reação química com a temperatura é através da equação de Eyring, Equação 3. A equação de Arrhenius é aplicada para o estado gasoso, e a equação de Eyring é utilizada para reações entre gases, em estados condensados da matéria e para mistura de fases, ou seja, em situações em que o modelo das colisões não é muito útil (LEVINE, 2002).

A equação de Eyring é dada por:

$$k = (k_B/h)T e^{\Delta S^*/R} e^{-(\Delta H^*/RT)}$$

ou:

$$\ln(k/T) = (-\Delta H^*/R)(1/T) + \{\ln(k_B/h) + (\Delta S^*/R)\} \quad (\text{Equação 3})$$

Onde, k_B é a constante de Boltzmann's ($1.381 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$); h é a constante de Plank ($1,841 \times 10^{-37} \text{ J h}$); T é a temperatura absoluta (K); ΔH^* é a entropia de ativação; ΔS^* é a Entropia de ativação. A equação de Eyring fornece uma relação linear entre o $\ln(k/T)$ versus $(1/T)$. O intercepto fornece o valor de $\{\ln(k_B/h) + (\Delta S^*/R)\}$ podendo assim encontrar a entropia de ativação da reação. E a inclinação fornece $(-\Delta H^*/R)$, obtendo-se a entalpia de ativação da reação. A energia livre de ativação pode ser obtida da equação de van't Hoff, Equação 4.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (\text{Equação 4}).$$

Com os resultados das constantes de velocidade da Tabela 03 foram feitos gráficos de $\ln(k/T)$ versus $(1/T)$, Figura 03 para o biodiesel de óleo de pinhão manso.

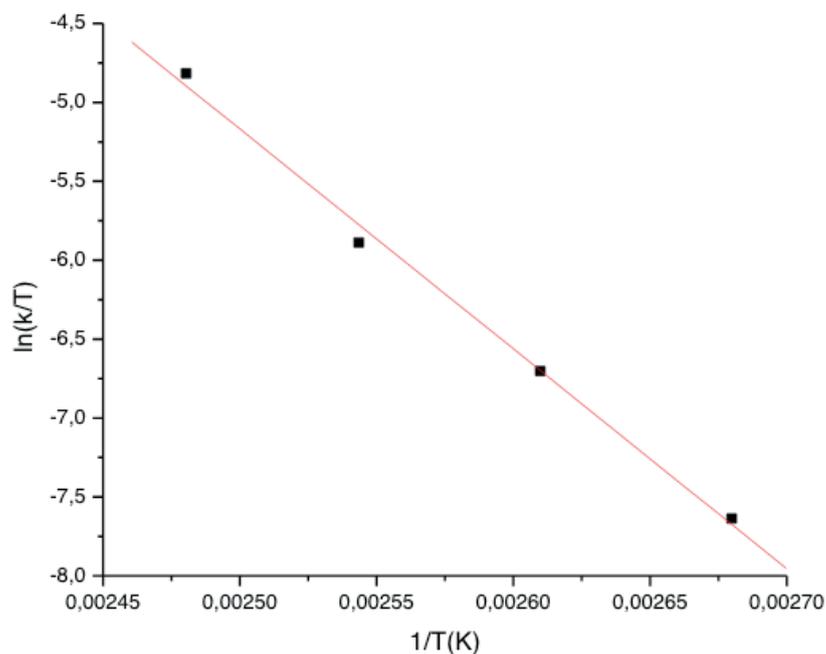


Figura 03: Gráfico de Eyring para o biodiesel de óleo de pinhão manso: $Y=29,67-1,39 \times 10^4 X$.

Os parâmetros termodinâmicos obtidos do gráfico de Eyring do biodiesel de pinhão manso e da equação de Van'Hoff são mostrados na Tabela 05.

Biodiesel	ΔH^* / (kJ mol ⁻¹)	ΔS^* / (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	R	ΔG^* à 25°C / (kJ mol ⁻¹)
Pinhão manso	115,56	-18,95	0,998	121,19

Tabela 05: Valores de entalpia (ΔH^*), entropia (ΔS^*) e energia livre (ΔG^*) de ativação dos biodieseis

Os resultados obtidos apresentam boa correlação linear com coeficiente de regressão linear superior a 0,99. Os valores negativos da entropia de ativação mostram que a oxidação do biodiesel, na presença de curcumina, passa pela formação de complexo ativado que, em relação aos reagentes, é mais ordenado. Ou seja, a curcumina proporciona uma organização no sistema.

Os valores positivos de energia livre de ativação, a 25°C, mostram que a oxidação do biodiesel, na presença de curcumina, não é espontânea, ou seja, a reação está ocorrendo inversamente, inibição da oxidação, comprovando o caráter antioxidante da curcumina.

3.5 Determinação da Estabilidade Oxidativa dos Biodieseis à Temperatura de 25°C

Hasenhuetl (Hasenhuteel et al, 1992) observou uma relação linear entre o ln do valor da estabilidade oxidativa versus temperatura de trigliceróides sem o uso de antioxidantes. E se o mecanismo de consumo de antioxidantes em biodiesel não muda, a extrapolação dessa reta fornece a o período de indução do biodiesel em qualquer temperatura. Com isso, foram construídos gráficos do ln do período de indução versus a temperatura em °C. de acordo com a figura 4, pode-se observar as o período de indução dos óleos com a adição do antioxidante.

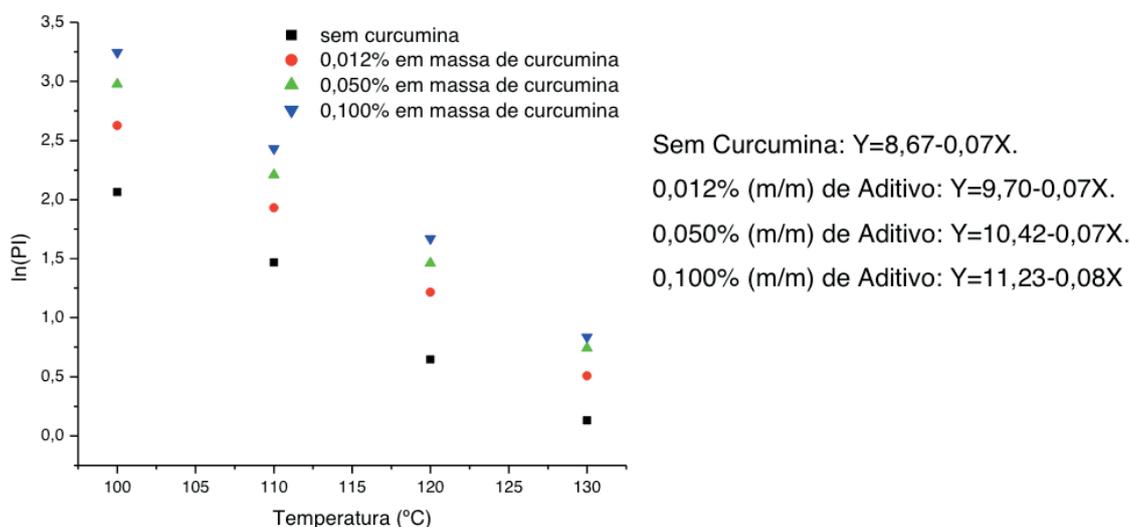


Figura 04: logaritmo natural do período de indução, do biodiesel de óleo de pinhão manso, versus temperatura da reação em °C.

Os resultados obtidos apresentam boa correlação linear com coeficientes de regressão lineares superiores a 0,99, como apresentado na Tabela 06. Essa tabela também mostra o período de indução, em meses, a 25°C, para o biodiesel de pinhão manso em todas as concentrações de aditivo estudadas.

Biodiesel	Sem Aditivo / mês	R	0,012% (m/m) de Aditivo / mês	R	0,050% (m/m) de Aditivo / mês	R	0,100% (m/m) de Aditivo / mês	R
Pinhão manso	1,57	0,996	3,88	0,999	7,20	0,999	14,23	0,999

Tabela 06: Período de Indução do Biodiesel de pinhão manso, em meses, na temperatura de 25°C em várias concentrações de curcumina.

O biodiesel de pinhão manso apresenta um período de indução de 1,57 meses a 25°C. A 25°C, a adição de 0,100% em massa de curcumina proporciona o maior aumento no período de indução desse biodiesel, passando para 14,23 meses, tendo um aumento de 12,66 meses. Com isso, esse biodiesel quando acrescido de 0,100% em massa de curcumina, aumenta a estabilidade a oxidação a 25°C por mais de um ano, de forma que esse biodiesel pode ser utilizado sem que o mesmo sofra oxidação durante esse tempo.

4 | CONCLUSÃO

A adição de antioxidantes em biodieseis é necessária, uma vez que desta forma aumenta-se a estabilidade e, portanto, o prazo de validade desses produtos. A curcumina pode ser usada como aditivo antioxidante em biodiesel de óleo de pinhão-manso, pois houve aumento da estabilidade oxidativa em todas as quantidades de curcumina adicionadas. Através da equação de Arrhenius, obteve-se as energias de ativação. Os parâmetros termodinâmicos, ΔH^* e ΔS^* foram obtidos da equação de Eyring e ΔG^* da equação de Van't Hoff. Foi observado que há relação linear entre o ln do período de indução versus temperatura. O biodiesel de óleo de pinhão manso apresentou aumento do seu período de indução a 25°C de 2,31 meses, devido a adição de 0,012% em massa de curcumina. Já para a dição de 0,100% o um aumento foi de quase um ano em seu período de indução a 25°C.

REFERÊNCIAS

Aggarwal., B.B. et al.. Anticancer potencial of curcumin: Preclinical and clinical studies. **Anticancer Research**, 23, p. 363-398, 2003.

ANAND, P. et al. Bioavailability of Curcumin: Problems and Promises. **Molecular Pharmaceutics**, 4, p. 807-818, 2007.

- BALASUBRAMANYAM, M. et al.. Curcumin-induced inhibition of cellular reactive oxygen species generation: Novel therapeutic implications. **J. Biosci**, 28, p. 715-721, 2003.
- DAS L. M, BORA D.K, PRADHAN S., NAIK M.K, NAIK S.N. Long-term storage stability of biodiesel produced from Karanja oil. **Fuel**, 88, p. 2315–2318, 2009.
- GAVETT, E. E.et al. **American Society of Agricultural Engineers**: St.Joseph, MI, p. 197–206, 1996
- GLAUDE, P.A. et al. **Fuel Processing Technology**, 91, 229-235, 2010.
- GOEL, A. et al. Curcumin as “curecumin”. From kitchen to clinic. **Biochemistry Pharmacology**, 75, p. 787-809, 2008.
- HASENHUTEEL, G.L.; WAN, P.J. Temperature effects on the determination of oxidative stability with the Metrohm Rancimat. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 69, p. 525-527, 1992.
- ISSARIYAKUL, T.; DALAI, A. K. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 2014, v. 31, 446–471.
- JAKERIA, M.R.; FAZAL, M.A.; HASEEB, A.S.M.A. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 30, 154–163, 2014.
- Kreivaitis R. et al. comparison of pure and natural antioxidant modified rapeseed oil storage properties. **Industrial Crops and Products**, v. 43, 2013.
- LEVINE, N.I. **Physiochemical**. 5.ed. New York: Mc graw Hill, 2002.
- LUTZ, I. A. **Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz**: métodos Físico-Químicos para Análise de Alimentos, 4. ed. São Paulo, 2008.
- MACHADO Y.L et al. Determination of antioxidant depletion kinetics using ASTM D 7545 as the accelerated oxidation method. **Fuel**, v. 112, p.172–177, 2013.
- MAJEED, M. et al. **Relatório de Pesquisa de Sabinsa Corporation nos Curcuminóides**: fitonutrientes antioxidantes, edição on-line.<www.curcuminoids.com / antioxidant.htm>. Acesso em mar. de 2018.
- MOURA, C.V.R. et al. **Energy Fuel**, n. 24, 6527-6532, 2010.
- NAZ, S. et al. Antibacterial activity of Curcuma longa varieties against different strains of bactéria. **Pak. J. Bot**, v.42, p. 455-462, 2010.
- NIEDERAU, C.; GOPFERT, E. The effect of chelidonium-and turmeric root extract on upper abdominal pain due to functional disorders of the biliary system. Results from a placebo-controlled double-blind study. **Medizinische Klinik**, v. 94, p. 425-430, 1999.
- OLIVEIRA, S.J.C.; BELTRÃO, N.E.M.; Crescimento do pinhão manso (*Jatropha curcas*) em função da poda e da adubação química. **Rev. bras. ol. fibros.**, v.14, n.1, p.9-17, 2010.
- OLSNECKI, R. et al. Effect of curcumin on atherosclerosis in apoE/ LDL-R double knockout mice. **Journal of Physiology and Pharmacology**, 56, p. 627-635, 2005.
- PARENTE E.J.S. **Biodiesel**: Uma Aventura Tecnológica Num País Engraçado, Fortaleza: Unigráfica, 2003.
- PERZ-ARRIAGA, L. et al. Cytotoxic effect of curcumin on Giardia lamblia trphozoites. **Acta Tropica**, 98, p. 152-161, 2006.

RINGMAN, J.M. et al. A potential role of the curry spice curcumin in alzheimer's disease. **Current Alzheimer Research**, n. 2, 2005.

SCARTEZZINI, P.; SPERONI, E. Reviem on some plants of Indian traditional medicine with antioxidant activity. **Journal Ethnopharmacology**, v. 71, p. 23-43, 2000.

SOMPARN, P. et al.. Comparative antioxidant activities of curcumin and its demethoxy and hydrogenated derivatives. **Biological & Pharmaceutical Bulletin**, v. 30, p. 74-78, 2007.

SRIVIVASAN, A. et al. Protection of pancreatic beta-cell by the potential antioxidant bis-o-hydroxycinnamoyl methane, analogue of natural curcuminoid in experimental diabetes. **Journal Pharmaceutical Science**, n. 6, p. 327-333, 2003.

VERRBEEK, R. et al. Oral flavonoids delay recovery from experimental autoimmune encephalomyelitis in SJL mice. **Biochemical Pharmacology**, v. 70, p. 220-228, 2005.

YOUSSEF, K.M. et al. Synthesis of curcumin analogues as potencial antioxidant, cancer chemopreventive agents. **Arch Pharmazine**, v. 337, p. 42-54, 2004.

CONCEPÇÕES DE PROFESSORES DA EDUCAÇÃO BÁSICA SOBRE ASTROBIOLOGIA

Data de aceite: 29/11/2019

Marcos Pedroso

Instituto IPRODESC, Planetário Johannes Kepler
Santo André – São Paulo

Rachel Zuchi Faria

Instituto IPRODESC, Planetário Johannes Kepler
Santo André – São Paulo

RESUMO: O presente trabalho teve como objetivo aplicar um questionário diagnóstico para professores sobre astrobiologia. O Planetário e Cinedome de Santo André em parceria com a Universidade Federal do ABC (UFABC), realizaram um curso de extensão. No encontro que se discutiu conceitos gerais sobre astrobiologia, 44 professores responderam 6 questões referentes ao tema. Os resultados mostraram a importância de espaços não formais como os planetários na popularização e formação de professores no que se refere a temas relacionados a astrobiologia.

PALAVRAS-CHAVE: Curso de Extensão; Astronomia; Formação de Professores; Planetário; Astrobiologia

CONCEPTS OF BASIC EDUCATION TEACHERS ABOUT ASTROBIOLOGY

ABSTRACT: The current paperwork had as aim

apply an diagnostic survey for teachers about astrobiology. The Santo André Planetarium and "Cinedome" in partnership with the ABC Federal University (UFABC), conducted an extension course. In the meeting where general concepts about astrobiology were discussed, 44 teachers answered 6 questions about the theme. The results show the importance of non formal spaces as planetariums in the popularization and formation of teachers in what refers to astrobiology related themes

KEYWORDS: Extension Course; Astronomy; Teacher's Formation; Planetary; Astrobiology.

1 | INTRODUÇÃO

As informações no mundo atual chegam a uma velocidade nunca antes vista na sociedade. Os meios de comunicação em massa, como as mídias sociais, televisão e internet são uma realidade na rotina das pessoas.

Tanto adultos como crianças estão em contato constante com assuntos diversos, principalmente oriundos da internet, tendo em vista que essa plataforma atualmente é uma das ferramentas mais utilizada entre a população (GRYSCHKÉ E DEUS, 2015).

O Brasil é o quarto do ranking ao que se

refere a usuários da rede mundial de computadores (ONU, 2017).

Esse dado mostra o potencial educativo que a internet pode ter, se bem utilizada. Mas, para tanto, é necessário a orientação do uso eficaz desta ferramenta tecnológica.

Hoje, a humanidade está inserida em um período denominado, recentemente, como a era do “aprendizado” (POZO, 2002). E a internet tem papel fundamental nesse processo e nas palavras de (CASTELLS, 2004) a internet funciona:

“como o instrumento tecnológico e a forma organizativa que distribui o poder da informação, a geração de conhecimentos e a capacidade de ligar-se em rede em qualquer âmbito da actividade humana”.

Nessa era intitulada de aprendizagem, as pessoas interagem de maneira diferente com o conhecimento e esse processo pode vir tanto da educação formal como da informal. A internet nesse sentido não é somente um mero meio de comunicação, mas também uma possibilidade de aquisição de conhecimento interferindo na nossa maneira de se comunicar e de aprender (JONASSEN, 2007).

A revolução da informática abriu um universo de possibilidades e experiências. Os estudantes dos dias atuais possuem maiores facilidades ao acesso a conteúdos e muitas vezes essas experiências e informações são trazidas para sala de aula.

As perguntas aqui feitas são:

1. Como é a postura do professor em relação aos assuntos trazidos pelos alunos?
2. E qual seria o papel do professor no processo de orientação e uso das informações trazidas por eles?
3. Os professores estão preparados para lidar com essa realidade?

Na era da aprendizagem a quantidade não é o objetivo, mas sim a qualidade, e o grande desafio é filtrar os assuntos relevantes e confiáveis.

Não se pode ignorar o fato de que os alunos carregam consigo uma carga de conhecimentos prévios e tais bagagens precisam ser levadas em consideração. Muitos autores reforçam a importância desses conhecimentos que os estudantes levam para o ambiente de sala de aula (CARRETERO, 1997; OLIVA MARTINEZ, 1996; GIL-PÉREZ, 1994; DRIVER; EASLEY, 1978).

O professor atento a isso usa as informações, trazidas pelos seus alunos, como matéria prima para criar estratégias de abordagem em suas aulas. No entanto, agir nessa realidade exige preparo do professor, principalmente no que se refere à capacitação. O aprimoramento constante permite que o docente possa discorrer com confiança certos assuntos. Aliado a isso uma prática interdisciplinar pode contextualizar e dar sentido às ações do professor.

É comum os estudantes expressarem insatisfação a certas disciplinas por não

verem sentido prático na sua aprendizagem. Seguindo essa linha (MALTESE e TAI, 2010), realizaram pesquisa com jovens no intuito de conhecer os motivos pelos quais os alunos perdiam o interesse a assuntos relacionados a ciências. A conclusão dos autores é que os alunos não conseguem enxergar as conexões entre as disciplinas de ciências, portanto ao longo do tempo perdem o interesse não vendo sentido e contexto naquilo que é ensinado.

O professor tem papel ativo quando o assunto é estimular nos alunos posturas positivas em relação aos conhecimentos científicos desenvolvendo o interesse por parte dos estudantes (OSBORNE, SIMON e COLLINS, 2003; MALTESE e TAI, 2010).

2 | QUESTÕES INTERDISCIPLINARES DA BIOLOGIA E ASTRONOMIA

Nas palavras de (Augusto et al, 2004):

“A interdisciplinaridade é uma discussão emergente no meio educacional: uma forma de se pensar, no interior da educação, a superação da abordagem disciplinar tradicionalmente fragmentária”.

Para os autores o professor deve ser o protagonista das ações interdisciplinares nas escolas, criando condições para que o estudante possa vislumbrar as diferentes relações entre as disciplinas desenvolvidas em sala de aula.

A interdisciplinaridade torna a prática da ação docente mais ampla e significativa pois permite que o professor apresente suas aulas de maneira contextualizadas. Com isso é possível mostrar as conexões existentes entre as disciplinas de ciências, por exemplo. Por que não explicar fotossíntese, unindo a botânica com os conceitos envolvendo características físico-químicas do Sol? E assim conhecer o funcionamento de uma estrela e sua importância, no caso do Sol, para as plantas e todos os outros seres vivos que dependem dessa rota energética?

Contextualizar a aulas de biologia com assuntos referentes à astronomia é possivelmente factível desde que haja abordagem correta dos conceitos dessas relações.

Sabe-se que, na teoria, a interdisciplinaridade se apresenta de maneira atraente, porém na prática, alcançar esse objetivo torna-se uma tarefa árdua, mas não impossível de se atingir.

A biologia transita entre muitas outras disciplinas, entender conceitos sobre a vida é necessário um aparato de ferramentas e conhecimentos científicos no intuito de esclarecer toda a maquinaria da biosfera.

A astronomia também possui tais requisitos, pois trata se de uma disciplina científica que se conecta de maneira interdisciplinar com outras áreas do conhecimento.

Presente desde o início da história da humanidade, a astronomia contribuiu

com o avanço principalmente por que o seu desenvolvimento contínuo ajudou e ajuda na melhoria do entendimento do mundo ao nosso redor e do universo como um todo. Tendo um caráter interdisciplinar, o ensino de astronomia possibilita ao professor desenvolver a disciplina de maneira ampla e contextualizada.

Mas o que se percebe é que o ensino de astronomia não está efetivamente presente na rotina e no discurso dos professores. Essa ausência é explicada pela falta de preparo e formação dos professores e pela escassez de material didático voltado para o tema. (DAMINELLI e STEINER, 2010)

A falta de preparo e material didático dificulta o professor a desenvolver atividades e discussões voltadas à astronomia. No entanto, essa ciência é sugerida pelos currículos nacionais por meio dos PCN (Parâmetros Curriculares Nacionais) e os estaduais.

No ambiente escolar, onde há alunos com acesso a mídias digitais, não é de se estranhar que assuntos científicos relacionados à astronomia sejam levados à sala de aula, já que esse assunto está sempre em evidência em jornais, televisão e portais eletrônicos. No entanto, se o professor não estiver preparado para discutir certos assuntos dificilmente irá aprofundar e apresentar os conceitos e esclarecer a dúvidas.

3 | A ASTROBIOLOGIA NO CONTEXTO ESCOLAR

Dentro dos variados temas que a astronomia aborda está a astrobiologia. Esta ciência é relativamente nova e sua discussão é recente na mídia. Os diversos meios de comunicação diariamente apresentam notícias sobre esse tema. A busca por planetas fora do Sistema Solar e possíveis vestígios de vida extraterrestres estão na pauta da discussão científica. Esta ciência tem um caráter interdisciplinar, pois envolve diferentes áreas do conhecimento.

No que se refere a questões interdisciplinares (GALANTE, et al, 2016) aponta a astrobiologia como:

“A astrobiologia pode ser vista como uma área de pesquisa multi, inter e até transdisciplinar, que procura maneiras novas para entender o fenômeno da vida no Universo, sua origem, evolução, distribuição e futuro. Funciona, acima de tudo, como uma perspectiva para melhorar a comunicação e o intercâmbio de ideias entre pesquisadores de diferentes áreas com um interesse comum, a origem e evolução da vida no universo.”

A astrobiologia promove o estudo sistemático de toda a dinâmica da vida no planeta Terra buscando em paralelo respostas que possam levar ao entendimento do potencial da vida no universo. Os grandes questionamentos que a astrobiologia tenta responder refere-se a como a vida surgiu e como se desenvolveu? Existe vida

fora da Terra? Qual será o futuro biológico na Terra e no universo? (BLUMBERG, 2003)

A humanidade vive um momento em que há disponível todo aparato tecnológico e intelectual na tentativa de buscar solução para essa grande questão. Para tanto, é necessária a junção de várias áreas do conhecimento como a biologia, química, física, matemática, geologia, entre outras.

Para (GALANTE, et al, 2016):

“A astrobiologia nasceu com a proposta de criar um ambiente inter e multidisciplinar para discussão sobre a vida, enfocando não apenas a Terra como sistema fechado, mas suas interações com o meio astrofísico, incluindo todos os fenômenos de nossa vizinhança cósmica – no passado, presente ou futuro”.

As tentativas de se explicar a origem do universo e dos seres vivos na Terra se dividem em explicações místicas, religiosas e científicas. O homem desde o início quis saber como o cosmos funciona além de sua própria origem e dos outros seres vivos. (GALANTE, et al, 2016).

A procura de vida fora da Terra atualmente nada mais é do que o reflexo dessa curiosidade. Os grandes cientistas da história se debruçaram para compreender quais foram os caminhos para que a vida surgisse e evoluísse tal qual como a conhecemos hoje.

O avanço da astrobiologia só é possível porque a Terra possibilita aos pesquisadores coletar informações da origem da vida e sua evolução. Assim como o Sol é o laboratório para astrônomos entenderem o funcionamento das estrelas, a biosfera terrestre pode mostrar pistas sobre em quais circunstâncias e momento a vida iniciou na Terra. Sendo assim, algumas questões surgem como: o aparecimento da vida foi um evento raro no universo ou é um acontecimento frequente já que os elementos químicos para vida existem em qualquer lugar no cosmos? Quais lugares no Sistema Solar poderiam abrigar a vida? Será que o planeta Marte abriga ou já abrigou alguma forma de vida? Existe algum exoplaneta parecido com a Terra que possa ter vida?

A biologia nesse caso mostra os processos existentes na Terra, pois é através dos diferentes acontecimentos e mecanismos de adaptação ocorridos no planeta é que permite uma visão geral do potencial da vida em existir.

Entender os diferentes habitats terrestres e quais características adaptativas que os seres vivos desenvolveram ao longo do tempo para obter sucesso evolutivo, permite estimar a capacidade que a vida tem de se adaptar. Não é a toa que seres conhecidos como extremófilos são utilizados para estudos astrobiológicos.

Os pesquisadores usam como modelo regiões terrestres análogas aos ambientes extremos extraterrestres, realizando testes microbiológicos por meio de

exposição de microrganismos à situações e ambientes extremos parecidos com os que são encontrados no planeta Marte, por exemplo (GALANTE, et al, 2016) .

Esses extremófilos mostram que a vida pode habitar lugares extremos similares aos que existem fora da Terra.

Essas questões fazem parte das discussões não somente da comunidade científica, mas também do público em geral, já que tais assuntos povoam o inconsciente coletivo alimentado principalmente pelas mídias digitais.

É possível que os alunos em contato com esses conteúdos tragam até a sala de aula e questionem os professores sobre as descobertas relacionadas à astrobiologia.

O campo da astrobiologia será amplamente desenvolvido e discutido no futuro tornando-se, com o passar do tempo, frequente no dia a dia das pessoas.

Caso o professor não domine esse conteúdo, a discussão pode ficar comprometida e as dúvidas dos alunos permanecerão sem nenhum esclarecimento adequado. Nesse processo perde-se a oportunidade de contextualizar e estabelecer as conexões previsíveis criando significado no aprendizado. Mas para isso é preciso auxiliar o professor no que se refere à capacitação nesses assuntos.

A astrobiologia é um conteúdo ainda estranho no dia a dia do docente, até mesmo porque nos currículos oficiais para a educação básica não faz menção e sugestão de abordagem dessa ciência. No entanto a realidade mostra que os alunos vêm com bagagem repleta de assuntos diversos e entre eles, conteúdos astrobiológicos. Não dá para fechar os olhos para essa realidade, é preciso uma atenção para essa situação.

No presente momento são necessários trabalhos que possam divulgar esta ciência, principalmente nos espaços formais de ensino, no caso, as escolas, mas também em locais de ensino não formal como os planetários e observatórios.

As escolas ainda são os ambientes mais adequados para a aquisição do conhecimento científico, porém é necessário que a prática educacional seja ampliada e complementada por espaços não formais.

Os espaços não formais são ambientes apropriados para a divulgação científica, já que muitas vezes os visitantes que frequentam esses locais fazem de maneira esporádica e não frequente. Um exemplo de espaço não formal são os planetários que tem como objetivo simular o céu e realizar sessões sobre astronomia e suas ciências correlatas. Sendo um espaço voltado essencialmente para a astronomia, os planetários podem realizar ações voltadas para a divulgação e o ensino da astrobiologia.

Além disso, os planetários recebem uma grande quantidade de grupos escolares, tornando-se um elo com os professores no sentido de prepará-los para terem subsídios referente ao ensino da astrobiologia no ambiente da sala de aula. No caminho da busca de uma aproximação dos professores e os conteúdos em

astrobiologia está o Planetário Johannes Kepler na cidade de Santo André.

O Planetário e CineDome de Santo André Johannes Kepler é um espaço inserido na SABINA – Escola Parque do Conhecimento. Os atendimentos são realizados essencialmente para as escolas da rede municipal da cidade além de atendimentos às escolas da rede particular, estadual e municipal de outras cidades. Dentro das atividades extras realizadas no planetário estão os cursos de formação continuada de professores iniciados em 2012. O intuito desses cursos é contribuir para preparar e estimular os professores, permitindo aos mesmos trabalhar com seus alunos o ensino de astronomia. Outro objetivo dessas ações é auxiliá-los nas Olimpíadas Brasileira de Astronomia e Astronáutica (OBA), já que a adesão escolar em Santo André é alta, principalmente das escolas municipais.

Em 2016, o planetário Johannes Kepler em parceria com a Universidade Federal do ABC (UFABC) realizou o curso de extensão em formação continuada de professores, dentre os temas abordados estavam a introdução à astrobiologia, a qual foi apresentada uma única aula expositiva sobre os conteúdos gerais desta ciência.

O presente trabalho é o resultado da aplicação de um questionário diagnóstico sobre a astrobiologia. A intenção foi conhecer o perfil do professor no sentido de mapear seus conhecimentos em relação à astrobiologia e conhecer a visão dos docentes nas questões referentes à vida fora da Terra, além de saber se tais assuntos eram debatidos em sala de aula.

4 | METODOLOGIA

O trabalho foi realizado com 44 professores participantes do curso de extensão oferecido pelo Planetário e CineDome de Santo André em parceria com a Universidade Federal do ABC (UFABC). O questionário diagnóstico foi aplicado no encontro que teve como tema os conceitos gerais de astrobiologia.

O questionário aplicado consistia em 6 questões, divididas em dissertativas e alternativas. As questões aplicadas estão representadas na tabela 1

1 – Você acha que existe vida em outros lugares do universo? Explique sua resposta
2 - A origem da vida na Terra aconteceu no ambiente terrestre ou extraterrestre? Dê sua opinião.
3 – Em suas aulas, você já trabalhou conceitos relacionados a vida fora da Terra? Caso a resposta seja “sim”, responda: Qual foi a repercussão?
4 – Já realizou algum estudo sobre Astrobiologia? Caso a resposta acima seja "sim", responda: Quais temas de astrobiologia você estudou?

5- Assinale os conteúdos que você acha que a astrobiologia trabalha: () Origens da vida () Zona Habitável () Exoplanetas () Evolução Darwiniana () História da Ciência () Bioassinaturas () Extremófilo () Química () Geologia () Física () Matemática

6 - De que maneira você acha que os conhecimentos em astrobiologia poderiam ajudar na sua ação como professor?

Tabela 1 - Questionário Diagnóstico sobre Astrobiologia

FONTE: Marcos Pedroso

5 | RESULTADOS

Ao traçar o perfil dos entrevistados notou-se que a maioria, 84,4% atuam em escolas públicas municipais, concentrados principalmente na educação básica com destaque para o 9º ano, 26,7% e o 5º ano 22,2%. No que tange a formação, os destaques foram para pedagogia 59,1% e licenciatura em biologia 20,5%

Em seguida serão apresentados os resultados do questionário diagnóstico sobre a astrobiologia:

1. Você acha que existe vida em outros lugares do universo?

Em relação à vida fora na Terra a maioria (71%) dos professores acredita que haja seres vivos habitando corpos fora de nosso planeta. Já 4% deixaram a questão em branco, enquanto 25% não acreditam na existência de vida fora do planeta Terra.

Em seguida serão apresentados os resultados do questionário diagnóstico sobre a astrobiologia:

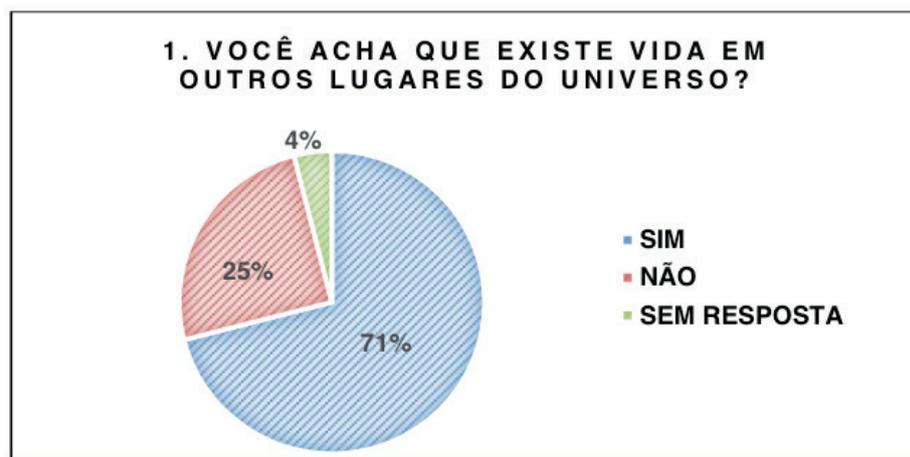


Gráfico 1 - Questionário diagnóstico: Resultados da questão 1

FONTE: Marcos Pedroso

2. A origem da vida na Terra aconteceu no ambiente terrestre ou extraterrestre? Dê sua opinião.

A maioria das respostas indicou o ambiente terrestre como sendo a origem do aparecimento da vida na Terra, cerca de 50% dos professores acreditam que a vida

teve origem neste local. Dentre as respostas, 4% indicaram a visão criacionista da origem da vida, enquanto 7% dos professores apresentaram em suas respostas a origem molecular do surgimento da vida citando os cientistas Oparin e Haldane além dos experimentos de Urey e Miller.

Para 23% dos professores, a origem da vida na Terra se deu em ambiente extraterrestre. Uma das respostas citou o tema sobre panspermia cósmica, enquanto duas respostas foram embasadas no Big Bang para justificar a origem extraterrestre da vida na Terra.

Em 6% das respostas foram indicados os dois ambientes como sendo a origem da vida e 10% dos professores não responderam essa questão.



Gráfico 2 - Questionário diagnóstico: Resultados da questão 2

FONTE: Marcos Pedroso

3. Em suas aulas, você já trabalhou conceitos relacionados à vida fora da Terra?

Referente aos conceitos trabalhados em sala de aula sobre astrobiologia, a maioria dos professores não realiza nenhuma atividade voltada a esse tema (67%). Os que já realizaram atividades em sala voltada à astrobiologia representaram 33%.

Daqueles que expuseram a repercussão dos alunos com esses conteúdos, a maioria acredita que a postura dos estudantes foi positiva sobre vida fora do planeta, porém algumas respostas apontaram que há conflitos e resistências quando as questões religiosas entram no debate.

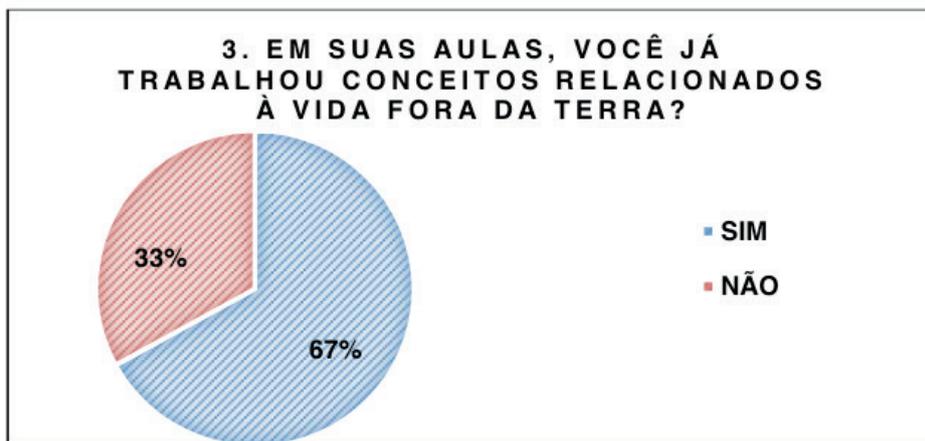


Gráfico 3 - Questionário diagnóstico: Resultados da questão 3

FONTE: Marcos Pedroso

4. Já realizou algum estudo sobre astrobiologia?

Sobre formação voltada à astrobiologia, 95% dos professores não fizeram nenhum tipo de estudo relacionado a esta ciência, mostrando assim que os educadores pesquisados têm pouco ou nenhum contato com o assunto.

Somente 5% dos professores realizaram estudos sobre astrobiologia e, dentre as respostas, os conteúdos citados foram exoplanetas, extremófilos e origem da vida.

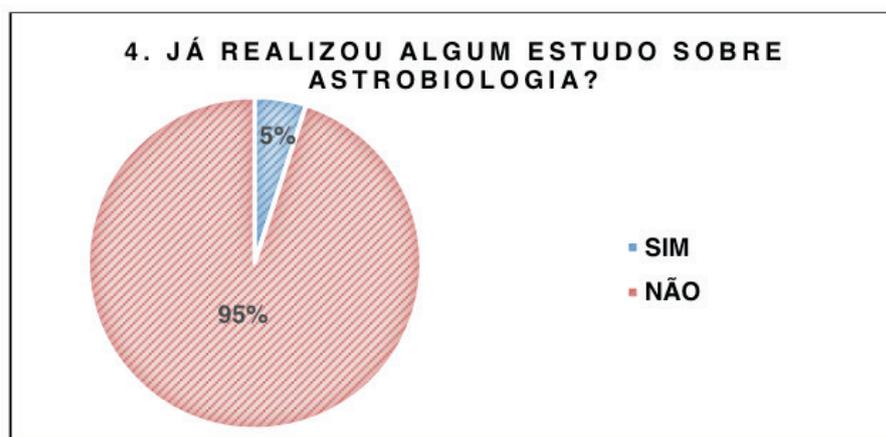


Gráfico 4 - Questionário diagnóstico: Resultados da questão 4

FONTE: Marcos Pedroso

5. Assinale os conteúdos que você acha que a astrobiologia trabalha:

Quando perguntado sobre as disciplinas relacionadas à astrobiologia os professores puderam assinalar quais áreas do conhecimento eles achavam que estavam envolvidas com o estudo de vida fora da Terra.

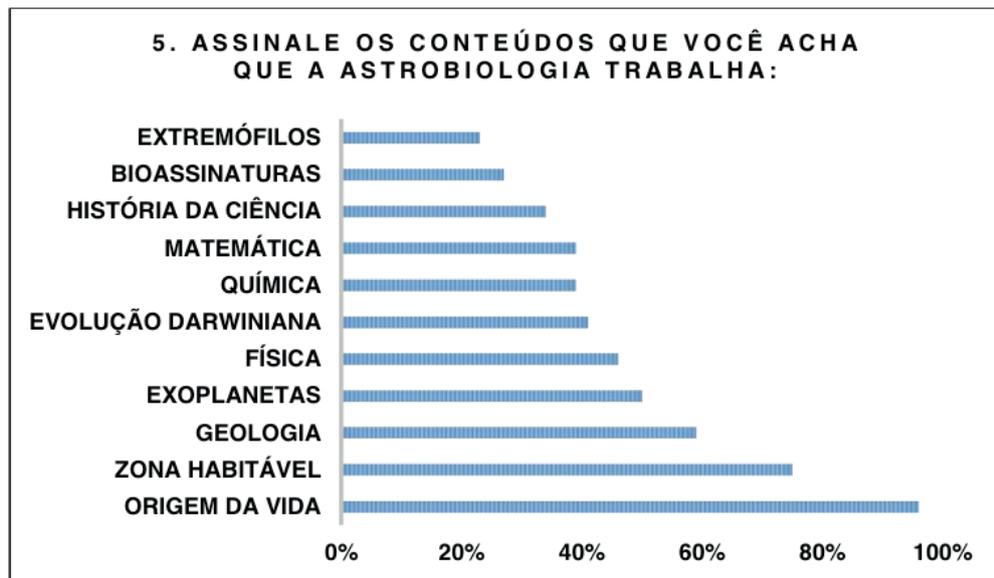


Gráfico 4 - Questionário diagnóstico: Resultados da questão 5

FONTE: Marcos Pedroso

6. De que maneira você acha que os conhecimentos em astrobiologia poderiam ajudar na sua ação como professor?

A maior parte dos professores indicou que conhecer a astrobiologia amplia a percepção e o conhecimento favorecendo assim a prática em sala de aula. Alguns expressaram o desconhecimento sobre o assunto, portanto não poderiam opinar.

6 | CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Discutir assuntos astrobiológicos em sala de aula permite que haja o debate real do contexto da vida extraterrestre. A cultura humana é repleta de histórias de alienígenas, seja em livros, filmes e outras formas de arte. Contudo, se faz necessário também apresentar ao grande público e, principalmente aos estudantes, os conceitos de astrobiologia e como os pesquisadores envolvidos com esse tema tratam a questão da vida fora da Terra.

As possibilidades em sala de aula são enormes, haja vista que os conteúdos e o conhecimento não estão somente restritos ao contato com o professor, uma vez que atualmente se vive em plena revolução da informação, portanto os alunos estão expostos o tempo todo à variados assuntos e dentre estes conteúdos está à possibilidade de vida fora da Terra. Nesse sentido o professor precisa estar preparado para desenvolver discussões que possam esclarecer de maneira correta e eficaz os assuntos trazidos pelos alunos referente à astrobiologia.

O presente trabalho pôde, de forma preliminar, apresentar um panorama da opinião e conhecimento do professor em relação aos temas astrobiológicos, assim como o potencial que essa disciplina pode oferecer em sua prática docente. Isso se mostra relevante, pois 33,3% dos professores pesquisados já trabalharam assuntos

referentes à vida fora da Terra, portanto tais discussões já são realidades em sala de aula.

No entanto, para que ocorra essa discussão de maneira correta e confiante é necessário que o professor tenha a formação adequada e o estímulo necessário em direção da aquisição de conhecimentos astrobiológicos. Nesse sentido, o Planetário Johannes Kepler poderá ser um espaço que contribua para a realização de cursos, minicursos e palestras voltadas à preparação de professores referente ao ensino de astrobiologia, podendo assim ampliar as possibilidades de atuação nesse espaço não formal de ensino. Tanto os professores quanto os profissionais do planetário poderão se envolver com os assuntos referentes à astrobiologia.

As perspectivas do que esse trabalho pode trazer na atuação do planetário são grandes, já que tais *feedbacks* possibilitam entender a realidade em sala de aula e as dificuldades dos professores referente a assuntos de astronomia e astrobiologia. Nesse sentido o planetário poderia estar em sintonia com os assuntos trazidos e discutidos em sala de aula.

REFERÊNCIAS

AUGUSTO, T.G.S; CALDEIRA, A.M.A; CALUZI, J.J. NARDI, N. Interdisciplinaridade: concepções de professores da área ciências da natureza em formação em serviço. **Ciências e Educação**, v.10.n.2,p.277-289, 2004. Disponível em: <<https://repositorio.unesp.br/bitstream/handle/11449/8326/S1516-73132004000200009.pdf?sequence=1&isAllowed=y>>. Acesso em: 28 ago. 2019

BLUMBERG, B. The NASA astrobiology Institute: Early History and Organization. **Focus Paper**.v.3.nº3, 2003. Disponível em: <<http://citeseerx.ist.psu.edu/viewdoc/download?doi=10.1.1.405.1460&rep=rep1&type=pdf>>. Acesso em: 28 ago.2019.

CARRETEREO, M. **Construtivismo e educação**. Porto Alegre: Artes Médicas, 1997.

CASTELLS, M. **A Galáxia da Internet**. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 2004.

COUTINHO C. P. ; ALVES M. Educação e sociedade da aprendizagem: um olhar sobre o potencial educativo da internet. **Revista de Formación e Innovación Educativa Universitaria**. v. 3, n. 4, p. 206-225, 2010. Disponível em: <<https://repositorium.sdum.uminho.pt/bitstream/1822/11229/1/REFIEDU%203.4.4..pdf>>. Acesso em: 03 set. 2019.

DAMINELI, A. STEINER, J. **O Fascínio do Universo**. São Paulo: Odysseus, 2010.

DRIVER, R.; EASLEY, J. Pupils and paradigms: a review of literature related to concept development in adolescent science students. **Studies in Science Education, Leeds**, v. 5, p. 61-84, 1978. Disponível em : <<https://doi.org/10.1080/03057267808559857>>. Acesso em: 10 set. 2019.

GALANTE, D; SILVA, E.P; RODRIGUES, F; HORVATH, J.E; AVELLAR, M.G.B. **Astrobiologia [livro eletrônico] : uma ciência emergente / Núcleo de Pesquisa em Astrobiologia**. -- São Paulo : Tikinet Edição : IAG/USP,2016. 10 Mb ; ePUB e PDF. Disponível em: <<https://www.iag.usp.br/astrobiologia/sites/default/files/astrobiologia.pdf>>. Acesso em 05 set. 2019.

GIL-PEREZ, D. Diez años de investigación en didáctica de las ciencia: realizaciones y perspectivas. **Enseñanza de Las Ciéncas**, Barcelona, v. 12, n. 2, p. 154-164, 1994. Disponível em: <<https://core>>.

ac.uk/download/pdf/38990362.pdf>. Acesso em: 10 set. 2019.

GRYSCHKEK, I.M.B.P; DEUS, N.T. Contribuição da psicoeducação na orientação a pais em relação ao papel da internet na vida de crianças. **Universo da psicologia**, v.03, n.02, jul-dez, 2015. Disponível em: <<http://doczz.com.br/doc/430673/edi%C3%A7%C3%A3o-06-revista-universo-da-psicologia-julho-a-dezembro>>. Acesso em: 20 jun. 2019.

JONASSEN, D. H. **Computadores, Ferramentas Cognitivas - Desenvolver o pensamento crítico nas escolas**. Porto: Porto Editora, 2007.

MALTESE, A.V; TAI, R.H. Eyeballs in the Fridge: Sources of early interest in Science. **International Journal of Science Education**. Vol. 32, No. 5, 15 March 2010, pp. 669–685.

NAÇÕES UNIDAS BRASIL. **Brasil é o quarto país com mais usuários de Internet do mundo, diz relatório da ONU**. Publicado em: 03/10/2017. Disponível em: <<https://nacoesunidas.org/brasil-e-o-quarto-pais-com-mais-usuarios-de-internet-do-mundo-diz-relatorio-da-onu/>>. Acesso em 06 de fev. de 2018.

OLIVA MARTINEZ, J. M. Estudios sobre consistencia en las ideas de los alumnos en ciencias. **Enseñanza de Las Ciencias**, Barcelona, v. 14, n. 1, p. 87-92, 1996. Disponível em: <<https://webcache.googleusercontent.com/search?q=cache:PF1L0Bbl1zgJ:https://www.raco.cat/index.php/Ensenanza/article/download/21436/93398+&cd=1&hl=pt-BR&ct=clnk&gl=br>>. Acesso em 15 de mar de 2019.

OSBORNE, J; SIMON, S; COLLINS, S. Attitudes towards science: a review of the literature and its implications. **International Journal of Science Education** 2003, v. 25, n. 9, 1049–1079. Disponível em: <<https://docente.ifrn.edu.br/albinonunes/disciplinas/pesquisa-em-ensino-pos.0242-posensino/osborne-j.-simon-s.-collins-s.-attitudes-towards-science-a-review-of-the-literature-and-its-implications.-international-journal-of-science-education-v.-25-n.-9-p.-104920131079-set.-2003/view>>. Acesso em 15 de mar de 2019.

POZO, J. I. (2002). **Aprendizes e mestres: a nova cultura da aprendizagem**. Porto Alegre: Artmed, 2002.

DETERMINAÇÃO DAS PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DE AMOSTRAS DE BODIESEL OBTIDAS POR TRANSESTERIFICAÇÃO ALCOÓLICA MISTA E CATÁLISE HOMOGÊNEA

Data de aceite: 29/11/2019

Danielly Nascimento Morais

Universidade Estadual de Londrina, DCTA.
Londrina - PR. E-mail: dany_spm@hotmail.com

Igor Silva de Sá

Universidade Estadual Paulista, IBILCE.
São José do Rio Preto - SP. E-mail: Saigors@outlook.com

Eliane Kujat Fischer

Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul,
CDTEQ.
Naviraí – MS. E-mail: fischerkeliane@gmail.com

Alberto Adriano Cavalheiro

Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul,
CDTEQ.
Naviraí – MS. E-mail: albecava@gmail.com

RESUMO: As pesquisas na produção de biodiesel visam tornar a adição deste biocombustível cada vez maior no diesel de petróleo já comercializado, sem perda de qualidade, até que o uso de biodiesel puro seja possível no futuro. Como o metanol é o álcool mais utilizado devido a sua maior acidez, o que leva a um maior rendimento, há dificuldades no emprego do etanol como único álcool para a produção de biodiesel. A vantagem no uso do etanol no Brasil é que já existe a escala de produção desse álcool, por isso a necessidade

de pesquisas sobre seu uso, mesmo que uma pequena quantidade de metanol seja usada para tornar a cinética da reação favorável. Neste trabalho, foi investigado o uso de misturas de álcoois e determinadas as principais propriedades físico-químicas das amostras de biodiesel obtidas por catálise homogênea com hidróxido de sódio a 2% e temperatura de 80 °C por 2 horas. Foi possível observar que o uso de até 75% de etanol em presença de metanol resulta em um biodiesel de boa qualidade, considerando as investigações preliminares. No entanto, até a obtenção do produto final, outros aspectos do processo devem ser melhorados, como o rendimento e acidez.

PALAVRAS-CHAVE: Biocombustível, Óleo de soja, Mistura de álcoois, Propriedades físico-químicas.

DETERMINATION OF PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF BIODIESEL SAMPLES OBTAINED BY MIXED ALCOHOL TRANSESTERIFICATION AND HOMOGENEOUS CATALYSIS

ABSTRACT: Research on biodiesel production aims to make the addition of this biofuel ever-increasing in petroleum diesel already marketed without loss of quality until the use of pure biodiesel is possible in the future, which will require much research and development in

production technology. As methanol is the most used alcohol due to its higher acidity, which leads to a higher yield the use of ethanol finds it difficult to be used as the single alcohol for biodiesel production. This demand is due to the fact that the use of this alcohol has several advantages in Brazil due to the existing ethanol production scale, so the need for research on its use, even if a small amount of methanol is used to make favorable reaction kinetics. In this work, it was proposed to investigate the use of alcohol mixtures and to determine the main physicochemical properties of biodiesel samples obtained by homogeneous catalysis with 2% sodium hydroxide and temperature of 80 °C for 2 hours. It was observed that the use of up to 75% ethanol in the presence of methanol results in a good quality biodiesel, considering preliminary investigations. Before demonstrating the viability of the process and ensuring the quality of biodiesel to be marketed, other aspects of the process should be improved, such as yield and acidity.

KEYWORDS: Biofuel, Soybean oil, Alcohol mixture, Physicochemical properties.

1 | INTRODUÇÃO

O biodiesel é um biocombustível que contribui para reduzir a poluição por compostos sulfurados no meio ambiente, muito comum no diesel fóssil e de difícil remoção quando este tipo de impureza provém da fonte combustível original, como o petróleo. Na década de 2000 tiveram início no Brasil as políticas de incentivo ao uso do biodiesel com a adição de porcentagens gradativas deste biocombustível ao diesel de petróleo já comercializado (CORONADO et al., 2009; PINTO et al., 2005; ANP, 2019).

O incentivo ao uso de biocombustíveis visa diversificar a matriz energética e estruturar a cadeia produtiva em um futuro não muito distante, já próximo da exaustão das reservas de combustíveis fósseis. Mas, este incentivo foi intensificado por causa dos impactos ambientais negativos imediatos dos combustíveis fósseis, que desequilibram o ciclo de carbono no planeta por liberar a porção armazenada por milhões de anos (PETERSON & HUSTRULID, 1998; MA & HANNA, 1999; DEFFEYS, 2001; MICHELLON et al., 2008).

Por mais que os motivos para a implementação cada vez maior dos biocombustíveis sejam evidentes, ainda é um grande desafio suprir a demanda energética com este tipo de combustível alternativo, pois este processo está atrelado a muita pesquisa e desenvolvimento em tecnologia de produção de biocombustíveis (PIÁ, 2002; PORTO-GONÇALVES, 2006; KARYTSAS & CHOROPANITIS, 2017; FIVGA et al., 2019). Talvez a maior dificuldade atual esteja em estabelecer processos e oferta de fontes graxas que permitem um maior controle de qualidade para o biocombustível (VAN GERPEN et al., 2004; KNOTHE et al., 2006; LÔBO et al., 2009; ALENEZI et al., 2013; YAAKOB et al., 2013; RAMOS et al., 2018).

Muito se evoluiu depois que Rudolf Diesel demonstrou a viabilidade de óleos vegetais e gorduras animais como biocombustíveis de motores de combustão interna por compressão antes do diesel de petróleo ser utilizado em larga escala. O maior problema para o uso de fontes graxas não processadas era a formação de carbono na câmara de combustão, comprometendo o motor em poucos ciclos. Por isso, a conversão destas fontes graxas em ésteres de alquila por transesterificação com álcoois tiveram início e seguem em constante aperfeiçoamento ainda na atualidade (SCHUCHARDT et al., 1998; CANACKI & VAN GERPEN, 1999; KUCEK et al., 2007; ENCARNAÇÃO, 2008; FAZAL et al., 2010; MARTINS, 2011; BENETI et al., 2015).

As reações de transesterificação são energeticamente favoráveis mas possuem uma barreira de reação e uma cinética lenta. Por isso, devem-se usar catalisadores para tornar o processo de conversão viável, utilizando temperaturas mais baixas sem que o tempo de reação seja muito longo. Os catalisadores mais eficientes são *ácidos ou bases* inorgânicas fortes, que funcionam bem quando os álcoois possuem cadeia carbônica pequena e não ramificada (DIAS et al., 2008; RAMOS, 2009; LIMA et al., 2007).

Estes parâmetros experimentais podem ser aplicados para reações de transesterificação catalisada a partir de inúmeras fontes graxas, como óleos vegetais refinados e usados e gorduras animais. Algumas gorduras animais são capazes de conferir ao biodiesel final alguma atividade antioxidante em complemento ou substituição aos compostos antioxidantes requeridos para qualquer que seja o biodiesel comercializado (COSTA NETO & ROSSI, 2000; NICZKE et al., 2007; SOUZA, 2018a e 2018b).

O uso de bases inorgânicas fortes, como hidróxido de sódio e potássio podem gerar reações de saponificação paralelas, além de facilitar a absorção de água e dióxido de carbono durante a reação. Por outro lado, o uso de ácidos fortes, como ácido sulfúrico pode levar a hidratação das ligações insaturadas da cadeia alquila, provocando o aumento da viscosidade do biodiesel final. Além disso, este tipo de ácido ainda acelera a corrosão dos componentes do reator, aumentando os custos de manutenção de equipamentos. Por este motivo, as pesquisas sobre transesterificação através da catálise heterogênea encontram grande suporte, mas ainda *é preciso* evoluir muito até serem usadas em larga escala (WANG et al., 2012; CASTRO, 2013; VERDUZCO, 2013).

O metanol é o álcool mais largamente usado na produção do biodiesel devido a maior acidez de seu próton hidroxílico, mas outros álcoois também podem ser usados, desde que os parâmetros experimentais sejam alterados. Como a rota metílica é mais vantajosa, há dificuldade econômica e de processo para sua substituição em larga escala, principalmente pelo etanol. E o uso do etanol para a produção de biodiesel tem várias vantagens no Brasil, devido à escala de produção já existente a partir

da cana-de-açúcar para a produção de álcool hidratado como álcool combustível ou álcool anidro como aditivo da gasolina (CARIOCA & ARORA, 1984; MIGUEL & ANDRADE, 1990; SCHUCHARDT et al., 1998; JANK & NAPPO, 2009).

Álcoois de cadeia carbônica maiores possuem constantes de acidez muito baixas para atuarem como iniciadores da transesterificação, por isso muitas pesquisas são feitas com este tipo de álcool em presença de alguma fração de metanol, para conferir uma ação iniciadora no meio alcoólico, pela quebra mais fácil da ligação de cada grupo éster do triacilglicerol presente na fonte graxa. Apesar deste tipo de mecanismo não ser consenso, acredita-se que os ésteres metílicos previamente formados podem ser transesterificado novamente, liberando o metanol para uma nova ação iniciador repetidamente durante todo o processo de obtenção (SILVA et al., 2015; MARCUCCI et al., 2018; AZAD, 2019).

Considerando todos os aspectos levantados até aqui, julga-se que mais estudos sobre a utilização do etanol para produção de biodiesel é de interesse econômico e tecnológico para o Brasil, mesmo que pequena quantidade de metanol seja usada para tornar a cinética da reação favorável. Logo, o objetivo deste trabalho foi utilizar mistura de álcoois para obtenção de amostras de biodiesel via catálise homogênea com hidróxido de sódio.

2 | METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Para obtenção das amostras de biodiesel a partir da alcoólise mista, foi utilizada uma amostra de óleo de soja refinado adquirido no comércio local. O procedimento foi padronizado para todas as amostras e iniciou-se preparando um balão reacional com dupla entrada de capacidade 250 mL imerso em um banho de glicerina contendo um termômetro para controle da temperatura e posicionado sobre uma placa de agitação e aquecimento. Um condensador de refluxo foi acoplado na entrada superior para conter a evaporação do álcool. Em cada experimento, um mesmo volume de 100 mL de óleo de soja refinado foi inserido no balão pela entrada lateral junto com uma barra magnética de agitação e o sistema aquecido até 80 °C e uma rolha foi acoplada.

Em paralelo, o catalisador de hidróxido de sódio NaOH, P.A. da marca DINÂMICA foi dissolvido no meio alcoólico mediante agitação magnética e aquecimento a 50 °C até completa dissolução. Quando a temperatura do óleo atingiu 80 °C, a rolha era removida e a solução alcoólica catalítica foi adicionada e a agitação ligada, permanecendo por 2 horas até a finalização do experimento (Fig. 1.a). Depois de finalizado o tempo reacional, a mistura contendo o produto da reação foi transferida para um funil de separação contendo 80 mL de água destilada já pré-aquecida a 80 °C. Após agitação moderada por alguns instantes, a mistura foi separada (Fig. 1.b) e

o procedimento foi repetido mais 2 vezes antes da separação da fração superior e o isolamento do ésteres de alquila em rota-vapor.

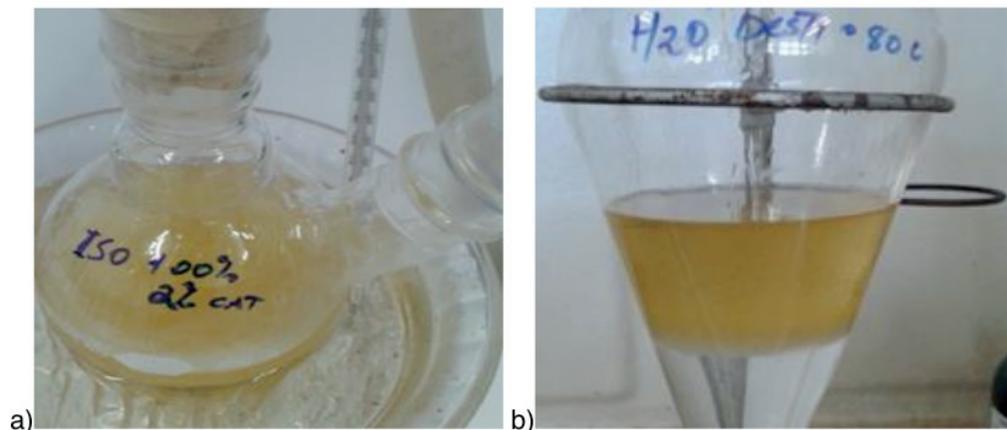


Figura 1: Aparato de transesterificação catalítica de óleo vegetal a 80 °C por 2 horas mediante agitação magnética (a) e imagens da separação de fases do produto reacional final (b).

Neste trabalho, foram realizados vários experimentos variando principalmente o tipo de álcool, sendo metanol (M), etanol (E) e isopropanol (I) e diferentes proporções entre eles. Na Tabela 1 são mostradas as diferentes amostras obtidas neste conjunto de investigações.

Amostra	Volume de Álcool (mL)		
	Metanol	Etanol	Isopropanol
M100	160	-	-
E100	-	160	-
I100	-	-	160
M75E25	120	40	-
M50E50	80	80	-
M25E75	40	120	-
M75I25	120		40
M50I50	80		80
M25I75	40		120
E50I50		80	80

Tabela 1. Nomenclatura das amostras em função da composição alcoólica.

Volume de óleo de 100 mL.

O volume e a massa do produto purificado foram medidos para cálculo da densidade e rendimento. Também foi determinado o teor de cinzas, para o qual, primeiramente, pesaram-se 5,0 g de amostra purificada em cadinho de porcelana previamente tarado. Posteriormente, a amostra foi aquecida em chapa de aquecimento para redução do volume inicial, em seguida, foi levada ao forno mufla

em 3 patamares de temperatura subsequentes (120°C: 250°C: 550°C) pelos tempos de 1, 2 e 4 horas, respectivamente. Após o resfriamento do cadinho com as cinzas em um dessecador, o cadinho foi novamente pesado e o teor de cinzas calculado.

As amostras de biodiesel também foram caracterizadas por espectroscopia na região do infravermelho, objetivou-se demonstrar do ponto de vista molecular a ocorrência da reação de transesterificação. Para isso, foi utilizado em um equipamento da Thermo Nicolet, modelo Nexus 650, equipado com detector fotoacústico. Os espectros foram obtidos após 256 ciclos de leitura no intervalo de número de onda de 4000 a 450 cm^{-1} com resolução de 16 cm^{-1} . A identificação dos grupos funcionais foi feita com auxílio de fontes da literatura online e também com base no trabalho de SMITH et al. (1999).

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Tabela 2 são apresentados os dados das análises de índice de acidez (IA), densidade, rendimento e teor de cinzas para cada uma das composições alcoólicas usando os álcoois metanol, etanol e isopropanol para um volume fixado de óleo de soja de 100 mL e massa de catalisador NaOH de 2% (m/V). Em três condições, não houve qualquer formação de alquiléster (amostras I100, M25I75 e E50I50), um resultado marcadamente associado a presença do isopropanol em grande quantidade.

No caso da amostra I100, o resultado pode ser considerado como esperado, pois a acidez do próton do grupo hidroxila do isopropanol é muito baixa em relação ao etanol e ao metanol, principalmente e não havia a presença de um álcool mais ácido como iniciador da alcoólise, mecanismo aceito para que álcoois menos ácidos possam transesterificar óleos vegetais. Outras características acentuam sua não reatividade, como o fato do isopropanol ser um álcool secundário e possuir baixa polaridade, o que o torna, inclusive, solúvel em óleo de soja (GERIS et al. 2007; GALVÃO et al., 2013).

Nas amostras de mistura de álcool em presença de isopropanol, mesmo na amostra M25I75, onde há a presença de 25% metanol, um álcool que poderia atuar como iniciador devido sua maior acidez, a formação do alquiléster não ocorre, como ocorreu na amostra M50I50, com 50% de metanol, pois o rendimento de 70% mostra que a ação iniciadora do metanol tem efeito nesta proporção. Um comportamento parecido ocorreu para a amostra E50I50, com 50% de etanol, que não apresentou nenhuma conversão, demonstrando que etanol não possui ação iniciadora ou pelo menos, não na mesma proporção que o metanol, como observado para a amostra M50I50.

De fato, esta ação iniciadora se mostrou muito efetiva quando a proporção

de metanol é 75% e o álcool reacional majoritário é ainda um pouco ácido, como o etanol, como ocorre na amostra M75E25, que apresentou o maior rendimento entre todas as amostras, até mesmo superior ao metanol puro da amostra M100. Este resultado, no entanto, serve para demonstrar que é possível utilizar álcoois menos ácidos em presença de metanol a partir de certa proporção, não necessariamente demonstra que é melhor que o metanol puro.

Amostra	IA	Densidade	Volume de alquiléster	Rendimento	Teor de cinzas
	mg KOH	g/mL	mL	%	%
M100	1,06	0,895	97	61	0,060
E100	1,00	0,912	110	69	0,020
I100	-	-	-	-	-
M75E25	1,05	0,872	150	94	0,047
M50E50	0,96	0,888	103	64	0,061
M25E75	0,96	0,904	112	70	0,022
M75I25	0,97	0,895	103	64	0,036
M50I50	1,06	0,875	112	70	0,042
M25I75	-	-	-	-	-
E50I50	-	-	-	-	-

Tabela 2. Dados das análises de Índice de Acidez (IA), densidade, rendimento e teor de cinzas nas amostras obtidas pela transesterificação do óleo de soja refinado em diferentes proporções de álcool, metanol, etanol e isopropanol.

Massa de catalisador 2,0 g, o que corresponde a 2 % (m/V) em relação ao volume de óleo.

O rendimento menor para o metanol puro pode ter sido consequência de outros fatores experimentais não controlados, como reações de saponificação paralela, emulsificação pronunciada na etapa de lavagem do alquiléster ou outro fator. O fato é que o rendimento significativo na amostra M25E75 demonstra que a ação iniciadora do metanol ocorre a partir de 25% deste álcool, o que já significa um resultado bom, a partir do qual estudos reacionais com maior massa de catalisador ou diferentes tempos e temperaturas podem ser feitos para elevar o rendimento desta composição alcoólica.

Na Figura 2 observam-se os espectros de absorção na região do Infravermelho para as amostras de alquiléster obtidas para as amostras M75E25 e M50E50, contendo 25% e 50% de etanol em metanol (Fig. 2.a) e as amostras M75I25 e M50I50, contendo 25% e 50% de isopropanol em metanol (Fig. 2.b), comparados com o óleo de soja refinado em ambos os casos. Pode-se observar no espectro do óleo de soja que há duas bandas características, uma banda intensa e larga em 1160 cm^{-1} e outra de média intensidade em 1100 cm^{-1} , ambas associadas ao grupo triacilglicerol presente no óleo de soja.

Estas bandas características do óleo desaparecem no produto purificado da transesterificação, dando origem a outras bandas associadas, que são aos ésteres de alquila. Uma banda aparece em 1170 cm^{-1} e pode já estar presente no óleo, mas sobreposta pela banda mais intensa no óleo em 1160 cm^{-1} . Mas, as outras duas bandas, uma em 1190 cm^{-1} e outra em 1430 cm^{-1} , não estão presentes no óleo e são indicativas da formação do *éster de alquila* predominante do biodiesel.

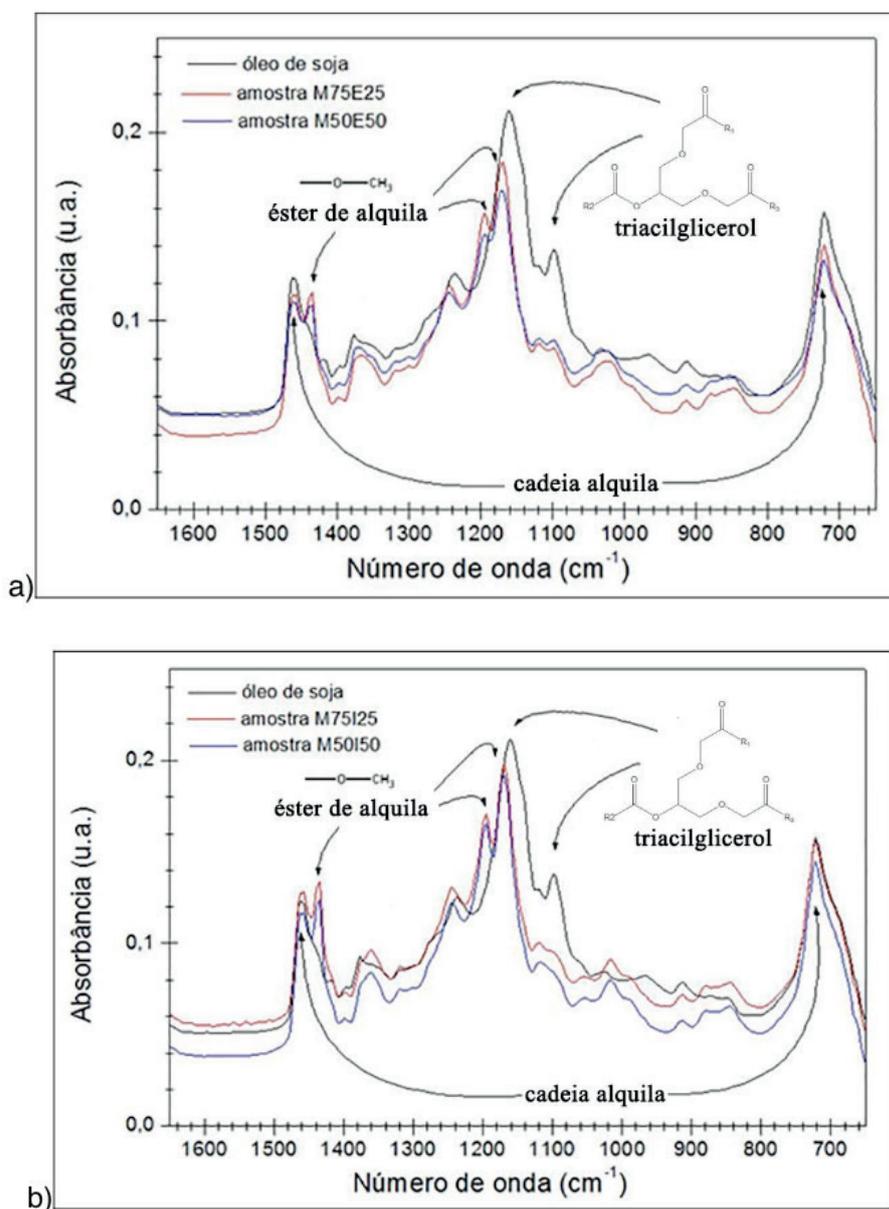


Figura 2: Espectros de Infravermelho para o óleo de soja e biodieséis obtidos com misturas de metanol com os álcoois: a) etanol e b) isopropanol.

Os ésteres de alquila obtidos com isopropanol não diferem significativamente daqueles obtidos com etanol. Diferenças no índice de acidez (IA) e densidades também não ocorrem de modo significativo, ficando estas e outras amostras com IA em torno de $1,0\text{ mg KOH/g}$ e densidade no intervalo de $0,87\text{ a }0,91\text{ g cm}^{-3}$. Estes valores de IA são superiores ao estipulado pela ANP ($0,50\text{ mg KOH/g}$ no máximo) e pode estar associado à hidrólise parcial dos ésteres durante a etapa de lavagem,

dando origem a ácidos graxos livres. Os valores de densidade e os teores de cinzas, por outro lado, se mantiveram dentro das especificações (COSTA NETO & ROSSI, 2000; FROEHNER et al., 2007; DIAS et al., 2008; LÔBO et al., 2009).

4 | CONSIDERAÇÕES FINAIS

Com base nos resultados obtidos neste trabalho, acerca das propriedades físico-químicas de amostras de biodiesel obtidas por transesterificação alcoólica mista, conclui-se que o uso do etanol em até 75% do volume de álcool, em presença de metanol pode resultar em biodieseis de qualidade aceitável para comercialização. Entretanto, outros aspectos do processo, como o aumento do rendimento e a redução do índice de acidez final podem ser conseguidos com mais ajustes das condições, em especial, massa de catalisador, tempo e temperatura para aumento de rendimento e otimização do processo de lavagem e purificação para redução do índice de acidez.

5 | AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a FUNDECT-MS, CNPq e CAPES.

REFERÊNCIAS

ALENEZI, R.; SANTOS, R. C. D.; RAYMAHASAY, S.; LEEKE, G. A. Improved biodiesel manufacture at low temperature and short reaction time. **Renewable Energy**, v. 53, p. 242-248, 2013.

ANP. Site da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Disponível em: www.anp.gov.br/biocombustiveis/biodiesel. Último acesso em 01/09/2019.

AZAD, K. (Ed.). **Advances in Eco-Fuels for a Sustainable Environment (Online Book)**. Woodhead Publishing Series in Energy. 2019.

BENETI, S. C.; KUNITA, M. H.; OLIVEIRA, J. V.; CARDOZO FILHO, L. **Esterificação dos ácidos graxos de soja em reator batelada e contínuo**. Novas Edições Acadêmicas. Berlin – Alemanha. 2015.

CANACKI, M.; VAN GERPEN, J. Biodiesel Production Via Acid Catalysis. **Transactions of the American Society of Agricultural Engineers**, v. 42, p. 1203-1210, 1999.

CARIOCA, J. O. B., ARORA, H. L. **Biomassa: Fundamentos e Aplicações Tecnológicas**. Fortaleza: UFC, 1984.

CASTRO, C. S.; FERRETI, C.; DI COSIMO, J. I.; ASSAF, J. M. Support influence on the basicity promotion of lithium-based mixed oxides for transesterification reaction. **Fuel**, v. 103, p. 632-638, 2013.

CORONADO, C. R.; CARVALHO JR, J. A.; SILVEIRA, J. L. Biodiesel CO₂ emissions: A comparison with the main fuels in the Brazilian market. **Fuel Processing Technology**, v. 90, p. 204-211, 2009.

COSTA NETO, P. R.; ROSSI, L. F. S. Produção de biocombustível alternativo ao óleo diesel através da

transesterificação de óleo de soja usado em frituras. **Química Nova**, v. 23, n. 4, p. 531-537, 2000.

DEFEYYS, K. S. **Hubbert's Peak: the impending world oil shortage**. Princeton: Princeton University, 2001.

DIAS, J. M.; ALVIM-FERRAZ, M. C. M.; ALMEIDA, M. F. Comparison of the performance of different homogeneous alkali catalysts during transesterification of waste and virgin oils and evaluation of biodiesel quality. **Fuel**, v. 87, p. 3572-3578, 2008.

ENCARNAÇÃO, A. P. G. **Geração de Biodiesel pelos Processos de Transesterificação e Hidroesterificação, uma Avaliação Econômica**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2008.

FAZAL, M. A.; HASEEB, A. S. M. A.; MASJUKI, H. H. Comparative corrosive characteristics of petroleum diesel and palm biodiesel for automotive materials. **Fuel Processing Technology**, v. 91, p. 1308-1315, 2010.

FIGUEIREDO, J. L.; RIBEIRO, F. R. **Catálise Heterogênea**, Fundação Calouste Gulbenkian, 1989.

FIVGA, A.; SPERANZA, L. G.; BRANCO, C. M.; OUADI, M.; HORNUNG, A. A review on the current state of the art for the production of advanced liquid biofuels. **AIMS Energy**, v. 7, n. 1, p. 46-76, 2019.

FROEHNER, S.; LEITHOLD, J.; LIMA JUNIOR, L. F. Transesterificação de óleos vegetais: caracterização por cromatografia em camada delgada e densidade. **Química Nova**, v. 30, n. 8, p. 2016-2019, 2007.

GALVÃO, A. C.; BOSCHI, R.; COELHO, K. A.; MACHADO, D. C.; ZUQUI, V.; ROBAZZA, W. S. Solubilidade do Metanol, Etanol e Isopropanol em Óleos Vegetais a Diferentes Temperaturas e Pressão Atmosférica. **Ciência e Natura**, v. 35, n. 2, p. 311-317, 2013.

GERIS, R.; SANTOS, N. A. C.; AMARAL, B. A.; MAIA, I. S.; CASTRO, V. D.; CARVALHO, J. R. M. Biodiesel de Soja - Reação de Transesterificação para Aulas Práticas de Química Orgânica. **Química Nova**, v. 30, n. 5, p. 1369-1373, 2007.

JANK, M. S.; NAPPO, M. **Etanol de cana-de-açúcar: uma solução energética global sob ataque**. In: ABROMOVAY, Ricardo (Org.). Biocombustíveis: a energia da controvérsia. São Paulo: Senac, 2009.

KARYTSAS, S.; CHOROPANITIS, I. Barriers against and actions towards renewable energy technologies diffusion: A Principal Component Analysis for residential ground source heat pump (GSHP) systems. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 78, p. 252-271, 2017.

KNOTHE, G.; GERPEN, J. V.; KRAHL, J.; RAMOS, L. P. **Manual de Biodiesel**. São Paulo: Editora Edgard Blücher, 2006.

KUCEK, K. T.; OLIVEIRA, M. A. F. C.; WILHELM, H. M.; RAMOS, L. P. Ethanolysis of Refined Soybean Oil Assisted by Sodium and Potassium Hydroxides. **Journal of American Oil Chemists Society**, v. 84, p. 385-392, 2007.

LIMA, J. R. O.; SILVA, R. B.; SILVA, C. C. M.; SANTOS, L. S. S.; MOURA, E. M.; MOURA, C. V. R. Biodiesel de Babaçu (Orbignya) obtido por via etanólica. **Química Nova**, v. 30, n.3, p.600-603, 2007.

LÔBO, I. P.; FERREIRA, S. L. C.; CRUZ, R. S. Biodiesel: parâmetros de qualidade e métodos analíticos. **Química Nova**, v. 32, n. 6, p. 1596-1608, 2009.

MA, F.; HANNA, M. A. Biodiesel production: a review. **Bioresource Technology**, v.70, p.1-15, 1999.

MARCUCCI, S. M. P.; ARAKI, C. A.; KIFFER, R. T.; MOISÉS, M. P.; ARROYO, P. A. Evaluation of the reaction conditions in the transesterification of canola oil for biodiesel production. **Engevista**, v. 20, n.4, p.508-522, 2018.

MARTINS, J. **Motores de Combustão Interna**. Portugal: Publindustria, 2011.

MICHELLON, E.; SANTOS, A. A. L.; RODRIGUES, J. R. A. Breve Descrição Do Proálcool E Perspectivas Futuras Para o Etanol Produzido No Brasil; **Sociedade Brasileira de Economia, Administração e Sociologia Rural**; Rio Branco, AC, 2008.

MIGUEL, A. H., ANDRADE, J. B. Catalyst and Noncatalyst Aldehydes Emissions from Brazilian Ethanol-Fueled Vehicles. **Journal of The Brazilian Chemical Society**, v. 1, p. 124-127, 1990.

NICZKE, L.; CZECHOWSKI, F.; GAWEL, I. Oxidized rapeseed oil methyl ester as a bitumen flux: Structural changes in the ester during catalytic oxidation. **Progress in Organic Coatings**, v. 59, n. 4, p. 304-311, 2007.

PETERSON, C. L.; HUSTRULID, T. Carbon Cycle for Rapeseed Oil Biodiesel Fuels. **Biomass and Bioenergy**, v. 14, n. 2, p. 91-101, 1998.

PIÁ, J. A. Perspectivas do biodiesel no Brasil. **Revistas Eletrônicas FEE, Indicadores Econômicos**, v. 30, n. 2, p. 179-190, 2002.

PINTO, A. C.; GUARIEIRO, L. L. N.; REZENDE, M. J. C.; RIBEIRO, N. M.; TORRES, E. A.; LOPES, W. A.; PEREIRA, P. A. P.; de ANDRADE, J. B. Biodiesel: an Overview. **Journal of Brazilian Chemical Society**, v. 16, p. 1313-1330, 2005.

PORTO-GONÇALVES, C. W. **A globalização da natureza e a natureza da globalização**. Rio de Janeiro: Record, 2006. 451 p.

RAMOS, L. P. **Etanolise**. In: www.biodieselbr.com/colunistas/ramos/etanolise-19-01-09.htm. Último acesso em 01/09/2019.

RAMOS, T. C. P. M.; SOUZA, E. F.; PINA, C. C.; CAVALHEIRO, A. A.; FIORUCCI, A. R.; SILVA, M. S. Evaluation of Natural Antioxidants Action in Oxidative Stability of Commercial Biodiesel. **Orbital: The Electronic Journal of Chemistry**, v. 10, n. 1, p. 26-30, 2018.

SCHUCHARDT, U.; SHERCHELI, R.; VARGAS R. M. Transesterification of Vegetable Oils: a Review. **Journal of Brazilian Chemical Society**, v. 9, p. 199-210, 1998.

SILVA, W. L. G.; SOUZA, P. T.; SHIMAMOTO, G. G.; TUBINO, M. Separation of the Glycerol-Biodiesel Phases in an Ethyl Transesterification Synthetic Route Using Water. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 26, n. 9, p. 1745-1750, 2015.

SMITH, B. **Infrared Spectral Interpretation – Systematic approach**. CRC Press, USA, 1999.

SOUZA, E. F.; RAMOS, T. C. P. M.; SANTOS, M. N.; FERRAZ, J. R.; SILVA, M. S.; BATISTOTE, M.; FIORUCCI, A. R. Effect of the natural antioxidant eugenol on quality preservation of commercial biodiesels produced with soybean oil or waste frying oil during storage at different temperatures. **Ciência e Natura**, Santa Maria. v.40, e61, 2018a.

SOUZA, E. F.; RAMOS, T. C. P. M.; SIMIONATTO, E.; CAVALHEIRO, A. A.; FIORUCCI, A. R.; SILVA, M. S. Evaluating Antioxidant Eugenol on Oxidation Stability of Biodiesel Synthesized from Used Frying Oil. **Orbital: The Electronic Journal Of Chemistry**. v.10, p.37-41, 2018b.

VAN GERPEN, J; SHANKS, B; PRUSZKO, R. Biodiesel Production Technology. **National Renewable Energy Laboratory**, Iowa State University - U.S. Department of Energy, 2004.

VERDUZCO, L. F. R. Density and viscosity of biodiesel as a function of temperature: Empirical models. **Renew and Sustainable Energy Reviews**. v. 19, p. 652-665, 2013.

WANG, J.-X., CHEN, K.-T., WU, J.-S., WANG, P.-H. HUANG, S.-T., CHEN, C.-C. Production of biodiesel through transesterification of soybean oil using lithium orthosilicate solid catalyst. **Fuel Processing Technology**, v. 104, p. 167-173, 2012.

YAAKOB, Z., MOHAMMAD, M., ALHERBAWI, M., ALAMC, Z. SOPIAN, K. Overview of the production of biodiesel from waste cooking oil. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 18, p. 184-193, 2013.

ESTUDO COMPARATIVO DO CARDANOL E SEU ANÁLOGO NO TRATAMENTO DO FITOPATÓGENO LASIODIPLODIA THEOBRAMAE

Data de aceite: 29/11/2019

Stéphany Swellen Vasconcelos Maia

Universidade Estadual do Ceará, Centro de Ciências e Tecnologia
Fortaleza – Ceará

Katiany do Vale Abreu

Universidade Estadual do Ceará, Centro de Ciências e Tecnologia
Fortaleza – Ceará

Danielle Maria Almeida Matos

Universidade Estadual do Ceará, Centro de Ciências e Tecnologia
Fortaleza – Ceará

Maria Roniele Felix Oliveira

Universidade Estadual do Ceará, Centro de Ciências e Tecnologia
Fortaleza – Ceará

Ana Luiza Beserra da Silva

Universidade Estadual do Ceará, Centro de Ciências e Tecnologia
Fortaleza – Ceará

Sara Natasha Luna de Lima

Universidade Estadual do Ceará, Centro de Ciências e Tecnologia
Fortaleza – Ceará

Carlucio Roberto Alves

Universidade Estadual do Ceará, Centro de Ciências e Tecnologia
Fortaleza – Ceará

RESUMO: O líquido da casca da castanha de caju (LCC) é um líquido escuro encontrado entre a casca e o mesocarpo da castanha de caju, uma amêndoa do cajueiro. O LCC possui caráter anfipático, assim como seus constituintes, quatro lipídeos fenólicos principais, sendo eles, o cardanol, o ácido anarcádico, o metil cardol e o cardol. Os constituintes do LCC vêm sendo isolados e utilizados para a produção de sintéticos com intuito de testar fungicidas mais eficientes com base ecológica, entre outras características. Contudo, o cajueiro sofre de uma praga do fungo, o *Lasiodiplodia theobramae*, que possui natureza oportunista, sobrevivendo na atmosfera e nos tecidos, vivos ou mortos, de vegetais. Ele atua causando várias lesões no tronco, galhos, folhas e no fruto, podendo ocasionar a morte da planta. Deste modo, o objetivo desse trabalho foi testar o potencial fungicida do cardanol insaturado e seu análogo frente ao fitopatógeno *Lasiodiplodia theobramae*. Além disso, o trabalho visa agregar valor a um subproduto de beneficiamento da cajucultura, pouco usado pela indústria para combater um problema fitossanitário de relevada importância para o beneficiamento do caju. Desta maneira o cardanol e o produto sintetizado, foram caracterizados pelas técnicas espectroscópicas infravermelho, sendo possível confirmar sua formação e purificação. Os mesmos foram pertinentes para a aplicação como antifúngicos,

e os resultados foram demonstrados através da técnica de ANOVA 2 fatores, onde apresentou melhores desempenhos em 24 horas na concentração de 200 g/l para o cardanol e para o produto em 24 horas na concentração de 1100 g/l.

PALAVRAS-CHAVE: LCC. Azo-composto. Fungicida.

COMPARATIVE STUDY OF CARDANOL AND ITS ANALOG IN THE TREATMENT OF THE LASIODIPLODIA THEOBRAEAE PHYTOPATHOGEN

ABSTRACT: The cashew tree produces a fruit called cashews, an almond, which has in its shell and mesocarp a dark liquid called cashew nut (LCC) liquid. The CCL has an amphipathic character, as well as its constituents, four main phenolic lipids, namely, cardanol, anarctic acid, methyl cardol and cardol. LCC constituents have been isolated and used to produce synthetics in order to produce more efficient ecologically based fungicides, among other characteristics. However, the cashew tree suffers from a fungal pest, *Lasiodiplodia theobramae*, which has an opportunistic nature, surviving in the atmosphere and in the living or dead plant tissues. It acts causing various injuries to the trunk, branches, leaves and fruit, which can cause the death of the plant. Thus, the objective of this work was to test the fungicidal potential of unsaturated cardanol and its analogous to the phytopathogen *Lasiodiplodia theobramae*. In addition, the work aims to add value to a cashew industry processing byproduct little used by the industry to combat a plant health problem of major importance to cashew. In this way the cardanol and the synthesized product were characterized by infrared spectroscopic techniques, being possible to confirm its formation and purification. They were pertinent to the application as antifungals, and the results were demonstrated by the 2-way ANOVA technique, where it presented better performances at 24 hours at the concentration of 200 g / l for cardanol and for the product at 24 hours at the concentration of 1100 g / l.

KEYWORDS: LCC. Azo-Compound. Fungicide.

1 | INTRODUÇÃO

A cajucultura é um agronegócio que possui uma grande importância na economia das regiões onde há seu cultivo. O cajueiro é pertencente à família Anacardiaceae, e ela é composta por 76 gêneros e 600 espécies, a mesma é dividida em cinco tribos: Dobineae, Rhoeeae, Semecarpeae, Spondiadae e Anacardieae. Essa família é procurada por suas substâncias ter promessa bioativa (MAZZETTO e LOMONACO, 2009; BALGUDE, 2013).

O cultivo é visto em todo o país, porém é perceptível que seu maior cultivo ocorre no norte e nordeste do Brasil, principalmente em todo o território nordestino, onde se encontram os principais produtores de castanha de caju. A cajucultura vem ocasionando muito interesse, devido a sua grande geração de renda e de empregos, além da sua diversificada aplicação na indústria alimentícia (HUO, 2015; LIMA, 2017).

O caju, muito embora seja confundido como fruto do cajueiro, ele é na verdade

um pseudofruto, o pedúnculo floral, no qual é suculento e superdesenvolvido, possui coloração variante entre amarela e vermelha. O caju também é bastante conhecido devido ao seu valor nutritivo e ao seu sabor, gerando assim diversas aplicações na indústria, como sucos, doces e refrigerantes (CORREIA, DAVID e DAVID, 2006; CARIOCA, 2016)

A castanha de caju, verdadeiro fruto do cajueiro, é uma amêndoa, composta por aquênio de comprimento e largura variável, casca coriácea lisa e mesocarpo alveolado. Entre o mesocarpo e a amêndoa possui um óleo, de coloração escura, inflamável, com características corrosivas, capaz de corroer tecidos orgânicos. Esse óleo é denominado líquido da casca da castanha de caju (LCC) (OLIVEIRA, 2015; LIMA, 2017).

O LCC é um produto natural não-isopropênico constituído por uma mistura de lipídios alquilfenóis substituídos, sendo eles cardanol, cardol, metil-cardol e ácido anacárdico. Eles são uma rica fonte de fenóis, produzidos devido aos estresses sofridos pela planta. Os fenóis, presentes nessa mistura são considerados metabólitos secundários, que atuam na proteção da planta. (ABREU, 2007; SOARES, 2014)

A estrutura é composta por um fenol e são ligados a uma cadeia alquílica com número ímpar de carbonos. Essa cadeia é formada por 15 a 29 carbonos, onde as mais comuns possuem 15 ou 17 carbonos. Também é característica dessas cadeias de hidrocarbonetos serem saturadas ou insaturadas, isso permite que tenham equilíbrio na flexibilidade e na dureza dos revestimentos que o utilizam (MAZZETTO e LOMONACO, 2009; SOARES, 2014).

Além disso, esses constituintes possuem uma grande acessibilidade, propriedades reativas e é anfipático. O caráter anfipático, deve-se à presença de regiões hidrofílicas e lipofílicas, e é responsável pela fácil capacidade de incorporação dos fenóis alquílicos e as membranas biológicas. Essas características dão a eles utilidade na fabricação de materiais de forro de freio, tintas e revestimento de resinas (DIEGOLOMONACO *et al.* 2012).

Devido a camada exterior ser rígida ocorre à dificuldade de extração do LCC da castanha. Existem dois tipos de LCC, o bruto e o técnico, a diferença entre eles se dá na sua obtenção, modificando assim a quantidade de constituintes presentes em sua constituição. O LCC natural possui uma maior quantidade de ácido anacárdico em sua composição, já o LCC técnico possui uma maior quantidade de cardanol (MOHAPATRA e NANDO, 2014).

O cajueiro sofre com uma praga, que o deixa com exsudação, ao passar pelos poros da planta adquirindo consistência viscosa, de coloração amarronzada com aspecto gelatinoso no caule necrosado, matando a espécie quando se espalha, essa praga é chamada de *L. theobromae*. Essa praga é um fungo característico de regiões tropicais e subtropicais e é favorecido por temperaturas com média de 28 °C,

umidade próxima a 60% e precipitações chuvosas médias de 15 milímetros. Assim como o fungo, o cajueiro, necessita dessas condições ambientais para obter ótimo desenvolvimento (BATISTA *et al.* 2011; FREIRE *et al.*, 2011; OLIVEIRA, 2013; MAIA, 2018).

O *L. theobromae* tem como principal característica ser oportunista, sobrevivendo na atmosfera e nos tecidos, vivos ou mortos nos vegetais. O mesmo infecta mais de 500 espécies de plantas, causando assim seca de ramos, podridão peduncular em frutos e morte de plantas (OLIVEIRA, 2013; ABREU, 2017). Ele se dissemina através de insetos, ventos e materiais de poda, ataca a planta por injúrias ocasionadas por pássaros, insetos e pelo próprio homem, e também em aberturas naturais da própria planta (FREIRE *et al.*, 2011). Em condições climáticas úmidas liberam os esporos, que possuem formato de cirros, que se disseminam facilmente através de respingos de chuvas ou de irrigação (BATISTA *et al.* 2011; MAIA, 2018).

Com base na problemática, objetivamos isolar o constituinte majoritário do LCC técnico, o cardanol, e utilizá-lo como material de partida para produção de um novo sintético e avaliar sua capacidade de inibição frente ao fungo fitopatogênico *L. theobromae*, e compará-lo com o produto obtido. Além disso, agregar valor a um produto do processamento da indústria da castanha de caju que possui características nocivas ao meio ambiente.

2 | MATERIAIS E MÉTODOS

A obtenção do cardanol foi feita a partir de 10 mL de LCC técnico foi submetido ao processo de cromatografia clássica, onde os solventes eluentes usados foram hexano e metanol. Obtendo-se assim 20 frações de 200 mL cada, as mesmas foram analisadas por CCD e separadas de acordo com o grau de pureza. Após a junção de todas as frações que continham cardanol insaturado puro, a fração total foi rotaevaporada, em evaporador rotativo QUIMIS, para ser retirado o solvente presente. O cardanol obtido foi adaptado para a reação com o ácido sulfanílico diazotizado (ALLINGER, 1976).

O análogo foi purificado em coluna cromatográfica, utilizando-se os seguintes eluentes: acetato de etila e uma mistura de solventes, acetato de etila e álcool etílico na proporção respectiva de 8:2. Um segundo método alternativo de purificação foi adotado utilizando a técnica de lavagem de solventes, onde o produto foi lavado inicialmente com hexano, para retirada do cardanol. E em seguida, foi lavado com acetato de etila e álcool etílico na proporção respectiva de 8:2 para extração do análogo. A etapa seguinte foi feita através de rotoevaporação dos solventes, para concentrar o cardanol e seu análogo.

A purificação do cardanol e do produto foram confirmadas através de espectros

de infravermelho. Os espectros de infravermelho foram obtidos no Departamento de Química e Física Molecular do Instituto de Química de São Carlos, utilizando-se um espectrômetro PERKIM ELMER, modelo FT-IR SPECTRUM 1000. Pastilhas de KBr foram utilizadas para análise das substâncias sólidas e filme sobre disco para as amostras líquidas e oleosas.

Para teste de potencial fungicida utilizou-se o meio dextrose potato agar (HIMEDIA – M096-500G) com o produto nas concentrações de 200, 500, 1100 e 1400 $\mu\text{g/ml}$. Além disso, foi feito o teste apenas com ágar. O ensaio foi realizado em triplicatas em placas de petri e as medidas dos diâmetros do halo foram realizadas nos períodos de 24, 48 e 72 horas. O percentual de inibição de crescimento do fungo (PIC) foi calculado através da fórmula $\text{PIC} = \frac{\text{CRTE} - \text{CRT}}{\text{CRTE}} \times 100$, onde CRTE é o crescimento radial da testemunha em centímetros e CRT é o crescimento radial de tratamento em cm.

3 | RESULTADOS

O espectro de infravermelho do cardanol insaturado, apresentou picos importantes para sua caracterização (Figura 1). Observou-se picos entre 3000- 3100 que representam a deformação axial de C-H e o pico 1680 – 1620 representa a deformação axial C=C, característica de anéis aromáticos. A ligação entre carbono e oxigênio é representada pela deformação angular que está entre 1300 – 1000. A deformação axial da ligação oxigênio e hidrogênio, indicando a presença da hidroxila que está presente na estrutura do composto é apresentada pela presença o pico entre 3650 – 3100 (SILVERSTEIN, WEBSTER e KIEMLE, 2000).

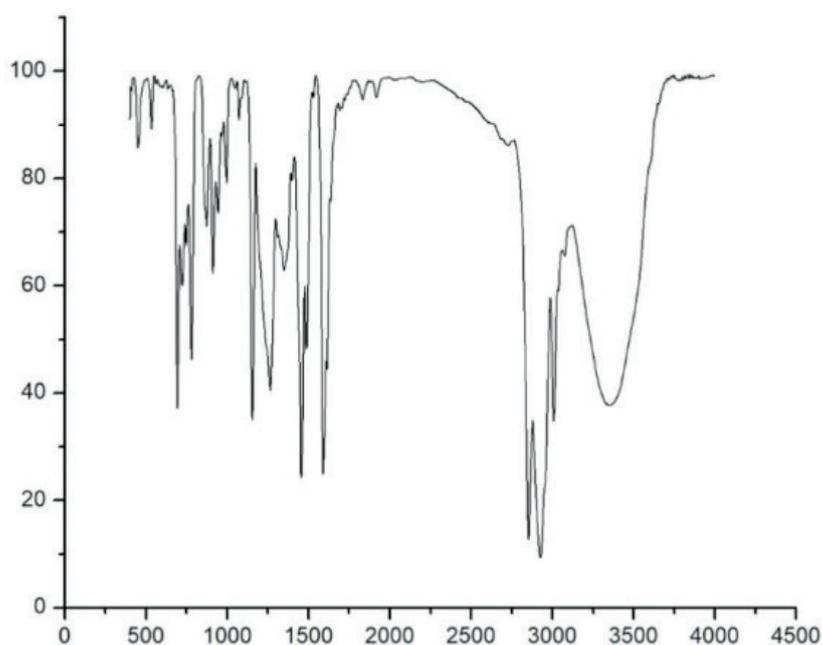


Figura 1 - Espectro de infravermelho do cardanol

A espectroscopia de infravermelho para o análogo, representada na Figura 2, demonstrou picos importantes para a caracterização. Assim sendo, apresentou os mesmos picos da caracterização do cardanol. Porém, além de disso, apresentou o estiramento axial no pico na região entre 2.160 - 2.120, que representa a presença da ligação do N=N, proveniente de azo-compostos (SILVERSTEIN, WEBSTER e KIEMLE, 2000).

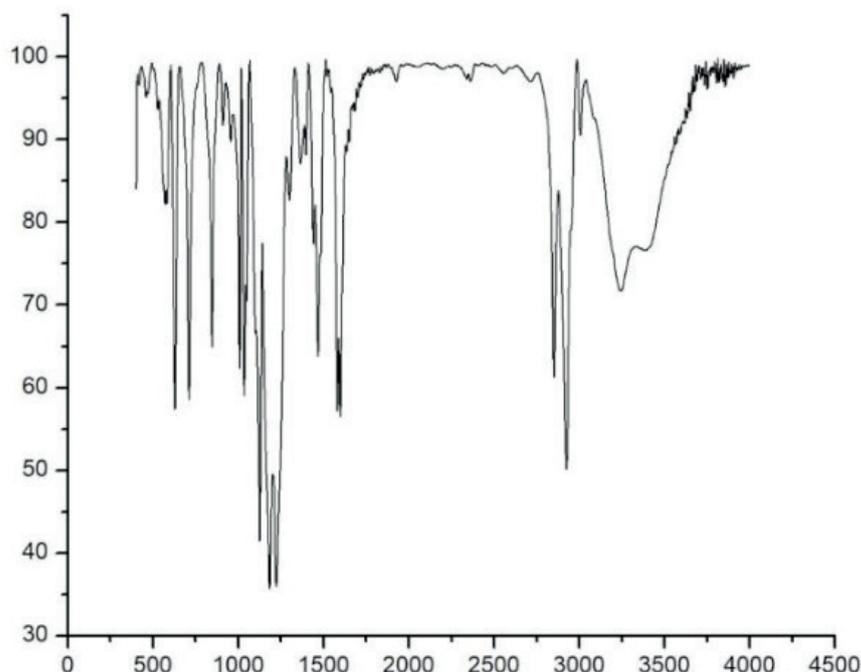


Figura 2 - Espectro de infravermelho do análogo

As amostras do teste antifúngico, feitas apenas com ágar, chamadas de branco, possuem PIC de 100%. A partir dessas amostras, que foram usadas como base, obtivemos os dados de inibição, tabelas 1 e 2, onde foram tratados com ANOVA 2 fatores, apresentados nos gráficos 1 e 2. Os resultados apresentados, tanto o cardanol, quanto seu análogo, obtiveram potencial como antifúngicos.

Concentração/ Tempo	24 Horas	48 Horas	72 Horas
200 mg/L	17,24%	18,96%	18,96%
500 mg/L	31,25%	19,89%	12,9%
1100 mg/L	13,36%	0,83%	0,28%
1400 mg/L	17,24%	8,96%	18,96%

Tabela 1 - Resultados em percentual do cardanol frente ao *L. Theobramae*

Concentração/ Tempo	24 Horas	48 Horas	72 Horas
200 mg/L	38,59%	35,71%	8,20%
500 mg/L	40,57%	32,20%	8,71%

1100 mg/L	48,66%	41,68%	19,38%
1400 mg/L	37,26%	43,89%	39,28%

Tabela 2 - Resultados em percentual do análogo frente ao *L. Theobramae*.

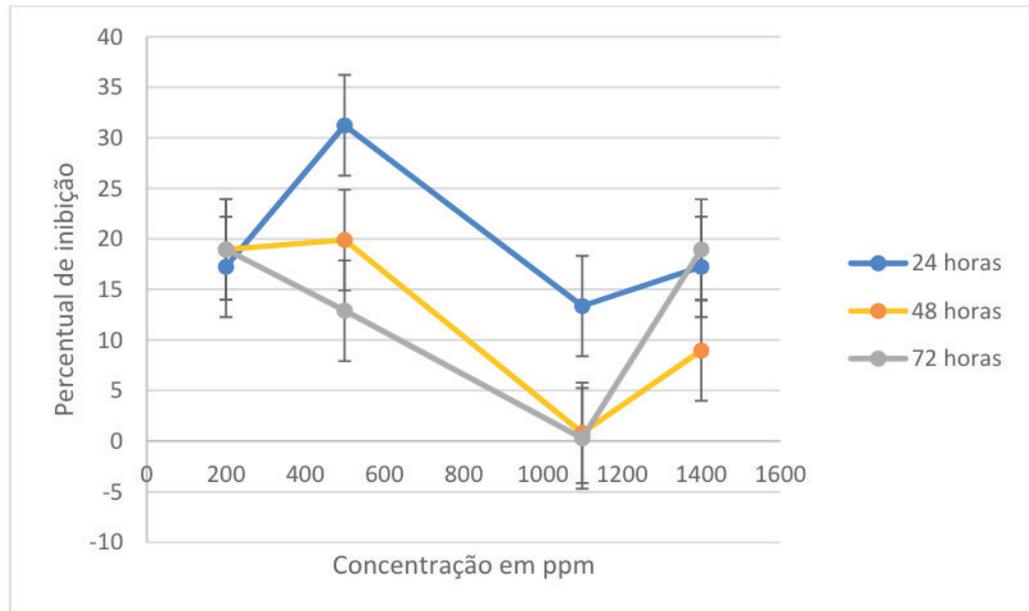


Gráfico 1- Percentual de inibição de crescimento do *L. Theobramae* frente ao cardanol.

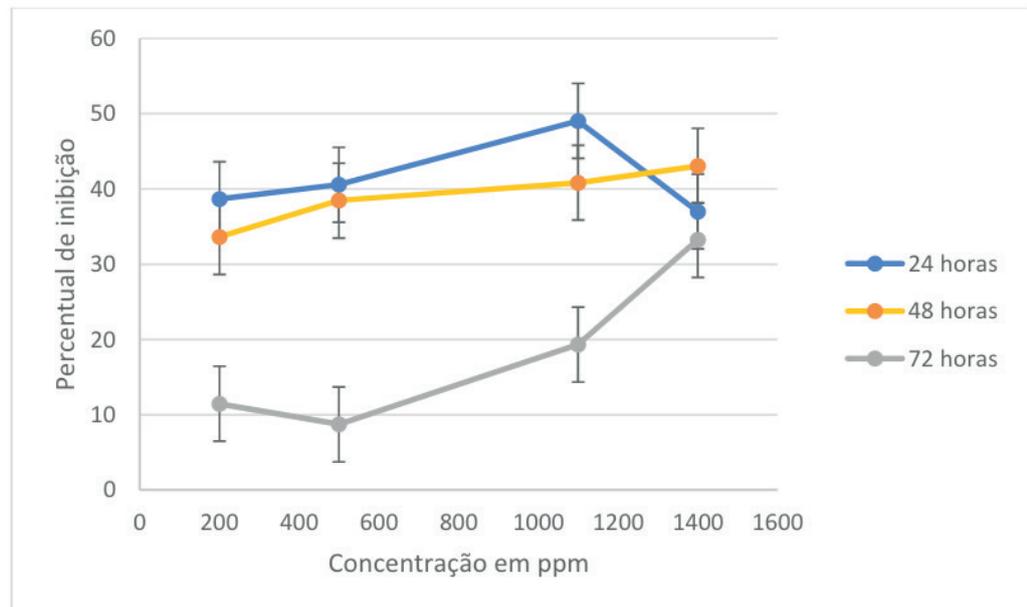


Gráfico 2 - Percentual de inibição de crescimento do *L. Theobramae* frente ao análogo do cardanol.

Ao analisar a inibição do cardanol, de acordo com a comparação múltipla de médias, feitas por ANOVA 2 fatores, foi possível perceber que o mesmo demonstrou diferença significativa entre as concentrações de 500 e 1400 g/l, ou seja, as concentrações de 200, 500 e 1100, nas primeiras 24 horas, obtiveram resultados iguais estatisticamente. Porém, são diferentes, estatisticamente, da concentração

mais alta, na qual obteve o menor percentual das 4 concentrações. Também foi observado que não houve diferença significativa nos tempos de 24 e 48 horas, obtendo resultados semelhantes. Entretanto, no tempo de 72 horas houve um decaimento no potencial de inibição do cardanol frente ao fungo.

Em conformidade com a comparação múltipla de médias, foi notável que o análogo do cardanol apresentou diferença significativa entre as concentrações de 200 e 1400 g/l, e 500 e 1400 g/l, contudo as concentrações de 200, 500 e 1100 g/l apresentam resultados estatísticos iguais. Outra observação foi que não houve diferença significativa nos tempos de 24 e 48 horas, obtendo resultados correspondentes. Entretanto, no tempo de 72 horas houve um decaimento no potencial de inibição do análogo, nas concentrações de 200, 500 e 1100 g/l frente ao fungo. Porém, manteve-se constante na concentração de 1400 g/l.

Quando comparados, o análogo apresenta maior capacidade antifúngica que o cardanol, em todos os períodos de tempo. Em razão disso, percebemos que a modificação feita na estrutura do cardanol potencializou seu efeito de inibição.

4 | CONCLUSÃO

Nesse trabalho foi possível perceber que tanto o cardanol quanto seu análogo são promissores como antifúngicos. Porém, o análogo mostrou-se superior em relação ao constituinte natural devido ao maior potencial de inibição frente ao fungo *Lasiodiplodia theobromae*, em decorrência da modificação química sofrida na estrutura do cardanol. Desta forma, podemos concluir que a aplicabilidade, de ambos, como antifúngico foi boa. Porém, são necessários testes *in vivo* para confirmar a eficácia do produto obtido como antifúngico e suas toxicidades.

REFERÊNCIAS

ABREU, KATIANY DO VALE. **Síntese e caracterização de um antioxidante organofosforado derivado do líquido da casca da castanha de caju (lcc)**. 2007. 48 f. Monografia - curso de química licenciatura, Centro de Ciências e Tecnologia, Universidade Estadual do Ceará, Fortaleza, 2007.

ABREU, KATIANY DO VALE et al. **REAPROVEITAMENTO DE RESÍDUO INDUSTRIAL DA CASTANHA DE CAJU PARA O BENEFICIAMENTO DA CAJUCULTURA CONTRA AÇÃO DO FITOPATÓGENO LASIODIPLODIA THEOBROMAE**. Higiene Alimentar, Fortaleza, v. 31, n. 1, p.4589-4594, mar. 2017. Bimestral.

ALLINGER, NORMAN L. et al. **QUÍMICA ORGÂNICA**. 2. ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan S.a, 1978. 961 p. TRADUÇÃO: RICARDO BICCA DE ALENCASTRO, JOSSYL DE SOUZA PEIXOTO E LUIZ RENAN NEVES DE PINHO.

BALGUDE, DINESH; SABNIS, ANAGHA S.. **CNSL: an environment friendly alternative for the modern coating industry**. Journal Of Coatings Technology And Research. Online, p. 169-183. 04 mar. 2013. Disponível em: <<https://link.springer.com/article/10.1007/s11998-013-9521-3>>. Acesso em: 15 mar. 2019.

BATISTA, DIOGENES DA CRUZ et al. **Manejo integrado de Lasiodiplodia theobromae em videira no Submédio do Vale do São Francisco**. Embrapa Semiárido; Embrapa Solos; Embrapa Solos / Uep-recife. Petrolina, 01 mar. 2011. p. 1-6. Disponível em: <<https://www.embrapa.br/busca-de-publicacoes/-/publicacao/879547/manejo-integrado-de-lasiodiplodia-theobromae-em-videira-no-submedio-do-vale-do-sao-francisco>>. Acesso em: 20 fev. 2019.

CARIOCA, JOSÉ OSVALDO B. et al. **PROCESSO DE PURIFICAÇÃO DO LIQUIDO DA CASTANHA DO CAJU (LCC) PARA ISOLAMENTO DO CARDANOL**. Universidade Federal do Ceará - Centro de Tecnologia-departamento de Eng. Química. Fortaleza, p. 1-5. jun. 2016. Disponível em: <http://www.portalabpg.org.br/PDPetro/3/trabalhos/IBP0670_05.pdf>. Acesso em: 15 mar. 2019.

CORREIA, SUZIMONE DE J.; DAVID, JUCENI P.; DAVID, JORGE M.. **Metabólitos secundários de espécies de Anacardiaceae: Secondary metabolites from species of Anacardiaceae**. Química Nova, Salvador, v. 29, n. 6, p.1-8, nov. 2006. Mensal. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422006000600026>. Acesso em: 15 mar. 2019.

DIEGOLOMONACO et al. **Thermal studies of new biodiesel antioxidants synthesized from a natural occurring phenolic lipid**. Fuel. Fortaleza, p. 552-559. jul. 2012. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016236112001019>>. Acesso em: 20 mar. 2019.

FREIRE, FRANCISCO DAS CHAGAS OLIVEIRA et al. **Desenvolvimento e Eficiência de um Fungicida Triazol a partir do Líquido da Casca da Castanha (LCC) do Cajueiro**. Embrapa Agroindústria Tropic, Fortaleza, v. 1, n. 1, p.1-4, dez. 2011. Semanal. Disponível em: <http://www.cnpat.embrapa.br/cnpat/down/index.php?pub/Cot_178.pdf>. Acesso em: 15 mar. 2019.

HUO, SHUPING et al. **Constructing polyurethane foams of strong mechanical property and thermostability by two novel environment friendly bio-based polyols**. Korean J. Chem. Eng. Beijing, p. 1088-1089. 19 out. 2015. Disponível em: <<https://link.springer.com/article/10.1007/s11814-015-0223-7>>. Acesso em: 15 mar. 2019.

LIMA, DANIELE RODRIGUES DE; LIMA NETO, PEDRO DE; ARADJO, WALNEY SILVA. **Avaliação do desempenho anticorrosivo do revestimento de polibenzoxazina sintetizada a partir do líquido da castanha de caju**. Repositório Institucional Ufc Ct - Centro de Tecnologia Demm - Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Fortaleza, v. 1, n. 1, p.1-6, 21 jul. 2017. Semanal. Disponível em: <<http://www.repositorio.ufc.br/handle/riufc/26079>>. Acesso em: 20 fev. 2019.

MAZZETTO, SELMA ELAINE; LOMONACO, DIEGO. Óleo da castanha de caju: oportunidades e desafios no contexto do desenvolvimento e sustentabilidade industrial. Química Nova, Fortaleza, v. 32, n. 3, p.732-741, 07 abr. 2009. Mensal. Disponível em: <http://quimicanova.sbq.org.br/imagebank/pdf/Vol32No3_732_16-QN09041.pdf>. Acesso em: 01 fev. 2019.

MOHAPATRA, SUNITA; NANDO, GOLOK B.. **Cardanol: a green substitute for aromatic oil as a plasticizer in natural rubber**. Rsc Advances. Kharagpur, p. 15406-15418. 20 mar. 2014. Disponível em: <<http://pubs.rsc.org/-/content/articlelanding/2014/ra/c3ra46061d/unauth#!divAbstract>>. Acesso em: 01 fev. 2019.

OLIVEIRA, MARIA RONIELE FELIX. **ATIVIDADE INSETICIDA DE DERIVADOS DO CARDANOL SOBRE LIRIOMYZA SP. (DIPTERA: AGROMYZIDAE) E BEMISIA TABACI BIÓTIPO B (HEMIPTERA: ALEYRODIDAE)**. 2015. 66 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Mestrado Acadêmico em Recursos Naturais, Centro de Ciências e Tecnologia, Universidade Estadual do Ceará, Fortaleza, 2015 (PG 14-20).

OLIVEIRA, M. Z. A. de et al. **FUNGO LASIODIPLODIA THEOBROMAE UM PROBLEMA PARA A AGRICULTURA BAIANA**. Embrapa Mandioca e Fruticultura, Salvador, v. 9, n. 2, p.24-29, 16 jul. 2013. Mensal. Disponível em: <<https://www.embrapa.br/mandioca-e-fruticultura/busca-de-publicacoes/-/publicacao/962191/fungo-lasiodiplodia-theobromae-um-problema-para-agricultura-baiana>>. Acesso em: 01 fev. 2019.

SILVERSTEIN, ROBERT M; WEBSTER, FRANCIS X.; KIEMLE, DAVID J.. **Identificação**

Espectrométrica de Compostos Orgânicos. 6. ed. São Paulo: Nova Guanabara, 2000. 460 p.

SOARES, RENATO DE OLIVEIRA. **REAÇÕES DE SUBSTITUIÇÃO ELETROFÍLICA NO CARDANOL E DERIVADOS HIDROGENADOS. EFEITO DE IMPUREZAS NA REATIVIDADE DE MATÉRIAS-PRIMAS RENOVÁVEIS BRASILEIRAS.** 2014. 109 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2013. Disponível em: <<http://epqb.eq.ufrj.br/download/substituicao-eletrofilica-no-cardanol-e-derivados-hidrogenados.pdf>>. Acesso em: 20 mar. 2019.

MAIA, STÉPHANY SWELLEN VASCONCELOS. **SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE UM AZO-COMPOSTO DERIVADO DO CARDANOL COMO ANTIFÚNGICO FRENTE AO FUNGO LASIODIPLODIA THEOBROMAE.** 2018. 56 f. Monografia - curso de química licenciatura, Centro de Ciências e Tecnologia, Universidade Estadual do Ceará, Fortaleza, 2018.

ESTUDO DA AÇÃO CATALÍTICA DO COBRE II VIA CATÁLISE HOMOGÊNEA E HETEROGÊNEA EM PROCESSOS DE TRANSESTERIFICAÇÃO PARA A SÍNTESE DE BIODIESEL

Data de aceite: 29/11/2019

Igor Silva de Sá

Universidade Estadual Paulista - IBILCE,
PPGECA.

São José do Rio Preto - SP. E-mail: Saigors@outlook.com

Danielly Nascimento Morais

Universidade Estadual de Londrina, DCTA
Londrina - PR. E-mail: dany_spm@hotmail.com

Graciele Vieira Barbosa

Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul,
CDTEQ.
Naviraí – MS. E-mail: grace.navi.21@gmail.com

Eliane Kujat Fischer

Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul,
CDTEQ.
Naviraí – MS. E-mail: fischerkeliane@gmail.com

Eduardo Felipe De Carli

Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul,
CDTEQ.
Naviraí – MS. E-mail: eduardo.decarli@hotmail.com

Alberto Adriano Cavalheiro

Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul,
CDTEQ.
Naviraí – MS. E-mail: albecava@gmail.com

RESUMO: O biodiesel é um biocombustível versátil, pois substitui o diesel usado tanto em

motores estacionários como em motores de veículos de transporte. Ele pode ser obtido por transesterificação de óleos vegetais principalmente e deve atender às especificações rigorosas. Por isso, pesquisas com diversos catalisadores homogêneos e heterogêneos visam melhorar a qualidade do produto final, bem como de seu principal subproduto, a glicerina, como forma de tornar o processo mais viável economicamente. Deste modo, a busca por novos catalisadores vem se acentuando e os íons e óxidos de metais de transição exibem grande potencial para substituir os ácidos e bases fortes atualmente usadas. O acetato de cobre II ou mesmo o óxido de cobre II podem ser usados para esta finalidade, pois possuem características químicas que interferem na estabilidade da função éster dos triacilgliceróis do óleo. Mas, diferentes fatores podem afetar a eficiência deste novo catalisador, requerendo vários tipos de estudos iniciais utilizando a rota metálica para comparação. Neste trabalho, foi proposto investigar o íon cobre II e seu óxido como catalisadores para transesterificação de óleo de soja via rota metálica. Para isso, utilizou uma condição experimental que permitisse as reações de transesterificação catalisada pelo íon cobre II solúvel em metanol e pelo óxido sólido deste metal via heterogênea. Os resultados são apresentados de forma preliminar e abre a perspectiva de uso deste

tipo de catalisador.

PALAVRAS-CHAVE: Óleo de soja, Catálise, Tipo de álcool, Biocombustível.

CATALYTIC ACTION OF COPPER II VIA HOMOGENEOUS AND HETEROGENEOUS CATALYSIS IN TRANSESTERIFICATION PROCESSES FOR BIODIESEL SYNTHESIS

ABSTRACT: Biodiesel is a versatile biofuel as it replaces diesel used in both stationary engines and in transport vehicle engines. It can be obtained by transesterification of vegetable oils mainly and must meet strict specifications. Therefore, research with several homogeneous and heterogeneous catalysts aims to improve the quality of the final product as well as its main byproduct, glycerin, as a way to make the process more economically viable. Thus, the search for new catalysts has been increasing and the transition metal ions and oxides have great potential to replace the currently used strong acids and bases. Copper II acetate salt or even copper II oxide may be used for this purpose because they have chemical characteristics that interfere with the stability of the ester function in the triacylglycerol molecule present in the vegetable oil. But, different factors may affect the efficiency of this new catalyst, requiring several types of initial studies using the methyl route for comparison. In this work, it was proposed to investigate copper II ion and its oxide as catalysts for transesterification of soybean oil via methyl route. For this, it used an experimental condition that could allow the transesterification reactions homogeneously catalyzed by copper ion II soluble in methanol and also by solid oxide of this metal via heterogeneous catalysis. The results are presented in preliminary way and open the perspective of using this type of catalyst.

KEYWORDS: Soybean oil, Catalysis, Alcohol type, Biofuel.

1 | INTRODUÇÃO

Por mais que os problemas ambientais tenham se acumulado desde que houvesse um consenso na utilização de combustíveis fósseis, onde se configuravam como o maior dos problemas, suprir a demanda energética com combustíveis alternativos ainda é um grande desafio, pois a cadeia produtiva e o parque industrial instalado tardarão em muito a serem atualizados e continuarão a demandar investimentos por um longo período (KARYTSAS & CHOROPANITIS, 2017).

Assim a diversificação da matriz energética tem principais fatores de indução, a perspectiva de aumento de custo com a proximidade da exaustão das reservas de combustíveis fósseis e os impactos ambientais negativos destes combustíveis, pois liberam carbono para o ciclo do carbono no planeta, sendo que uma parte deste carbono acaba na forma de dióxido de carbono na atmosfera e desequilibra o efeito estufa. A substituição dos combustíveis fósseis por biocombustíveis, torna a obtenção de energia sustentável, pois o carbono liberado na queima dos biocombustíveis já é

contabilizado no ciclo de carbono (VAN GERPEN et al., 2004; FIVGA et al., 2019).

Qualquer material biológico obtido em escala comercial com o objetivo de aproveitar seu poder calorífico em motores de combustão interna é *denominado* biocombustível. Mas, o biodiesel é um tipo versátil de biocombustível, pois supre boa demanda de combustível para meios de transporte pesado, como para trens, caminhões e navios, como também para geração de energia elétrica em termoelétricas, por isso vem recebendo cada vez mais atenção nas pesquisas de qualidade e redução dos custos de produção (PIÁ, 2002; PINTO et al., 2005).

As primeiras pesquisas com biodiesel datam do início do século XX, depois que o engenheiro alemão Rudolf Diesel demonstrou em 1900 o uso de óleo vegetal em um motor de compressão. No entanto, o uso contínuo deste tipo de óleo levava à formação de carbono na câmara de combustão, reduzindo drasticamente a vida útil do motor. Converter óleo vegetal em biodiesel então constituiu-se a solução para este problema, dando início às pesquisas sobre os processos de conversão (SCHUCHARDT et al, 1998; MARTINS, 2011).

Os triacilgliceróis possuem altas viscosidades, mas sua transesterificação por alcoólise substitui o glicerol por um *álcool* de cadeia pequena, gerando um alquiléster de menor viscosidade. A rota metílica catalisada homogeneamente por *ácidos e bases fortes* foi o ponto de partida para este tipo de reação, mas o biodiesel pode ser um alquiléster produzido por transesterificação de qualquer fonte graxa empregando álcoois e qualquer tipo de catalisador, desde que atenda às especificações das agências reguladoras de combustíveis, como ANP (2019) no Brasil. Cada país tem políticas de incentivos regidas por fatores ambientais, econômicos e sociais (MA & HANNA, 1999; CORONADO et al.; 2009; SOUZA et al., 2018a).

Os catalisadores homogêneos compostos por ácidos ou bases fortes tem a desvantagem de corroer os componentes do reator de biodiesel, além de gerarem mais resíduos e subprodutos de pior qualidade, como glicerol que tem forte demanda na indústria de cosméticos. Apesar de requerer temperatura mais alta e ser mais dependente da acidez do álcool, favorecendo a utilização de rota metílica, o uso de catalisadores heterogêneos requer menos etapas de purificação e *não* corroem os componentes do reator, além de serem de fácil separação (KUCEK et al., 2007; FAZAL et al., 2010).

Dentro deste contexto, processos de transesterificação utilizando outros catalisadores homogêneos alternativos e também catalisadores heterogêneos começaram a ser testados com grande frequência. Em geral, as reações de transesterificação através de catálise heterogênea exigem mais tempo de reação, vigor da mistura para garantir que a composição em todo o reator seja essencialmente constante e temperaturas maiores, para maior rendimento do processo. Deste modo os óxidos de metais alcalinos e alcalinos terrosos podem ser usados, mas podem

levar a sorção de dióxido de carbono e água, formando hidróxido e carbonato nos sítios ativos, inutilizando o catalisador (SREEPRASANTH et al., 2006; WANG et al., 2013).

Atualmente, vários materiais sólidos têm sido testados para catálise heterogênea na síntese de biodiesel. As matrizes de óxidos metálicos criam sítios básicos muito mais efetivos que qualquer metal alcalino, mas o aumento da basicidade da superfície acelera a carbonatação do catalisador, que é o envenenamento mais danoso devido à estabilidade térmica de carbonatos até altíssimas temperaturas (WANG et al., 2013; CASTRO et al., 2013).

O íon cobre II influencia na função éster dos triacilgliceróis do óleo e ainda é solúvel na forma de acetato, tendo a vantagem de ser muito pouco solúvel em glicerol (LIDE, 2007). Alguns estudos relatam o efeito de espécies químicas de cobre II no biodiesel, mostrando sua capacidade de reagir com oxigênio e resultar em *óxido ou carbonato de cobre II*. Em amostras de biodiesel, o óxido de cobre II induziu a formação de ácidos graxos (MANKOWSKI et al., 1997; GIL & LEYGRAF, 2007; TSUCHIYA et al., 2016).

Este efeito estudado para o íon cobre como impureza é válido para esta mesma espécie como catalisador, em especial a sua capacidade de afetar a estabilidade química da função éster somente em presença de água. Com isso ocorre a formação de hidróxidos de cobre II e depois carboxilatos de cobre II, pois estas reações são autocatalisadas na superfície do óxido de cobre II (PERSSON & LEYGRAF, 1985). Mecanismos similares ao do íon cobre II foram observados para o íon zinco II em associação ao seu óxido ZnO, mas outros mecanismos complexos ocorrem para os íons alumínio e ferro III. Por este motivo hidrotalcitas modificadas com alumínio e ferro III são pesquisadas para este propósito, devido a grande porosidade e área específica e a atividade de seus hidróxidos (SÁ et al., 2018; BARBOSA et al., 2018).

Como diferentes fatores podem afetar os processos de oxidação do biodiesel, como índices de acidez, aumento da quantidade de água, e a presença de ácidos graxos livres e outros produtos oxidados, a catálise utilizando íon cobre II pode resolver alguns destes aspectos. Isso porque este íon ou sua forma sólida de óxido de cobre II são facilmente separados por filtração, arrastando também todo o excesso de água do biodiesel final. Como o uso deste tipo de catalisador está em fase inicial, a rota metálica é a mais apropriada (HASEEB et al., 2010; RAMOS et al., 2018; SOUZA et al., 2018b).

2 | METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Para a investigação das potencialidades do íon cobre II, na forma de acetato de cobre II, como catalisador homogêneo e do óxido de cobre II como catalisador

heterogêneo, foram preparadas diferentes amostras de biodiesel utilizando metanol como álcool substituinte do glicerol presente no óleo vegetal refinado de soja. Para a catálise homogênea com íon cobre II, 2,0 g do sal de acetato de cobre II monohidratado $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Dinâmica - 98 %), foram dissolvidos em 60 mL de metanol (VETEC), para transesterificação de um volume total de 100 mL de óleo de soja refinado.

Para a catálise heterogênea com óxido de cobre II (CuO), o sal de acetato de cobre II monohidratado $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Dinâmica - 98 %), foi calcinado sucessivamente a 250, 450 e 550°C por 2 horas em cada patamar de temperatura. Para minimizar a perda de área de superfície durante a calcinação, o tempo de 2 horas foi dividido em duas partes (de 1 em 1 hora), com trituração em almofariz.

A decomposição do sal precursor de acetato de cobre II monohidratado foi monitorada por análise termogravimétrica em um equipamento da TA Instruments, módulo TGA-Q50 com razão de aquecimento de 10°C min⁻¹ e fluxo de ar sintético. A variação da área específica e porosidade foram determinadas pelo método BET (MARSH & RAND, 1970) e BJH (LANDERS et al., 2013), respectivamente, a partir das isotermas de adsorção e dessorção de N₂ a 77 K em um equipamento da Micromeritics, modelo ASAP 2010.

A formação do óxido de cobre II foi monitorada por difração de raios-X dos intermediários calcinados em cada patamar de temperatura utilizando um equipamento Rigaku, modelo D/MAX-2100/PC, operando com radiação K α Cu filtrada com ferro e goniômetro vertical em modo 2 θ / θ de 10 a 80 °(2 θ). A identificação de fases foi feita utilizando o banco de dados de difração JCPDS (2003) através do software Crystallographica Search-Match, V. 2.1.1.1.

Ao final do processo de obtenção deste óxido, também foi utilizada a massa de 2,0 g deste catalisador heterogêneo para os mesmos volumes de álcool de reação e óleo. Em ambos os testes catalíticos foi utilizada a agitação mecânica com rotação de 1250 RPM e uma temperatura reacional de 85°C. Estas condições experimentais foram mantidas durante 4 horas para obtenção das amostras de alquiléster pelas reações de transesterificação catalisada.

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Figura 1, encontram-se os eventos e as porcentagens de perda de massa observadas durante a decomposição do acetato de cobre monohidratado. Todos os resultados foram interpretados segundo fundamentação da literatura (IONASHIRO, 1985; LIDE, 2007). Observa-se que a desidratação do sal ocorre em torno de 128°C e pico de temperatura de combustão do acetato ocorre em 270°C. Estes dois eventos compreendem toda a perda de massa ocorrida na amostra, mas há um ligeiro ganho

de massa partir da combustão do acetato. Este ganho de massa é associado a redução do cobre II a cobre I com matéria orgânica em decomposição, formando óxido de cobre I, que é reversível em temperatura mais alta e atmosfera oxidante, como observado pelo ganho de massa até 550°C.

Deste modo, a primeira etapa de calcinação executada na temperatura de 250°C por 2 horas com trituração é capaz de promover a total desidratação do sal precursor e o início da decomposição do acetato. Já segunda etapa de decomposição em 450°C por 2 horas também com trituração é capaz de promover a total decomposição do acetato e um ligeiro ganho de massa para a oxidação do óxido de cobre I a óxido de cobre II. Por fim, na terceira etapa de decomposição em 550°C com trituração, o material está como óxido de cobre II estável ao longo da temperatura até 800°C.

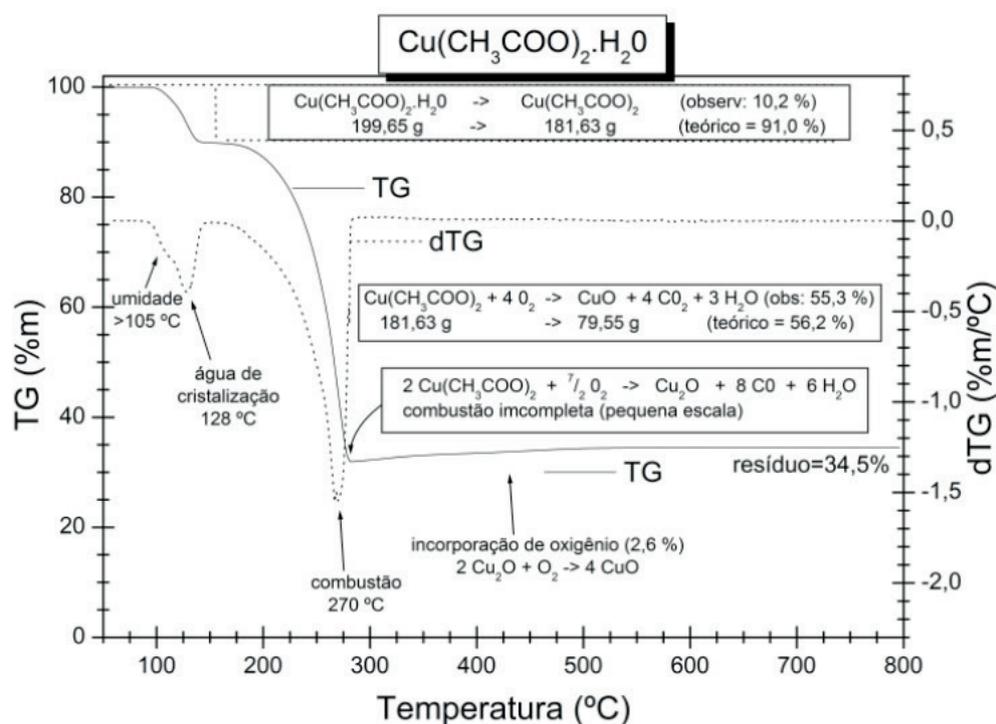


Figura 1: Análise Termogravimétrica (TG e DTG) do acetato de cobre II monohidratado.

Os materiais obtidos em cada temperatura de calcinação foram caracterizados por difração de raios-X e são mostrados na Figura 2. A identificação de fases com base no banco de dados JCPDS permitiu concluir que o padrão de difração da amostra obtida a 250°C apresenta picos associados fase monoclinica de acetato de cobre II anidro com pequenos picos da fase cúbica cuprita e da fase monoclinica da tenorita. Na temperatura de 450°C, onde os hidratos e o acetato já estão decompostos, há predominância da fase tenorita com quantidade consideráveis de fase cuprita, que desaparece completamente na temperatura de 550°C.

Na Figura 3 é mostrada a variação de cores dos pós com a sequência de calcinação a partir do sal de acetato de cobre II monohidratado (Fig. 3.a). Observa-se pela cor do pó obtido na calcinação a 250°C (Fig. 3.b) que há esmaecimento da

cor azul do acetato de cobre monohidratado e ganho de um tom marrom, devido à presença das fases cuprita (vermelha) e tenorita (preta). Esta coloração marrom é bem nítida se for observada a cor do pó obtido por calcinação a 450°C (Fig. 3.c), onde há a mistura de cuprita e tenorita, de acordo com os padrões de difração de raios-X. A obtenção da fase única de tenorita CuO, de cor preta foi possível pela calcinação do pó na temperatura de 550°C (Fig. 3.d), como evidenciado por difração de raios-X.

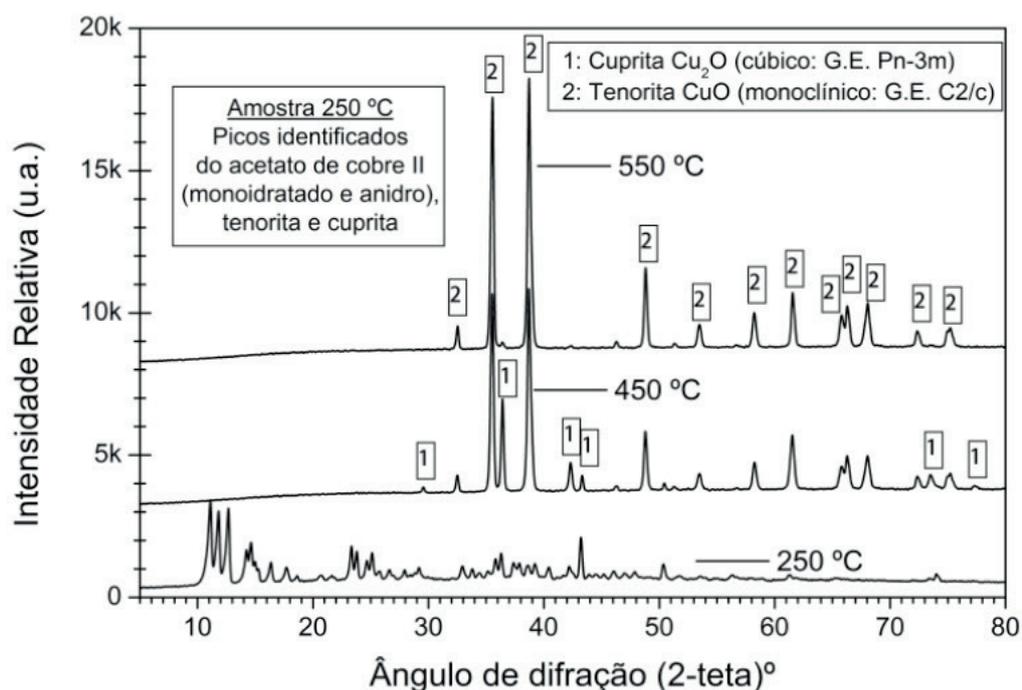


Figura 2: Difratoograma de raios-X para o acetato de cobre II calcinado a 250, 450 e 550°C.

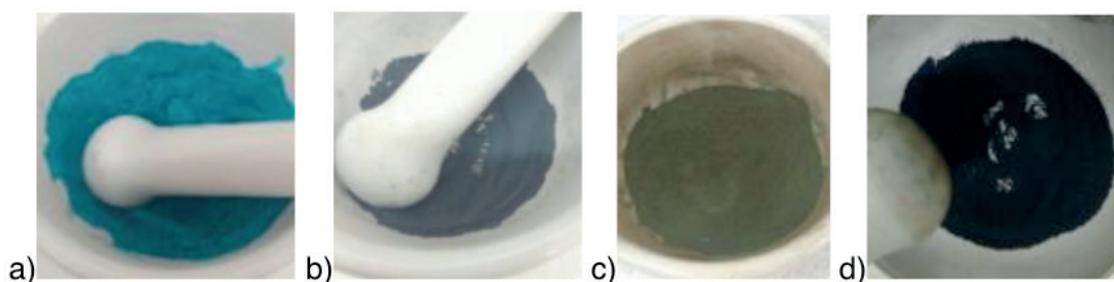


Figura 3: Sequência de calcinação do acetato de cobre II monohidratado: a) reagente de partida triturado, b) pó calcinado a 250°C e triturado, c) pó calcinado a 450°C e triturado e d) pó calcinado a 550°C e triturado.

O processo de calcinação, entretanto, afeta a morfologia do material, um efeito que pode ser observado pelas isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio a 77 K e curvas de distribuição de tamanho de poros calculadas pelo modelo BJH. Estes resultados são mostrados na Figura 4 e pela queda de acentuada do volume de nitrogênio adsorvido comparando as amostras calcinadas a 450°C em relação à calcinada a 250°C. O processo de decomposição do acetato e a formação de uma

mistura de fases tenorita e cuprita leva o material a perder área específica e a pouca porosidade existente.

A amostra calcinada a 250°C se mostra altamente fragmentada, devido a isoterma entre os tipos II e III (Fig. 4.a), o que confere uma área específica BET de 24 m²/g. Justamente pelo fato da área específica ser originada da fragmentação de partículas, a porosidade se apresenta muito baixa, com um total de 0,095 cm³ g⁻¹, sendo todo este volume localizado em poros com diâmetro entre 10 e 60 nm, com máximo em torno de 20 nm (Fig. 4.b). Quando a temperatura sobe para 450°C, as partículas sintetizam significativamente e a área específica cai a 3 % da inicial (0,8 m²/g), desaparecendo totalmente os poucos poros existentes, a ponto de nem ser possível obter uma curva BJH de distribuição de poros.

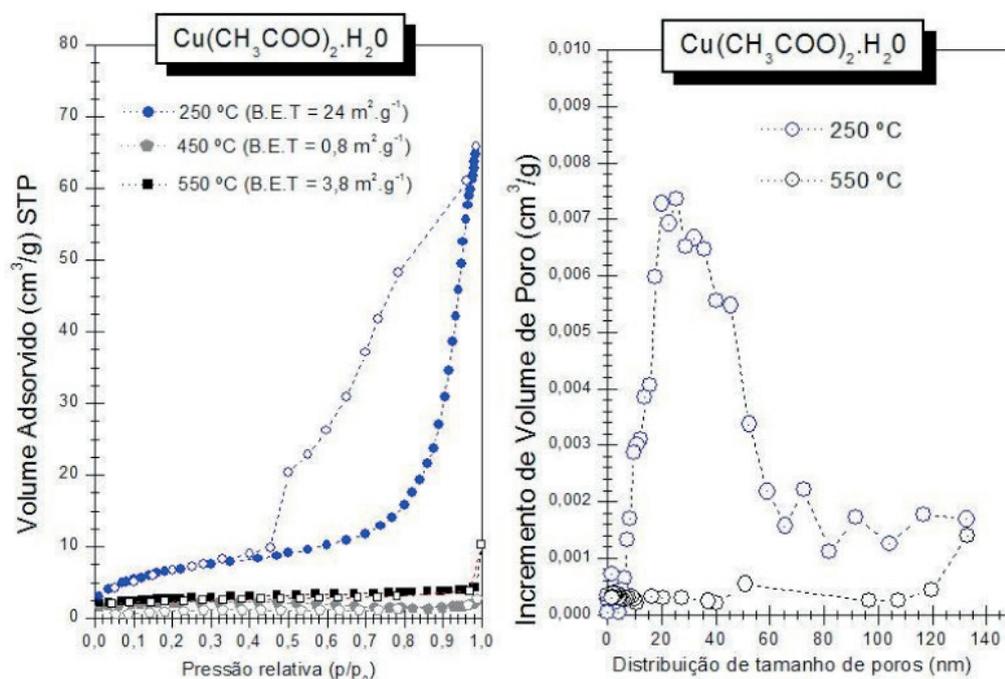


Figura 4: Análise de Adsorção e Dessorção de N₂ a 77 K para as amostras de acetato de cobre calcinadas a 250, 450 e 550°C: a) Isotermas e b) distribuição de tamanho de poros.

A formação de uma mistura de fases cuprita e tenorita parece ser caracterizada por uma região interfásica de íntimo contato, provocando a coalescência de partículas. Mas, a reincorporação de oxigênio durante a etapa de calcinação a 550°C com trituração, parece fragmentar o material a ponto de aumentar a área específica em quase 5 vezes (3,8 m²/g) e abrir uma pequena quantidade de grandes poros, com diâmetros acima de 100 nm, fazendo com que o volume total de poros fosse 12 % (0,012 cm³ g⁻¹) da amostra a 250°C.

Na Figura 5 são mostradas imagens do procedimento de transesterificação catalítica de óleo de soja refinado, com o aparato de síntese (Fig. 5.a) e as filtrações das misturas reacionais após catálise homogênea com íon cobre II e heterogênea usando óxido de cobre calcinado a 550°C. Na catálise homogênea (Fig. 5.b), parte

do acetato de cobre permanece no álcool e é removido somente por nova filtração após recuperação do álcool em rota-evaporador. Na catálise heterogênea, o óxido de cobre é facilmente filtrado das misturas de éster de alquila, metanol e óleo residuais (Fig. 5.c).



Figura 5: (a) Aparato de transesterificação catalítica de óleo vegetal a 80°C por 4 horas mediante agitação mecânica de 1250 RPM e imagens da filtração da mistura reacional catalisada homogeneamente com (b) acetato de cobre II monohidratado e (c) óxido de cobre II obtido a 550°C.

O aparato para os testes catalíticos, composto por um balão de fundo redondo de duas saídas em banho aquecido de glicerina. Na saída superior foi acoplado um condensador para refluxo do álcool e na saída lateral foi acoplada a haste de agitação, que também possui um condensador de plástico adaptado em torno da haste do agitador para o refluxo de álcool perdido na saída lateral.

A fração superior foi então rotaevaporada e o produto isolado analisado por Cromatografia em Camada Delgada, de modo a se obter os fatores de retenção RF, mostrados na Tabela 1. Conclusivamente, o íon cobre II é capaz de catalisar a transesterificação do óleo de soja por rota metílica, mas o rendimento e a qualidade do éster de alquila formado precisarão ser mais bem estudados promovendo alterações das condições experimentais e comparando com catalisadores básicos convencionais. Por outro lado, a catálise heterogênea com óxido de cobre em qualquer das temperaturas de obtenção não resulta em formação de éster alquila em quantidades apreciáveis.

Amostra	RF do alquíéster	RF do óleo
Cu(Ac) ₂ .H ₂ O (homogênea)	0,72	0,65
C ₂ O + CuO a 450°C (heterogênea)	0,66	0,67
CuO a 550°C (heterogênea)	0,67	0,67

Tabela 1: Valores de RF para óleo e alquíéster para os dois testes catalíticos

RF = E1/E2, onde E1 é a eluição do soluto E2 é a eluição do solvente.

4 | CONSIDERAÇÕES FINAIS

Apesar dos resultados insatisfatórios para os testes de catálise heterogênea com os materiais estudados, este tipo de investigação não pode ser descartado de imediato. Isto porque é reconhecido que os catalisadores heterogêneos possuem sua eficiência fortemente dependente do grau de agitação e da temperatura e tempo reacional. Estes parâmetros podem ser estudados futuramente para maiores conclusões, pois a redução de custos e etapas e pureza dos subprodutos compensarão a maior temperatura ou tempo reacionais, principalmente quando considerada a escala industrial e a redução de várias operações unitárias no processo de obtenção.

5 | AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a FUNDECT-MS, CNPq e CAPES.

REFERÊNCIAS

ANP. Site da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Disponível em: www.anp.gov.br/biocombustiveis/biodiesel. Último acesso em 01/09/2019.

BARBOSA, G. V.; STROPA, J. M.; OLIVEIRA, L. C. S.; AMORES, R. A. C.; ZAGHETE, M. A.; LIMA, S. M.; CAVALHEIRO, A. A.; SILVA, R. C. L. Synthesis of Lamellar Structures of Magnesium (II), Aluminum (III) and Iron (III) Hydroxides Interchanged with Carbonate Ion through Precipitation in pH 11. **Orbital: The Electronic Journal of Chemistry**. v. 10, p. 54-59, 2018.

CASTRO, C. S.; FERRETI, C.; DI COSIMO, J. I.; ASSAF, J. M. Support influence on the basicity promotion of lithium-based mixed oxides for transesterification reaction. **Fuel**, V. 103, p. 632-638, 2013.

CORONADO, C. R.; CARVALHO JR, J. A.; SILVEIRA, J. L. Biodiesel CO₂ emissions: A comparison with the main fuels in the Brazilian market. **Fuel Processing Technology**, V. 90, p. 204-211, 2009.

FAZAL, M. A.; HASEEB, A. S. M. A.; MASJUKI, H. H. Comparative corrosive characteristics of petroleum diesel and palm biodiesel for automotive materials. **Fuel Processing Technology**. V. 91, p. 1308-1315, 2010.

FIVGA, A.; SPERANZA, L. G.; BRANCO, C. M.; OUADI, M.; HORNUNG, A. A review on the current

- state of the art for the production of advanced liquid biofuels. **AIMS Energy**, V. 7, n. 1, p. 46-76, 2019.
- GIL, H.; LEYGRAF, C.; Quantitative In Situ Analysis of Initial Atmospheric Corrosion of Copper Induced by Acetic Acid. **Journal of the Electrochemical Society**. V. 154, p. 272-278, 2007.
- HASEEB, A.; MASJUKI, H.; ANN, L.; FAZAL, M. Corrosion characteristics of copper and leaded bronze in palm biodiesel. **Fuel Processing Technology**. V. 91, p. 329-334, 2010.
- IONASHIRO, M. **Giolito Fundamentos de Termogravimetria a Análise Térmica Diferencial/ Calorimetria Exploratória Diferencial**. São Paulo-SP: Giz Ed., 2004.
- JCPDS - **Joint Committee on Powder Diffraction**. Standards/International Center for Diffraction Data. Powder Diffraction File, Pennsylvania, 2003.
- KARYTSAS, S.; CHOROPANITIS, I. Barriers against and actions towards renewable energy technologies diffusion: A Principal Component Analysis for residential ground source heat pump (GSHP) systems. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, V. 78, p. 252-271, 2017.
- KUCEK, K. T.; OLIVEIRA, M. A. F. C.; WILHELM, H. M.; RAMOS, L. P. Ethanolysis of Refined Soybean Oil Assisted by Sodium and Potassium Hydroxides. **Journal of American Oil Chemists Society**, V. 84, p. 385-392, 2007.
- LANDERS, J.; GOR, G.Y.; NEIMARK, A.V. Density functional theory methods for characterization of porous materials. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, V. 437, p. 3-32, 2013.
- LIDE, D. R. **Handbook of Chemistry and Physics, 87th Edition**, Taylor and Francis, Boca Raton, FL, 2007.
- MA, F.; HANNA, M. A. Biodiesel production: a review. **Bioresource Technology**, V.70, p.1-15, 1999.
- MANKOWSKI, G.; DUTHIL, J.; GIUSTI, A. The pit morphology on copper in chloride- and sulphate-containing solutions. **Corrosion Science**. V. 39, n. 1, p. 27-42, 1997.
- MARSH, H.; RAND, B. Adverse criticism of the use of the t-plot to characterize microporosity, **Journal of Colloid and Interface Science**. V. 33, p. 478-479, 1970.
- MARTINS, J. **Motores de Combustão Interna**. Portugal: Publindustria, 2011.
- PERSSON, D.; LEYGRAF, C. Metal Carboxylate Formation during Indoor Atmospheric Corrosion of Cu, Zn, and Ni. **Journal of the Electrochemical Society**, V. 142, p. 1468-1477, 1985.
- PIÁ, J. A. Perspectivas do biodiesel no Brasil. **Revistas Eletrônicas FEE, Indicadores Econômicos**, V. 30, n. 2, p. 179-190, 2002.
- PINTO, A. C.; GUARIEIRO, L. L. N.; REZENDE, M. J. C.; RIBEIRO, N. M.; TORRES, E. A.; LOPES, W. A.; PEREIRA, P. A. P.; de ANDRADE, J. B. Biodiesel: an Overview. **Journal of Brazilian Chemical Society**, V. 16, p. 1313-1330, 2005.
- RAMOS, T. C. P. M.; SOUZA, E. F.; PINA, C. C.; CAVALHEIRO, A. A.; FIORUCCI, A. R.; SILVA, M. S. Evaluation of Natural Antioxidants Action in Oxidative Stability of Commercial Biodiesel. **Orbital: The Electronic Journal of Chemistry**, V. 10, n. 1, p. 26-30, 2018.
- SA, I. S.; KAWAHARA, C. K. C.; BARBOSA, G. V.; SOUZA, E. F.; RAMOS, T. C. P. M.; AMORESI, R. A. C.; SILVA, M. S.; CAVALHEIRO, A. A. The Effect of Iron (III) Co-Insertion in Magnesium-Aluminum Hydrotalcites Obtained by Precipitation Method at pH 11. **Materials Science Forum**. V. 930, p.32-36,

2018.

SCHUCHARDT, U.; SHERCHELI, R.; VARGAS R. M. Transesterification of Vegetable Oils: a Review. **Journal of Brazilian Chemical Society**, V. 9, p. 199-210, 1998.

SOUZA, E. F.; RAMOS, T. C. P. M.; SANTOS, M. N.; FERRAZ, J. R.; SILVA, M. S.; BATISTOTE, M.; FIORUCCI, A. R. Effect of the natural antioxidant eugenol on quality preservation of commercial biodiesels produced with soybean oil or waste frying oil during storage at different temperatures. **Ciência e Natura**, Santa Maria. V.40, n. 61, 2018b.

SOUZA, E. F.; RAMOS, T. C. P. M.; SIMIONATTO, E.; CAVALHEIRO, A. A.; FIORUCCI, A. R.; SILVA, M. S. Evaluating Antioxidant Eugenol on Oxidation Stability of Biodiesel Synthesized from Used Frying Oil. **Orbital: The Electronic Journal of Chemistry**, V.10, p.37-41, 2018a.

SREEPRASANTH, P. S.; SRIVASTAVA, R.; SRINIVAS, D.; RATNASAMY, P. Hydrophobic, solid acid catalysts for production of biofuels and lubricants. **Applied Catalysis A: General**, V. 314, n. 2, p.148-159, 2006.

TSUCHIYA, T.; SHIOTANI, H.; GOTO, S.; SUGIYAMA, G.; MAEDA, A.; Japanese Standards for Diesel Fuel Containing 5% FAME: Investigation of Acid Generation in FAME Blended Diesel Fuels and Its Impact on Corrosion. **SAE Technical Paper**, n. 2006-01-3303, 2016.

VAN GERPEN, J; SHANKS, B; PRUSZKO, R. Biodiesel Production Technology. **National Renewable Energy Laboratory**, Iowa State University - U.S. Department of Energy, 2004.

WANG, B.; LI, S.; TIAN, S.; FENG, R.; MENG, Y. A new solid base catalyst for the transesterification of rapeseed oil to biodiesel with methanol. **Fuel**, V. 104, p. 698-703, 2013.

ESTUDO DA ESTABILIDADE DE EMULSÕES DE QUITOSANA COM ÓLEO DE *Eucalyptus citriodora*

Data de aceite: 29/11/2019

Emanuela Feitoza da Costa

Universidade Estadual do Ceará, Programa de Pós-Graduação em Ciências Naturais
Fortaleza - Ceará

Weibson Paz Pinheiro André

Universidade Estadual do Ceará, Faculdade de Veterinária
Fortaleza - Ceará

Flávia Oliveira Monteiro da Silva Abreu

Universidade Estadual do Ceará, Programa de Pós-Graduação em Ciências Naturais
Fortaleza – Ceará

RESUMO: As propriedades de estabilidade das emulsões são influenciadas pelas condições de emulsificação e pela composição das formulações. O objetivo deste trabalho avaliar os fatores de estabilidade de emulsões de quitosana através de uma análise fatorial 2^3 sem réplicas. Foram estudados os seguintes aspectos: tipo de agente tensoativo, quantidade de quitosana dos tipos de surfactante, quantidade de reticulador iônico e teor de óleo encapsulado. O tamanho das micelas formadas foi influenciado tanto pelo tipo de tensoativo quanto pela quantidade de Tripolifosfato de sódio, comprovado estatisticamente pela ANOVA usando IC a 95%. Os tamanhos

médios das micelas encontradas foram de $16,60 \pm 2.3$ a $23,20 \pm 3.7$. Os ensaios (a), (Ab) e (c) apresentaram estabilidade com aspecto translúcido e ausência de segregação; pela microscopia ótica foi constatado, que emulsões com o maior volume de agente reticulador, exibiram menor tamanho de partícula, indicando maior homogeneidade

PALAVRAS-CHAVE: Emulsões. Análise Estatística. Encapsulamento.

STABILITY STUDY OF CHITOSAN

EMULSIONS WITH *Eucalyptus citriodora* OIL

ABSTRACT: The stability of emulsion can be influenced by the reactions conditions and the composition of the formulation. In this work, the main goal of the study was to evaluate the influence of the reaction conditions on the stability of chitosan emulsions through a factorial design 2^3 without replicates. The following aspects were studied: amount and surfactant type, polymer matrix type and amount of ionic crosslinker aiming to obtain optimized encapsulation efficiency. Results showed that the size of the micelles was influenced by the type of surfactant and the amount of sodium tripolyphosphate, statistically proven by ANOVA using $p < 0.05$. The average micelle sizes were from 16.60 ± 2.3 to 23.20 ± 3.7 . Tests (a), (Ab) and (c) stability with translucent appearance

and absence of segregation; Optical microscopy was built, with emulsions of larger volume of reticular agent, exhibited smaller particle size, greater homogeneity.

KEYWORDS: Emulsions. Statistical analysis. Encapsulation.

1 | INTRODUÇÃO

A Emulsão é um sistema isotrópico, translúcido e heterogêneo de dois líquidos imiscíveis, consistindo de uma fina dispersão de drogas em microgotas. É estabilizado por uma camada interfacial de emulsionante e co-emulsionantes (SOOD; JAIN; GOWTHAMARAJAN, 2014). Podem ser preparadas por métodos de baixa e alta energia, e precisam apresentar um período pré-determinado de estabilidade físico-química. As técnicas de emulsificação de alta energia são mais relevantes pois tem nos seus produtos uma estabilidade termo-cinética mais favorável. São aplicadas nas mais diversas áreas, farmacêutica, biomedicina, e química, entre outros (CHIQUE *et al.*, 2012; RAO e MCCLEMENTS, 2012).

A quitosana é um copolímero de 2-amino-2-deoxi-D-glicopiranosose e 2-2-acetamido-2-deoxi-D-glicopiranosose de composição variável. Os grupamentos amino em grande parte do grupamento polimérico da quitosana leva a presença de cargas positivas em pH baixo (ABREU, 2008). Sendo o polissacarídeo mais utilizado nos últimos anos como matriz encapsulante, por ser um polímero catiônico que apresenta alta capacidade de adsorção, biocompatibilidade, biodegradabilidade e não toxicidade. A encapsulação de Óleos essenciais representa uma abordagem viável e eficiente para aumentar a estabilidade física dos compostos bioativos, protegendo-os das interações com os ingredientes alimentares e de outros fins de aplicação, devido ao tamanho subcelular, aumentando sua bioatividade através da ativação de mecanismos passivos de absorção celular (WEISS *et al.*, 2009).

Neste trabalho, foi estudada a influência de alguns fatores na estabilidade da emulsão de quitosana encapsulada o óleo essencial de *Eucalyptus citriodora* (OEEC). Para isso efetuou-se um planejamento fatorial 2^3 seguido por análise estatística ANOVA. Avaliou-se preliminarmente a estabilidade da emulsão formada após 30 dias e o tamanho de partícula das emulsões.

2 | METODOLOGIA

A Quitosana (QS) utilizada foi originária de camarão (Polymar, CE) grau de desacetilação de 72%. Foram utilizados os surfactantes Tween 20 e Tween 80, reticulador iônico Tripolifosfato de sódio (TPP), e o óleo essencial de *Eucalyptus citriodora* (OEEC) (FERQUIMA).

As emulsões foram preparadas pelo método de alta energia, com um agitador

mecânico do modelo Ultra-stirrer, onde foi fixado a velocidade de 25.000 rpm, durante 2 minutos. Seguindo a ordem de adição: Quitosana, surfactante, óleo e solução de reticulador.

Foi utilizado o planejamento fatorial 2^3 sem réplicas no intuito de verificar as influências dos tipos de surfactante, quantidade de reticulador iônico e teor de óleo encapsulado. O planejamento consistiu de oito experimentos, sendo que cada um dos três fatores foi avaliado em dois níveis, alto (+) e baixo (-).

Ensaio	Tipo Tensoativo	Razão molar QS/OEEC	Razão molar QS:TPP	Tamanho das micelas (mm)	
1	T ₂₀	2/1	4/1	18,24	±3.5
a	T ₈₀	2/1	4/1	16,60	±2.3
B	T ₂₀	4/1	4/1	23,14	±2.9
Ab	T ₈₀	4/1	4/1	16,70	±2.8
C	T ₂₀	2/1	8/1	20,14	±3.8
Ac	T ₈₀	2/1	8/1	20,91	±3.5
Bc	T ₂₀	4/1	8/1	23,20	±3.7
Abc	T ₈₀	4/1	8/1	20,84	±3.0

Tabela1: Matriz dos níveis das variáveis utilizadas no Planejamento Fatorial 2^3 .

Legenda: Fator A: Tipo de tensoativo; nível baixo (-) Tween 20 e nível alto (+) Tween80; Fator B: Razão Quitosana e Óleo E. citriodora; nível baixo (-) 2:1 e nível alto (+) 4:1; Fator C: Razão Quitosana e Tripolifosfato de Sódio; nível baixo (-) 4:1 e nível alto (+) 8:1.

Os planejamentos experimentais baseados em fundamentos estatísticos são uma forma confiável de alcançar as condições maximizadas de um processo, ou de avaliar a influência de certos fatores em um processo. Os cálculos de contraste, efeito e soma quadrada da matriz fatorial estão representados nas equações 1, 2 e 3, respectivamente, a seguir:

$$\text{Contraste de A} = (A + AB + AC + ABC) - ((1) + B + C + BC) \quad (1)$$

$$\text{Efeito de A} = \frac{\text{contraste de A}}{r * 2^{k-1}} \quad (1)$$

$$SQA = \frac{(\text{contraste de A})^2}{r * 2^k} \quad (2)$$

Onde: r = nº de repetições de cada ensaio; k = nº de fatores estudados.

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

No estudo da estabilidade das emulsões, pode-se afirmar de modo geral que foram estáveis, pois apresentaram um pequeno percentual de volume segregado,

qualitativamente falando. O tamanho das micelas formadas foi influenciado tanto pelo tipo de tensoativo quanto pela quantidade de TPP, comprovado estatisticamente pela ANOVA usando IC a 95%. O tamanho médio das micelas formadas consta na Tabela 1.

A análise estatística dos fatores foi realizada a fim de verificar quais efeitos que efetivamente contribuem para esta variação. Como o tamanho médio das emulsões apresentam dispersão nos seus valores, baseado no seu respectivo desvio padrão, foi possível verificar não somente o tamanho das micelas, mas também a heterogeneidade das emulsões formadas. Primeiramente foi analisado o valor médio das micelas formadas nas emulsões, onde foi verificado pela ANOVA que tanto o Fator A (tipo de Tween), quanto o Fator C (quantidade de TPP) influenciaram no tamanho médio das partículas.

A Tabela 2 apresenta resultados obtidos através do Excel modo estatístico com intervalo de confiança de 95% no tamanho médio das micelas no sistema.

	SQ	GL	MQ	Fo	Fcrítico
A	11,71	1	11,71	5,76	5,54
B	8,00	1	8	3,93	
C	13,52	1	13,52	6,65	
AB	7,84	1	7,84		
AC	5,25				
BC	0,50				
ABC	0,35				
Erro	6,10	3	2,03		
total	47,18	7	6,74		

Tabela 2: Análise estatística ANOVA sobre o efeito das variáveis no tamanho das micelas.

Pela realização da microscopia óptica, ver Figura 1, é possível visualizar as micelas formadas em diferentes reações de emulsificação. Observa-se que sempre que se usou o Tween80, as partículas tiveram um tamanho micelar menor, indicando que esse foi mais bem-sucedido na sua estabilização. O Tween 80, por apresentar cadeia apolar maior, consegue fazer a interface de estabilização entre o óleo e a quitosana de uma maneira mais bem-sucedida. O Tripolifosfato de sódio é o agente de reticulação da quitosana, e que quanto mais TPP mais coesa ficou a estrutura da quitosana, o que gerou um tamanho micelar menor.

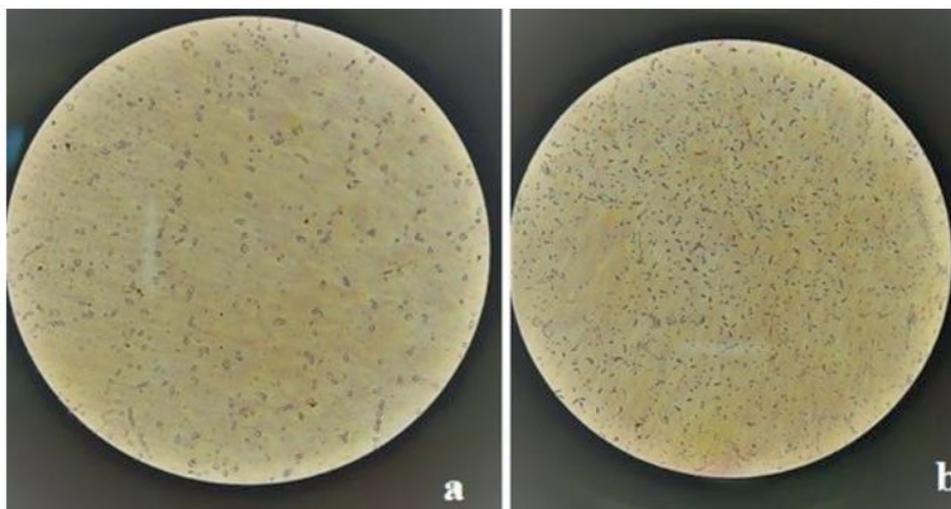


Figura 1: Microscopia óptica de Emulsões com mesmas razões molares e de diferentes tensoativos.

Legenda: Ensaio Bc (a) e Ensaio Abc (b)

4 | CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste trabalho foram estudadas as influências de três fatores, como tipo de surfactantes, razões entre polímero óleo e polímero e agente reticulante. A análise ANOVA apontou quais fatores foram relevantes para maximização dos resultados e para escolha dos melhores ensaios, e com a realização da microscopia ótica foi comprovado o nível de significância dos fatores. Onde as emulsões produzidas com o Tween80 e maior volume de TPP, apresentaram tamanho de partículas menores, ou seja, apontando, maior homogeneidade, apresentando valor médio de $16,60 \pm 2.3$.

REFERÊNCIAS

- ABREU, F. O. M. S.; CASTRO, A. M.; CAVALCANTE, L. G.; DOUDEMANT, P. V.; Matos, J. E. X.; NASCIMENTO, A. P. **Propriedades e Características de Quitosana Obtida a Partir do Exoesqueleto de Caranguejo-Uçá Utilizando Radiação de Micro-Ondas**. *Polímeros-Ciência e Tecnologia*, v. 23, p. 630-635, 2013.
- ABREU, F. O. M. S. **Síntese e caracterização de hidrogéis biodegradáveis a base de quitosana com morfologia controlada com potencial aplicação como carreadores de fármacos**. 2008. 182 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia, Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2008.
- ASBAHANI, A. E.; MILADI, K.; BADRI, W.; SALA, M.; *AÏT ADDI, E.H.*; CASABIANCA, H., MOUSADIK, A. E.; HARTMANN, D.; JILALE, RENAUD, F.N.R.; ELAISSARI, A. **Essential oils: from extraction to encapsulation**. *International Journal of Pharmaceutics*. v. 483, p.220–243, 2015.
- RAHN-CHIQUÉ, K.; PUERTAS, A. M.; ROMERO-CANO, M. S.; ROJAS, C.; URBINA-VILLALBA, G. **Nanoemulsion stability: experimental evaluation of the flocculation rate from turbidity measurements**. *Advances in Colloid and Interface Science*. v. 178, p. 1 – 20, 2012.
- RAO, J.; MCCLEMENTS, D. J. **Food-grade microemulsions and nanoemulsions: Role of oil phase composition on formation and stability**. *Food Hydrocolloids*, v. 29, n. 2, p. 326–334, 2012.

SOOD, S. JAIN, K. GOWTHAMARAJAN, K. **Optimization of curcumin nanoemulsion for intranasal delivery using design of experiment and its toxicity assessment.** Colloids and Surfaces B: Biointerfaces. v.113, p.330–337, 2014.

TADROS, T.; IZQUIERDO, P.; ESQUENA, J.; SOLANS, C. **Formation and stability of nano-emulsions.** Advances in Colloid and Interface Science, Emulsions, From Fundamentals to Pratical Applications, v. 108-109, p. 303-318, 20 maio 2004.

WEISS, J.; GAYSINSKY, S. DAVIDSON, M.; MCCLEMENTS, J. **Nanostructured encapsulation systems: food antimicrobials.** In: Barbosa-Cánovas, G.V., Mortimer, A., LINEBACK, D., SPIESS, W., BUCKLE, K. (Eds.), IUFoST World Congress Book: Global Issues in Food Science and Technology. Elsevier Inc., Amsterdam. Cap. 24. P. 426. 2009.

ESTUDO FITOQUÍMICO DE CLONES DE ELITE DE ESTÉVIA

Data de aceite: 29/11/2019

Maria Rosa Trentin Zorzenon

Programa de Pós-Graduação em Ciência de Alimentos, Universidade Estadual de Maringá
Maringá – Paraná.

Paula Moro

Departamento de Bioquímica, Universidade Estadual de Maringá
Maringá – Paraná.

Heloísa Vialle Pereira Maróstica

Programa de Pós-Graduação em Bioquímica, Universidade Estadual de Maringá
Maringá – Paraná.

Mariane Fernandes Maioral

Departamento de Bioquímica, Universidade Estadual de Maringá
Maringá – Paraná

Cler Antônia Jansen da Silva

Programa de Pós-graduação em Ciências Biológicas, Universidade Estadual de Maringá
Maringá – Paraná

Maysa Ariane Formigoni Fasolin

Programa de Pós-Graduação em Ciência de Alimentos, Universidade Estadual de Maringá
Maringá – Paraná.

Antonio Sergio Dacome

Departamento de Bioquímica, Universidade Estadual de Maringá
Maringá – Paraná.

Paula Gimenez Milani Fernandes

Departamento de Bioquímica, Universidade Estadual de Maringá
Maringá – Paraná.

Silvio Claudio da Costa

Departamento de Bioquímica, Universidade Estadual de Maringá
Maringá – Paraná.

RESUMO: Folhas de *Stevia rebaudiana* apresentam glicosídeos de esteviol e outros compostos bioativos de interesse nutricional e industrial. Recentemente, o núcleo de pesquisa em produtos naturais selecionou uma variedade de elite, nomidada Stevia UEM-13, que apresenta teores elevados do glicosídeo de maior interesse, o rebaudiosídeo A. Dessa forma, o objetivo deste trabalho foi caracterizar as folhas da variedade Stevia UEM-13, em relação a sua composição de macro e micronutrientes, e ainda, determinar a concentração de compostos fenólicos, flavonóides, glicosídeos esteviol (adoçantes de estévia) e avaliar o potencial antioxidante dos extratos aquoso e etanólico obtido de suas folhas. Foram determinados os seguintes valores nas folhas de estévia: 17,83 g/100g de proteínas totais, 2,16 g/100g de lipídeos totais, 7,74 g/100g de cinzas, 1,25 mg/g para clorofila a, 1,70 mg/g para clorofila b, 0,54 µg/100g de antocianinas, 6,79% de umidade, 22,81 mg/g de compostos fenólicos,

123,27 µg/mg de flavonóides e atividade antioxidante de 42,26%. Já o extrato etanólico apresentou concentrações de 28g/100g de glicosídeos, 79,01 mg/g de compostos fenólicos, 198,68 µg/mg e capacidade antioxidante de 85,6%, indicando que o extrato apresenta potencial para ser empregado como aditivo na fortificação da propriedade antioxidante em alimentos, bebidas e medicamentos.

PALAVRAS-CHAVE: *Stevia rebaudiana*, composição centesimal, constituintes químicos e bioquímicos.

ABSTRACT: *Stevia rebaudiana* leaves contain steviol glycosides and other bioactive compounds of nutritional and industrial interest. Recently, the Natural Products Research Nucleus has selected an elite variety, named Stevia UEM-13, which has high levels of the most interesting glycoside, rebaudioside A. Thus, the objective of this work was to characterize the leaves of the Stevia UEM-13 variety, in relation to their macro and micronutrient composition, and to determine the concentration of phenolic compounds, flavonoids, steviol glycosides (stevia sweeteners) and evaluate the antioxidant potential of aqueous and ethanolic extracts obtained from its leaves. The following values were determined for stevia leaves: 17.83 g/100g total protein, 2.16 g/100g total lipid, 7.74 g/100g ash, 1.25 mg/g for chlorophyll a, 170 mg/g for chlorophyll b, 0.54 µg/100g of anthocyanins, 6.79 % humidity, 22.81 mg/g of phenolic compounds, 123.27 µg/mg of flavonoids and 42.26 antioxidant activity (%). The ethanolic extract presented concentrations of 28 g/100g of glycosides, 79.01 mg/g of phenolic compounds, 198.68 µg/mg and antioxidant capacity of 85.6 %, indicating that the extract has potential to be used as additive in strengthening of antioxidant property in food, beverages and medicines.

KEYWORDS: *Stevia rebaudiana*, proximate composition, chemical and biochemical constituents.

1 | INTRODUÇÃO

Stevia rebaudiana (Bert.) Bertoni é planta perene, da família Asteracea, naturalmente doce em função da presença de glicosídeos de esteviol presentes em suas folhas. Os glicosídeos diterpênicos com alto poder adoçante são principalmente esteviosídeo (Stev), rebaudiosídeos A-F, esteviolbiosídeo e dulcosídeo, sendo o Stev o glicosídeo majoritário seguido de rebaudiosídeo A (RebA) que apresenta maior interesse industrial devido ao seu maior poder edulcorante e maior solubilidade em água. O conteúdo total de glicosídeos nas folhas desidratadas é em média 10% e a razão rebaudiosídeo A e esteviosídeo (RebA/Stev) varia entre 0,30 e 0,60.

O Núcleo de Pesquisas em Produtos Naturais (NEPRON) da Universidade Estadual de Maringá possui uma seleção de plantas com alto teor de rebaudiosídeo A, que apresenta razão RebA/Stev entre 1,4 a 1,7, sendo essa variedade nominada de Stevia UEM-13.

Além dos glicosídeos, os extratos de folhas de *Stevia* contêm outros fitoquímicos interessantes, como compostos fenólicos, flavonoides, aminoácidos, alcalóides, xantofilas, derivados da cafeína e ácido clorogênico, oligossacarídeos solúveis, lipídios, óleos essenciais e oligoelementos que tem apresentado benefícios nutricionais por apresentar propriedades anti-hiperglicêmicos, antioxidantes, anti-hipertensivos, antiinflamatórios, antitumorais, antidiarréicos, diuréticos e imunomoduladores, atuando em diferentes classes de doenças, como diabetes, síndrome metabólica e suas complicações.

Com isso, o objetivo deste estudo foi determinar a composição centesimal das folhas dessa nova variedade de estévia, obtida pelo NEPRON, bem como quantificar outros compostos fitoquímicos e seus potenciais antioxidantes, por meio da extração aquosa e etanólica.

2 | MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Preparo do extrato aquoso de folhas

Os arbustos de *Stevia rebaudiana* da variedade seminal *Stevia* UEM-13 cultivadas no NEPRON (UEM) foram coletadas na fase de máximo crescimento vegetativo (50-60 dias) e secas em estufa de circulação de ar forçada até apresentar umidade dos arbutos em torno de 10 %. Os caules e folhas foram separadas e moídas em moinho de facas com peneira de abertura 2 mm.

Folhas moídas (2 g) foram submetidas a extração pela técnica de infusão com 100 mL de água em béquer de 250 mL e mantido ao fogo por 5 minutos após a fervura. Posteriormente, o extrato foi então filtrado á vácuo em um filtro de papel. Esse procedimento foi realizado mais 2 vezes sendo a ultima vez o volume de água adicionado foi de 50 mL. O extrato aquoso resultante das extrações foram transferidos para um balão volumetrico de 250 mL e o volume completado com água. O extrato foi armazenado para posterior análises.

2.2 Obtenção do extrato etanólico de folhas

Foram utilizadas 100 g de *Stevia* UEM-13 previamente moídas, que foram transferidas para um béquer de vidro e submetidas a extração com 350 mL etanol absoluto P.A (99,5 %) pela técnica de maceração. O sistema foi mantido por 24 horas ao abrigo de luz para a obtenção da primeira fração. O mesmo processo foi repetido seis vezes. Posteriormente, as folhas extraídas foram secas em estufa à 60 °C e o extrato etanólico foi seco em evaporador rotativo. O extrato seco foi armazenado para posterior análises.

2.3 Determinação de glicosídeos do extrato aquoso e etanólico das folhas de *Stevia* UEM 13

Os glicosídeos totais foram determinados por meio de cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) com 10 mL de extrato aquoso ou 10 mg do extrato etanólico seco resuspenso em 2,0 mL de água deionizada e 8,0 mL de acetonitrila (grau HPLC concentração 99,9%). As amostras foram filtradas por 3 vezes e as concentrações de glicosídeos, especialmente de esteviosídeo, rebaudiosídeo A, C e D, foram determinados por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE), utilizando cromatógrafo da marca Gilson, modelo 307, acoplado a um detector de UV-VIS 210 nm, com coluna de NH₂ de 5 μm, e de dimensões 125 x 4,6 mm. A vazão permaneceu em 0,5 ml /min e o tempo de análise foram de 30 minutos.

2.4 Compostos Fenólicos Totais, Flavonoides e Atividade Antioxidante

Os compostos fenólicos totais do extrato aquoso (1 mg/mL) e extrato etanólico (0,5 mg/mL) foram determinados de acordo com o método descrito por Singleton *et al.*, (1999). A concentração de fenólicos totais foi expressa em mg de equivalente de ácido gálico (E.AG)/ g de extrato, de acordo com a curva padrão (0-80 μg/mL).

A quantificação dos flavonoides totais presentes nas amostras foi determinada segundo Zhishen *et al.*, (1999) e expressos em μg equivalente de rutina (μg E. Rut) / g de amostra, utilizando curva padrão como referência (25-500 80 μg/mL).

A atividade de eliminação de radicais livres dos extratos de folhas de *Stevia rebaudiana* da variedade seminal UEM-13 foi medida pela capacidade de eliminar radicais DPPH (BLOIS, 1958). Os resultados foram expressos como porcentagens de inibição dos radicais DPPH pela amostra (mg).

2.5 Composição proximal das folhas da variedade *Stevia* UEM-13

As proteínas e os lipídeos totais foram determinados de acordo com a metodologia AOAC 16^a Edição (AOAC, 1995), realizada no Laboratório de Água e Alimentos do Departamento de Química da Universidade Estadual de Maringá.

O teor de cinzas e umidade foram determinados de acordo com a metodologia proposta pelo Instituto Adolfo Lutz, 2005.

2.6 Determinação de Clorofila A e B nas folhas e Antocianinas de *Stevia* UEM-13

Para a determinação de clorofila A e B empregou-se o Método de Arnon (ARNON, 1949). Já o teor de antocianinas foi determinada conforme descrito por Lees e Francis (1972).

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

A tabela 1 apresenta a composição proximal das folhas da variedade Stevia UEM-13.

Análise	Folhas de Stevia UEM-13
Proteínas Totais (%)	17,83
Lipídeos Totais (%)	2,16
Cinzas (%)	7,74
Clorofila A (mg/g)	1,25
Clorofila B (mg/g)	1,70
Antocianinas (%)	0,54
Umidade (%)	6,79

Tabela 1. Composição proximal das folhas de Stevia UEM-13

As folhas da variedade Stevia UEM-13 apresentam um alto conteúdo de proteínas (17,83g/100g), valor superior ao relatado por Lemus-Mondaca *et al.*, (2012) (11,39g/100g) e similar ao reportado por Atteh *et al.*, (2011) (16,0/100g).

A fração lipídica encontrada em folhas de Stevia UEM-13 foi de 2,16g/100g de folhas. De acordo com Atteh *et al.*, 2011 e (Kaushik *et al.*, 2010), o teor de lipídeos encontrado correspondeu ao da Stevia UEM-13, que foi de 2,6g e 2,7g/100g de folhas secas, respectivamente.

Abou-Arab *et al.*, (2010) encontrou 7,41g por 100g de amostra e Kaushik *et al.*, 2010, 8,4g por 100g de amostra. Portanto, o teor de cinzas encontrado neste trabalho (7,74g por 100g de folhas) está dentro dos parâmetros correspondentes. O mesmo aconteceu com o teor de umidade (6,79%), que foi aproximadamente ao encontro por Abou-Arab *et al.* (2010) (5,37%) e Mishra *et al.*, (2010) (7,0%).

Os valores encontrados para clorofila A e B nas folhas de Stevia UEM-13 foi de 1,25 e 1,70 mg/g respectivamente. De acordo com Yildiz-Ozturk *et al.*, (2015), plantas de estêvia secas foram analisadas e os resultados de clorofila A e B obtidos foram de 0,10 mg e 0,05 mg/g de folhas secas, respectivamente, e segundo este autor, quando comparados aos valores em várias frutas e legumes, o teor de clorofila da estêvia é maior, indicando o uso potencial como um agente de coloração em várias aplicações industriais. Em relação aos teores de antocianinas (0,54%), valores semelhantes foram encontrados por Formigoni *et al.*, (2018) que encontrou 0,52%.

A tabela 2 apresenta a composição fitoquímica do extrato aquoso e etanólico das folhas de Stevia UEM-13.

Análise	Extrato aquoso	Extrato etanólico
Glicosídeos Totais (%)	14,0	28,0
Compostos Fenólicos (mg E. AG/g)	22,81	79,61
Flavonoides (µg E. Rut/g)	123,27	198,68
Potencial antioxidante (%)	42,26	85,6

Tabela 2. Composição fitoquímica dos extratos das folhas de Stevia UEM-13.

O teor de glicosídeos totais encontrado no extrato aquoso das folhas da variedade Stevia UEM-13 foi 14%, sendo 4,8% de esteviosídeo, 6,8% de Rebaudiosídeo A e 2,4% de Rebaudiosídeo C; com razão RebA/Stev de 1,41. É importante destacar que as folhas de Stevia-UEM 13 apresentam teores de rebaudiosídeo A superiores aos de esteviosídeo o que demonstra que, de fato, essa é uma variedade de elite.

Altos teores de compostos fenólicos e flavonoides foram encontrados no extrato aquoso e etanólico, sendo que a extração etanólica foi mais eficiente para extração desses compostos. Compostos bioativos de Stevia tem apresentado efeitos funcionais atuando como antiinflamatórios, antioxidantes em doenças relacionadas a síndrome metabólica, diabetes, aterosclerose, pressão arterial e câncer (Rojas *et al.*, 2018).

O potencial antioxidante dos extratos está relacionada com a quantidade de compostos extraídos que apresentam essa atividade. O extrato etanólico apresentou maior atividade antioxidante (85,6 %) possivelmente pela presença dos compostos fenólicos que estão mais concentrados nesse extrato. Desse modo, pode-se considerar que o método de extração e o solvente utilizado foi eficiente na remoção de compostos bioativos das folhas e no aumento da capacidade de sequestrar radicais DPPH, indicando seu potencial de uso em alimentos e bebidas.

4 | CONCLUSÕES

Os estudos realizados confirmaram que a Stevia UEM-13 é uma variedade de elite, com alto teor de glicosídeos totais. A análise da composição centesimal demonstrou que as folhas apresentam excelentes valores de macro e micronutrientes, bem como classes de fitoquímicos, cuja presença tem sido correlacionada à atividade antioxidante, indicando que o extrato de Stevia pode ser uma excelente fonte de compostos funcionais e também, pode ser aplicado em alimentos e bebidas, com o foco na redução do uso do açúcar e f

REFERÊNCIAS

- AOAC International, 1995. **AOAC international oficial methods of analysis**. 16th ed. Arlington: AOAC.
- ABOU-ARAB, A. E.; ABOU-ARAB, A. A.; ABU-SALEM, M. F. Physico-chemical assessment of natural sweeteners steviosides produced from *Stevia rebaudiana* Bertoni plant. **African Journal of Food Science**, v. 4, n. 5, p. 269-281, 2010. ISSN 1996-0794.
- ARNON, D. I. Copper enzymes in isolated chloroplasts. Polyphenoloxidase in *Beta vulgaris*. **Plant physiology**, v. 24, n. 1, p. 1, 1949.
- ATTEH, J. et al. Potential use of *Stevia rebaudiana* in animal feeds. **Archivos de zootecnia**, v. 60, n. 229, p. 133-136, 2011. ISSN 0004-0592.
- BLOIS, M. S. Antioxidant determinations by the use of a stable free radical. **Nature**, v. 181, n. 4617, p. 1199, 1958. ISSN 1476-4687.
- FORMIGONI, M. et al. Pretreatment with ethanol as an alternative to improve steviol glycosides extraction and purification from a new variety of stevia. **Food Chemistry**, v. 241, p. 452-459, 2018.
- INSTITUTO ADOLFO LUTZ, 2005. Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz: métodos químicos e físicos para análise de alimentos, v. 1, 4^aed., Cap. IV, p. 98-105, IMESP, São Paulo.
- KAUSHIK, R. et al. Nutrient composition of cultivated stevia leaves and the influence of polyphenols and plant pigments on sensory and antioxidant properties of leaf extracts. **Journal of Food Science and Technology**, v. 47, n. 1, p. 27-33, 2010. ISSN 0022-1155.
- LEES, D. H.; FRANCIS, F. J. Standardization of pigment analyses in cranberries. **HortScience**, 1972.
- LEMUS-MONDACA, R. et al. *Stevia rebaudiana* Bertoni, source of a high-potency natural sweetener: A comprehensive review on the biochemical, nutritional and functional aspects. **Food chemistry**, v. 132, n. 3, p. 1121-1132, 2012. ISSN 0308-8146.
- MISHRA, P. et al. *Stevia rebaudiana*—A magical sweetener. **Global Journal of Biotechnology & Biochemistry**, v. 5, n. 1, p. 62-74, 2010.
- ROJAS, E. et al. *Stevia rebaudiana* Bertoni and Its Effects in Human Disease: Emphasizing Its Role in Inflammation, Atherosclerosis and Metabolic Syndrome. **Curr Nutr Rep**, Jul 11 2018. ISSN 2161-3311.
- SINGLETON, V. L.; ORTHOFER, R.; LAMUELA-RAVENTÓS, R. M. [14] Analysis of total phenols and other oxidation substrates and antioxidants by means of folin-ciocalteu reagent. In: (Ed.). **Methods in enzymology**: Elsevier, v.299, 1999. p.152-178. ISBN 0076-6879.
- YILDIZ-OZTURK, E. et al. A comparative study on extraction processes of *Stevia rebaudiana* leaves with emphasis on antioxidant, cytotoxic and nitric oxide inhibition activities. **Industrial Crops and Products**, v. 77, p. 961-971, 2015. ISSN 0926-6690.
- ZHISHEN, J.; MENGCHENG, T.; JIANMING, W. The determination of flavonoid contents in mulberry and their scavenging effects on superoxide radicals. **Food chemistry**, v. 64, n. 4, p. 555-559, 1999. ISSN 0308-8146.

EXPERIMENTAÇÃO UTILIZANDO RESÍDUO ALIMENTAR (EPICARPO DE UVA) COMO ADSORVENTE NO DESCORAMENTO DE SOLUÇÃO AQUOSA CONTENDO CORANTE VIOLETA CRISTAL

Data de aceite: 29/11/2019

Ana Luiza Lêdo Porto

Universidade Federal do Pampa, Bagé - RS

Gabriele Elena Scheffler

Universidade Federal do Pampa, Bagé - RS

Kelly Vargas Treicha

Universidade Federal do Pampa, Bagé - RS

Mariene Rochefort Cunha

Universidade Federal do Pampa, Bagé - RS

Nilton Fabiano Gelos Mendes Cimirro

Universidade Federal do Pampa, Bagé - RS

Flávio André Pavan

Universidade Federal do Pampa, Bagé - RS

RESUMO: Neste estudo, o epicarpo (cascas) da uva Niágara rosada (*Vitis Labrusca*), um resíduo sólido alimentar foi empregado como adsorvente de baixo custo para o descoramento de solução aquosa contendo o corante Violeta Cristal (VC) um corante catiônico, tóxico não degradável utilizado nos laboratórios de química e biologia. Os ensaios de adsorção foram realizados pelo processo em batelada (estático) à temperatura de $25,0 \pm 1,0$ °C. Importantes parâmetros que influenciam na capacidade de adsorção como pH inicial, massa de adsorvente, tempo de contato e concentração inicial de corante foram investigados neste trabalho. A quantidade de adsorvente (epicarpo) necessária para maior

eficiência na remoção do corante Violeta Cristal foi de 400,0 mg. O tempo mínimo para o total descoramento das soluções de corantes preparadas foi de 60,0 minutos. A eficiência de descoramento foi superior a 93% para as diferentes concentrações das soluções de corante estudadas. Quantitativa descoloração do corante no adsorvente foi possível utilizando solução 1 mol L^{-1} de ácido acético como eluente. Os resultados obtidos mostram que o epicarpo da uva Niágara rosada pode ser utilizado como adsorvente alternativo para descoramento de águas residuais de laboratório contendo Violeta Cristal.

PALAVRAS-CHAVE: Epicarpo de uva; Violeta Cristal, remoção de cor, solução aquosa.

EXPERIMENTATION USING FOOD WASTE (GRAPE EPICARP) AS AN ADSORBENT IN DECORATING AQUEOUS SOLUTION WITH CRYSTAL VIOLET DYE

ABSTRACT: In this study, the epicarp (shells) of the Niagara rosada (*Vitis Labrusca*), a solid residue was employed as low-cost adsorbent bleaching of an aqueous solution containing the dye crystal violet a cationic dye, toxic not degradable used in the laboratories of chemistry and biology. The tests were conducted by the adsorption process in batch (static) the temperature at 25.0 ± 1.0 °C. Important

parameters that influence the adsorption capacity as initial mass of adsorbent pH, contact time and initial dye concentration were investigated in this work. The amount of adsorbent necessary for greater efficiency in removing of the dye VC was 400.0 mg. The time required for the bleaching solutions was 60.0 minutes. The bleaching efficiency was greater than 93% for the different dye concentrations employed. Quantitative desorption of dye onto adsorbent is possible using 1 mol L⁻¹ acetic acid solution as eluent. The results obtained show that the epicarp of the Niagara rosada can be used as an alternative adsorbent for laboratory wastewater treatment containing crystal violet.

KEYWORDS: Grape epicarp, crystal violet, aqueous solution, color removal.

1 | INTRODUÇÃO

Efluentes contaminados com corantes oriundos de diferentes atividades 2 vêm sendo ainda hoje motivo de alerta e preocupação tanto por parte da comunidade científica quanto da sociedade como um todo. Essa preocupação se dá principalmente devido a alta toxicidade e baixa degradabilidade destes compostos no meio ambiente (Crini e Peindy, 2006). Os problemas da presença de corantes em águas vão desde a redução da penetração da luz e, portanto, inibição da fotossíntese até problemas graves de saúde a seres humanos quando ao ingerir dessa água contaminada (Lund, 1994).

O método mais eficiente para o tratamento de águas coloridas é o método físico-químico de adsorção (Guaratini e Zanoni, 2000). Vários adsorventes têm sido utilizados na remoção de corantes de meio aquoso pelo método de adsorção. Entre eles, adsorventes naturais oriundos da biomassa vegetal (Bhatnagar e Sillanpää, 2010). Esses adsorventes são uma alternativa bastante atraente no tratamento de águas coloridas devido a sua abundância, baixo custo e potencial de adsorção. Várias pesquisas vem sendo realizadas a partir da utilização de diferentes adsorventes naturais oriundos de resíduos agroindustriais (Khosla et al., 2013, Aguayo–Villarreal et al., 2013, Kyzas et al., 2012)

A viticultura é uma atividade tradicional em nove regiões brasileiras abrangendo uma área de aproximadamente 90 mil hectares. O Estado do Rio Grande do Sul é considerado um dos principais pólos da vitivinicultura brasileira representando 95% da produção nacional de uvas com mais de 30 mil hectares plantados (Embrapa, 2002; Pommer e Manica, 2006). Estima-se que anualmente são produzidos no Estado em média 350 milhões de litros de vinho e mosto (Embrapa, 2002). Dentre as uvas produzidas no Estado, a uva Niágara rosada (*Vitis Labrusca*) tem tido ótima aceitação pelos consumidores devido às características de seu fruto. Durante o consumo e processamento da uva, uma expressiva quantidade de resíduos sólidos denominados de bagaço (semente, epicarpo e engaço) são gerados (Antunes et

al., 2012). Estes resíduos (subprodutos) gerados em quantidades passam a ser um problema tanto do ponto de vista da logística como ambiental (Selani et al., 2011). O problema logístico deve-se porque o subproduto muitas vezes acaba permanecendo nos estabelecimentos processadores da uva, ocupando espaços indevidos. O problema ambiental consiste no fato de que estes subprodutos apresentam nas suas composições várias substâncias químicas que ao entrarem em contato com o meio ambiente podem alterá-lo e possivelmente degradá-lo (Bortoluzzi, 2015). Diante destes fatos, criar estratégias de aproveitamento dos resíduos sólidos (subprodutos) da uva torna-se interessante do ponto de vista econômico e ambiental.

O presente estudo propõe uma experimentação fácil e rápida utilizando o epicarpo (casca) da uva Niágara rosada (*Vitis Labrusca*), como adsorvente na remoção da cor de soluções aquosas do corante Violeta Cristal (VC) pelo processo de adsorção em batelada a $25,0 \pm 1,0$ °C. O corante Violeta Cristal é um corante catiônico pertencente ao grupo dos triarilmetanos muito utilizado nas aulas experimentais de química e biologia gerando significativas quantidades de águas coloridas para descarte. As influências do pH da solução, da quantidade de adsorvente, do tempo de contato e da concentração inicial de corante na eficiência de descoloramento das soluções foram estudadas. A capacidade de regeneração do adsorvente após sua utilização foi investigada utilizando ácido acético como eluente.

1.1 Químicos e soluções

O corante Violeta Cristal (fórmula química $C_{25}H_{30}N_3Cl$; Mol 408.0g; estrutura química (Figura1)) utilizado nos experimentos foi obtido comercialmente através da empresa Synth (USA) e utilizado sem prévia purificação. O hidróxido de sódio, NaOH (98% pureza) e ácido clorídrico, HCl (98% pureza) fabricado pela (Merck), foram utilizados para ajustes de potencial hidrogeniônico (pH) das soluções aquosas. O ácido acético utilizado foi de grau analítico fabricado pela (Merk).

As soluções das pesquisas foram preparadas a partir de uma solução inicial do corante contendo $2,45 \cdot 10^{-5}$ mol L⁻¹ mediante sucessivas diluições. Os ajustes de pH das soluções foram feitos com alíquotas de soluções de HCl e NaOH 1,0 mol L⁻¹, utilizando um pHmetro portátil (Del Lab DLA-pH, Brasil), provido de um eletrodo combinado de vidro.

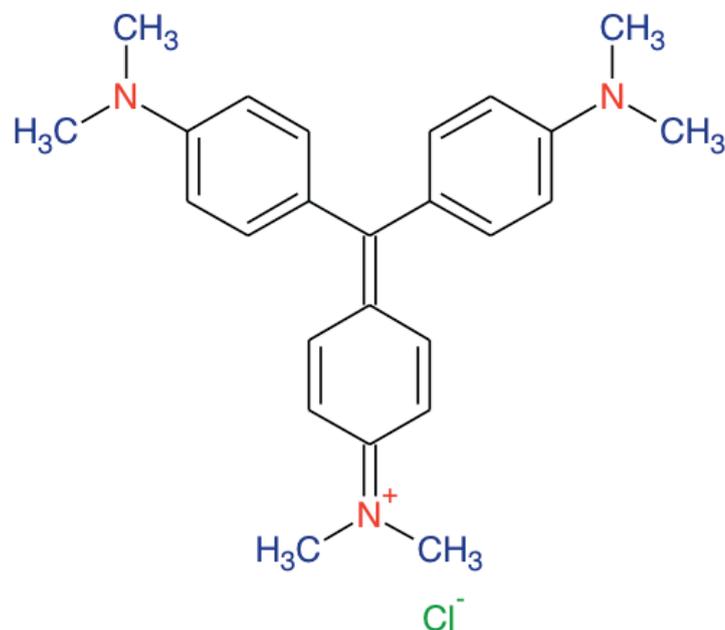


Figura 1. Fórmula estrutural do corante Violeta Cristal (VC).

1.2 Colheita dos frutos (*Vitis Labrusca*) e preparo do adsorvente

Os frutos da uva Niágara rosada (*Vitis Labrusca*, Figura 2A) foram colhidos em estabelecimentos comerciais situados na cidade de Bagé, RS. Para melhor homogeneidade amostral teve-se o cuidado de selecionar frutos com similar grau de maturação (cor) e tamanho de grãos. Após o processo de colheita dos frutos as amostras foram encaminhadas ao Laboratório de Química de Materiais e Meio Ambiente (LQMMMA) da Universidade Federal do Pampa para serem preparados e usados como adsorvente.

O preparo do adsorvente deu-se com base no seguinte procedimento: Do fruto da uva Niágara rosada, retirou-se manualmente o Epicarpo (casca), moeu-se o em moinho analítico, lavou-se o material particulado obtido, várias vezes com água destilada até que a solução de lavagem permanecesse sem coloração. Após isso, secou-se em estufa (Solab SL100/150, Brasil) a $60,0 \pm 2,0^{\circ}\text{C}$ durante 2 horas. O material obtido, um pó de coloração marrom (Figura 2B), foi usado posteriormente como adsorvente nos estudos de adsorção. A análise de espectroscopia na região do infravermelho (Figura 2C) mostra que o epicarpo contém grupos -OH, -NH, -CO e -COO na sua composição, grupos estes potencialmente hábeis a interagir com moléculas de corante em solução diluída (Bortoluzzi, 2015).

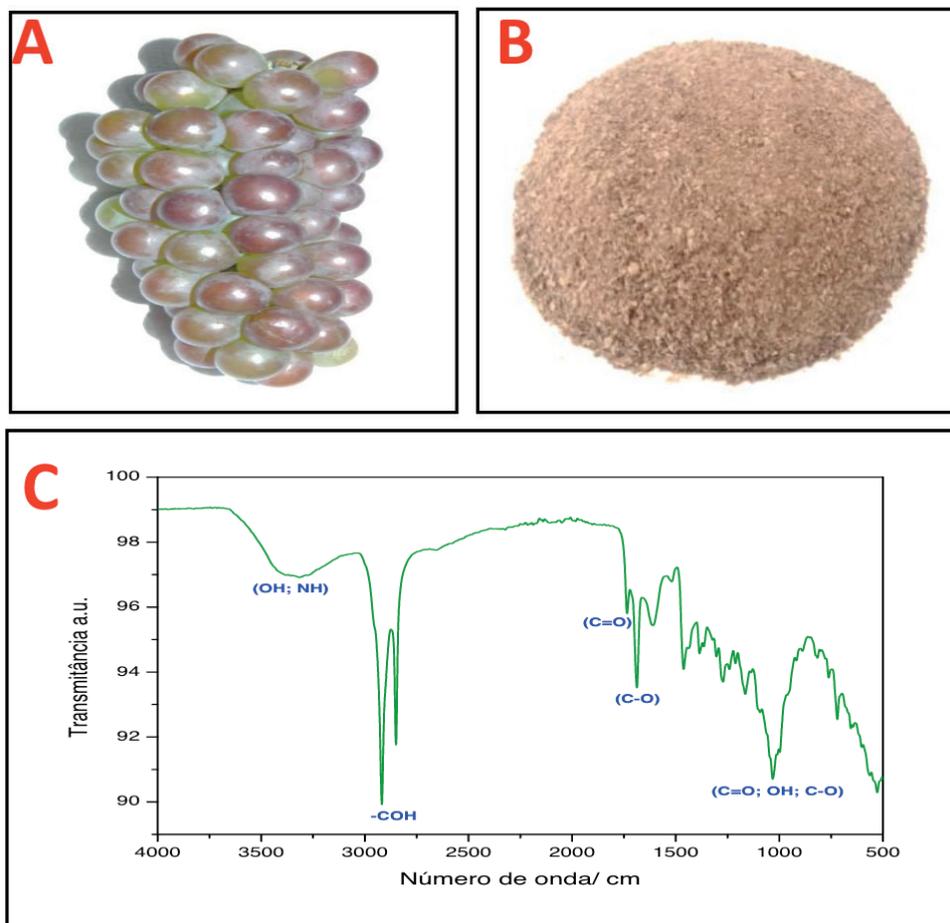


Figura 2. (A) Uva Niágara rosada, (B) epicarpo moído e (C) espectro no infravermelho do epicarpo (adsorvente).

1.3 Estudos de adsorção

Os estudos de adsorção do corante Violeta Cristal no adsorvente foram realizados em triplicata a temperatura de $25,0 \pm 1,0$ °C. Utilizando o processo de adsorção em fluxo estático (batelada). Para tal, investigaram-se os efeitos dos seguintes parâmetros: pH da solução, tempo de contato, quantidade de adsorvente e concentração inicial de corante.

Para os estudos de adsorção, diferentes quantidades de adsorvente (10,0 - 800,0 mg) foram suspensas em 50,0 mL de soluções do corante nas concentrações de $1,22 \cdot 10^{-5}$ mol L⁻¹, $2,46 \cdot 10^{-5}$ mol L⁻¹ e $4,91 \cdot 10^{-5}$ mol L⁻¹ em Erlenmeyers de vidro de 125,0 mL. As misturas foram então agitadas com o auxílio de uma mesa agitadora (Gesellschaft Fiir Labortechnik D30938, Alemanha) operando na frequência de 150 rpm por um período de tempo variando entre 5,0 e 360,0 minutos a $25,0 \pm 1,0$ °C.

Estudos de equilíbrio foram conduzidos nas condições ideais de adsorção (60,0 minutos de tempo de contato, temperatura fixada de $25,0 \pm 1,0$ °C) e com pH inicial das soluções do corante variando entre 2,0 e 12,0. Após a adsorção, o adsorvente foi separado da fase líquida por centrifugação 3000 rpm por 15,0 minutos. As concentrações do corante remanescentes em fase aquosa foram determinadas por

espectrometria visível, utilizando um espectrofotômetro (50 Bio Varian, USA) com célula com caminho óptico de 1,0 cm de comprimento. As medidas de absorvância foram obtidas no comprimento de onda de máxima absorção do Violeta Cristal ($\lambda_m = 589 \text{ nm}$) (Bortoluzzi, 2015). Uma Curva analítica com soluções diluídas do corante foi confeccionada e as medidas foram realizadas respeitando a linearidade da Lei de Lambert-Beer. Para maior confiabilidade nos resultados os estudos foram feitos em triplicatas. A quantidade do corante adsorvido e a porcentagem de remoção do corante de solução aquosa pelo adsorvente foram calculadas usando as Equações 1 e 2.

$$R\% = 100 \frac{(C_o - C_f)}{C_o} \quad (1)$$

$$qe = \frac{(C_o - C_f)}{m} V \quad (2)$$

onde,

C_o (mg L^{-1}) é a concentração inicial de corante; C_f (mg L^{-1}) é a concentração final de corante, m corresponde a massa(g) de adsorvente e V o volume (L).

2 | RESULTADOS E DISCUSSÕES

2.1 Efeito do pH da solução na porcentagem de remoção de cor

O pH da solução é um dos fatores importante a ser considerado no processo de adsorção. Dependendo composição química do adsorvente a variação no pH pode melhorar ou diminuir sua capacidade de adsorção em virtude da protonação ou desprotonação de grupos funcionais (Bortoluzzi et al., 2016).

O efeito do pH inicial da solução na eficiência do descoloramento das soluções coloridas contendo o corante VC foi estudado variando os valores de pH da solução entre 2,0 a 12,0 utilizando concentração de $4,91 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de VC , massa de adsorvente de 400,0 mg , temperatura de $25,0 \pm 1,0 \text{ }^\circ\text{C}$ e tempo de contato de 60,0 minutos. Os resultados são demonstrados na Figura 3. Ao analisarmos a Figura 3 observa-se que a eficiência de descoloramento das soluções é influenciada pelo pH da solução. Assim, quando o valor do pH inicial da solução aumenta de 2,0 para 8,0, a porcentagem de remoção da cor aumenta de $70,4 \pm 1,89 \%$ para $92,22 \pm 2,34\%$ um acréscimo de 22 % na eficiência. Na faixa de valores de pH entre 8,0 – 12,0, a eficiência de descoloramento permaneceu praticamente constante (variação inferior 3%). Estes resultados comprovam que em meio alcalino a remoção do VC da solução é mais eficiente (Bortoluzzi, 2015).

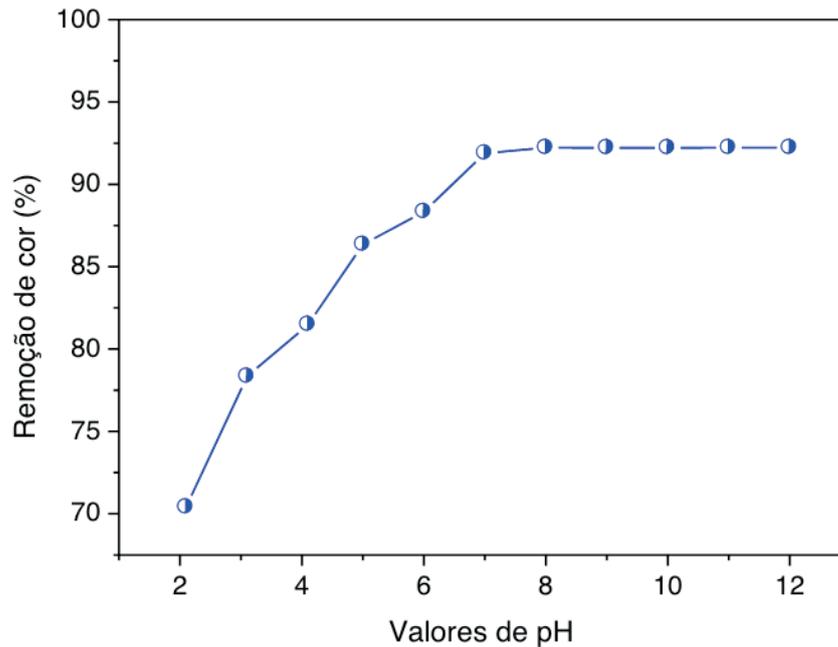


Figura 3. Efeito do pH da solução na porcentagem de remoção de cor do VC em solução

2.2 Efeito da massa de adsorvente na porcentagem de remoção de cor

A eficiência da massa de adsorvente (mg) na porcentagem de remoção de cor da solução aquosa foi estudada utilizando variadas massas de adsorvente (entre 10,0 e 800,0 mg) em 50,0 mL de solução de corante na concentração $4,91 \cdot 10^{-5} \text{ M}$. O efeito da quantidade de adsorvente na porcentagem remoção de cor é demonstrada na Figura 4. Os resultados da Figura 4 mostram que a aumentando a massa de adsorvente, um aumento na porcentagem de remoção de cor é observado. A porcentagem de remoção aumenta de $20,08 \pm 1,67$ para $95,10 \pm 1,46\%$ com o aumento da massa adsorvente de 10,0 para 400,0 mg. O aumento observado na porcentagem de remoção entre 10,0 e 400,0 mg é devido ao aumento da área superficial e do número de sítios ativos disponíveis para processo de interação entre adsorvente-corante (Cardoso et al., 2012). Acima de 400,0 mg de adsorvente, a porcentagem de remoção foi constante. Este comportamento pode ser atribuído ao processo de agregação de partículas em solução (Bortoluzzi, 2015). Quando aumentamos a massa de adsorvente e mantemos o volume fixo de solução propiciamos a formação de agregados de partículas o que acarretará numa diminuição na área total da superfície do adsorvente e um aumento no comprimento do caminho difusional por consequência, a porcentagem de remoção manter-se – à constante e em alguns casos podendo até diminuir (Oladoja e Akinlabi, 2009, Bortoluzzi et al., 2016) A maior quantidade de corante removido foi obtida com 400,0 mg de adsorvente.

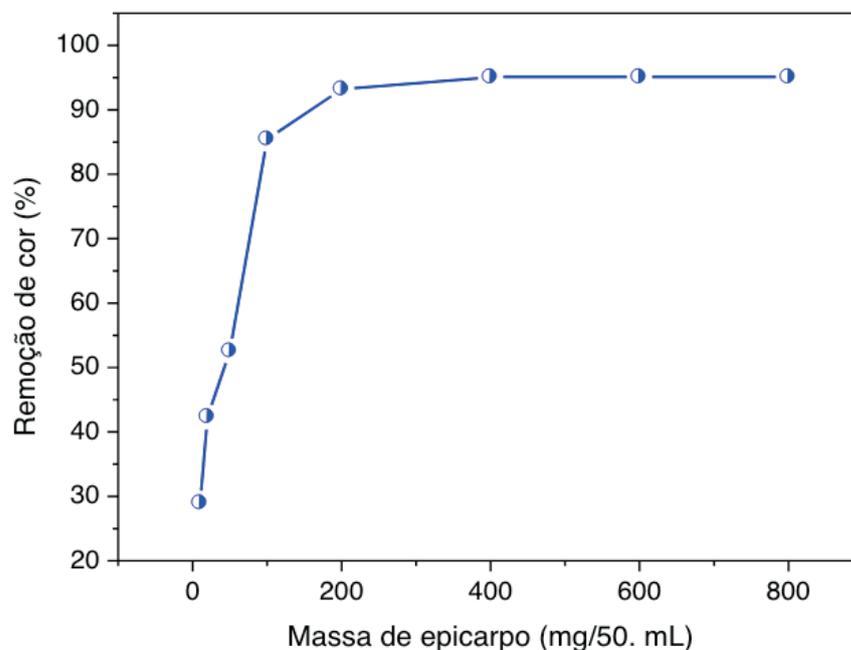


Figura 4. Efeito da massa de adsorvente (epicarpo) na porcentagem de remoção de cor do VC em solução.

2.3 Efeito do tempo de contato e concentração de corante na remoção do corante

O efeito do tempo de contato foi estudado em pH 8, temperatura de $25,0 \pm 1,0$ °C, dosagem de adsorvente de 400,0 mg e nas concentrações iniciais de $1,22 \cdot 10^{-5}$ mol L⁻¹, $2,46 \cdot 10^{-5}$ mol L⁻¹ e $4,91 \cdot 10^{-5}$ mol L⁻¹ de VC. A capacidade adsorptiva do epicarpo da uva para remoção VC em função do tempo está demonstrado na Figura 5.

Analisando o perfil da curva obtida na Figura 5 verifica-se que o tempo necessário para estabelecer a condição de equilíbrio foi de 60,0 minutos. Após esses períodos de tempos as capacidades de adsorção permaneceram constantes. O fato da adsorção ocorrer de forma rápida para VC deve-se ao fato de que no início do processo de adsorção, o epicarpo da uva apresenta uma grande área superficial disponível para adsorção comparada a concentração das moléculas do corante em solução favorecendo assim a alta taxa de adsorção (Dotto e Pinto, 2012). Entretanto, após o estágio inicial de adsorção (60,0 minutos), ocorre a competição entre os as moléculas do corante em solução e os sítios ativos do adsorvente resultando num decréscimo da taxa de adsorção (Dotto e Pinto, 2011).

No que diz respeito ao efeito da concentração inicial de corante na capacidade de adsorção verifica-se que as quantidades de VC aumentaram de $9,41 \pm 1,20$ para $19,77 \pm 1,11$ mg g⁻¹ quando as concentrações iniciais em soluções de ambos corantes aumentaram de $2,46 \cdot 10^{-5}$ mol L⁻¹ para $4,91 \cdot 10^{-5}$ mol L⁻¹. Este acontecimento ocorre porque as concentrações iniciais mais elevadas, o gradiente de concentração entre a solução e a superfície da massa adsorvente é mais elevado, o que facilita a transferência de massa externa. Em paralelo, a transferência de massa interna é

facilitada a valores elevados de concentração inicial de corante (Naveen et al., 2011, Bortoluzzi, 2015).

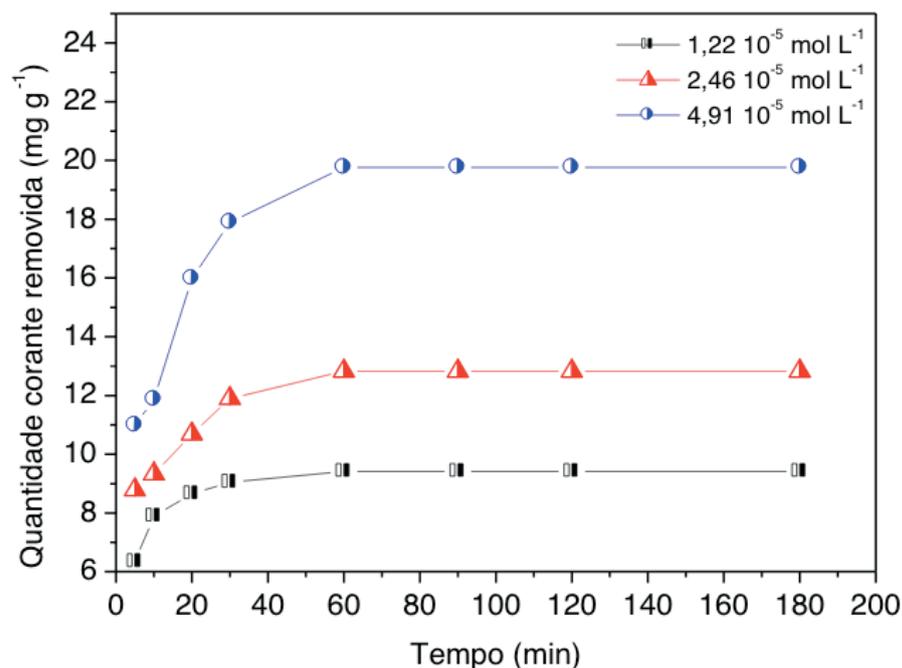


Figura 5. Efeito da concentração inicial do VC e do tempo de contato na quantidade de corante.

A eficiência do adsorvente na remoção da cor (%) do VC é demonstrado nas Figuras 6A-6D. As Figura 6A mostra os espectros na região do visível das soluções coloridas nas concentrações de $1,22 \times 10^{-5}$ mol L $^{-1}$, $2,46 \times 10^{-5}$ mol L $^{-1}$ e $4,91 \times 10^{-5}$ mol L $^{-1}$ de VC antes do processo de adsorção e a Figura 6B as respectivas colorações em função da quantidade de corante usada. As Figuras 6C e 6D representam os espectros na região do visível das soluções coloridas referentes as concentrações de $1,22 \times 10^{-5}$ mol L $^{-1}$, $2,46 \times 10^{-5}$ mol L $^{-1}$ e $4,91 \times 10^{-5}$ mol L $^{-1}$ de VC após o processo de adsorção em batelada e as colorações finais das soluções. Ao compararmos as Figuras 6A e 6C das soluções antes e após o processo de adsorção com base nos perfis das curvas na região do visível e seus respectivos valores de absorvância fica provado a eficiência do adsorvente na remoção de cor. Os valores de absorvância para as soluções de $1,22 \times 10^{-5}$ mol L $^{-1}$, $2,46 \times 10^{-5}$ mol L $^{-1}$ e $4,91 \times 10^{-5}$ mol L $^{-1}$ de VC antes do processo de adsorção (Fig. 6A) foram 1,85, 0,80 e 0,35 a.u enquanto que após o processo de adsorção esses valores diminuiriam significativamente passando para 0,13, 0,04 e 0,02 para as concentrações de $1,22 \times 10^{-5}$ mol L $^{-1}$, $2,46 \times 10^{-5}$ mol L $^{-1}$ e $4,91 \times 10^{-5}$ mol L $^{-1}$ de VC respectivamente.

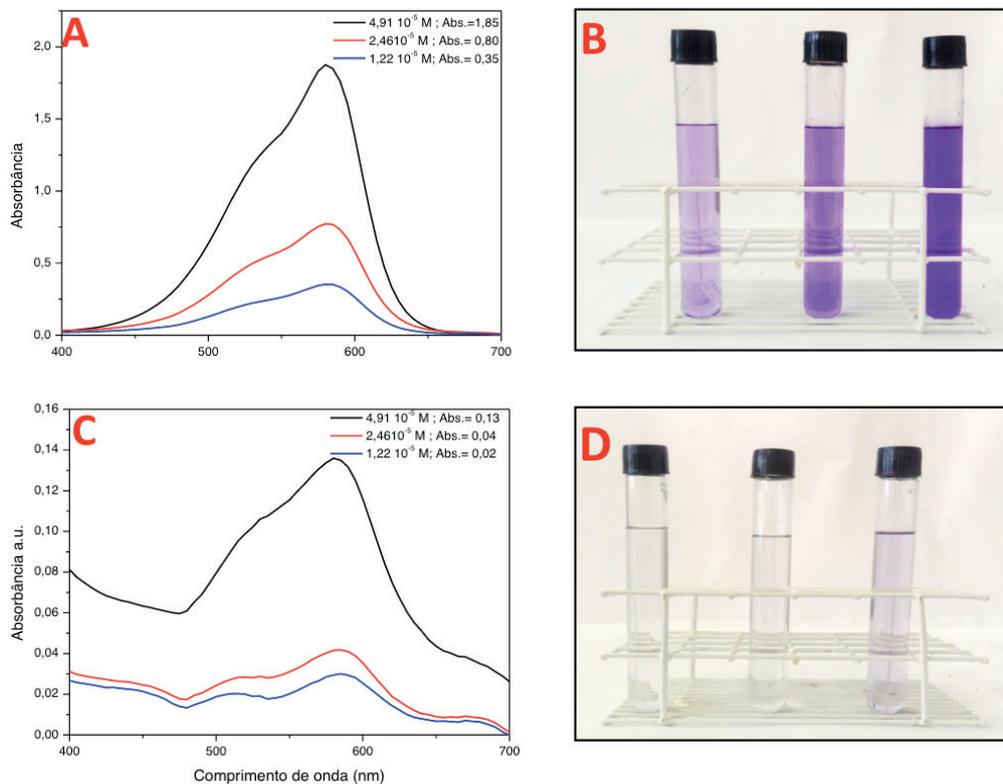


Figura 6. (A) espectro no visível das soluções de $1,22 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, $2,4610^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ e $4,91 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de VC antes da adsorção (B) colorações das respectivas soluções, (C) espectro no visível das soluções referentes as concentrações de $1,22 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, $2,4610^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ e $4,91 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de VC após adsorção e (D) colorações das respectivas soluções.

2.4 Estudos de dessorção do corante no adsorvente

No processo de adsorção é interessante que o adsorvente após sua utilização possa ser regenerado. Para estudos de percentagem de dessorção do VC no adsorvente utilizou-se soluções de ácido acético (H_3CCOOOH) nas concentrações entre 0,10 e 1,3 mol L^{-1} . Os resultados da eficiência de dessorção estão demonstrados na Figura 7. Os resultados da Figura 7 revelam que a com uma solução 1,0 mol L^{-1} de H_3CCOOOH obteve-se 97% de eficiência na dessorção. Estes resultados comprovam a possibilidade regeneração do material adsorvente.

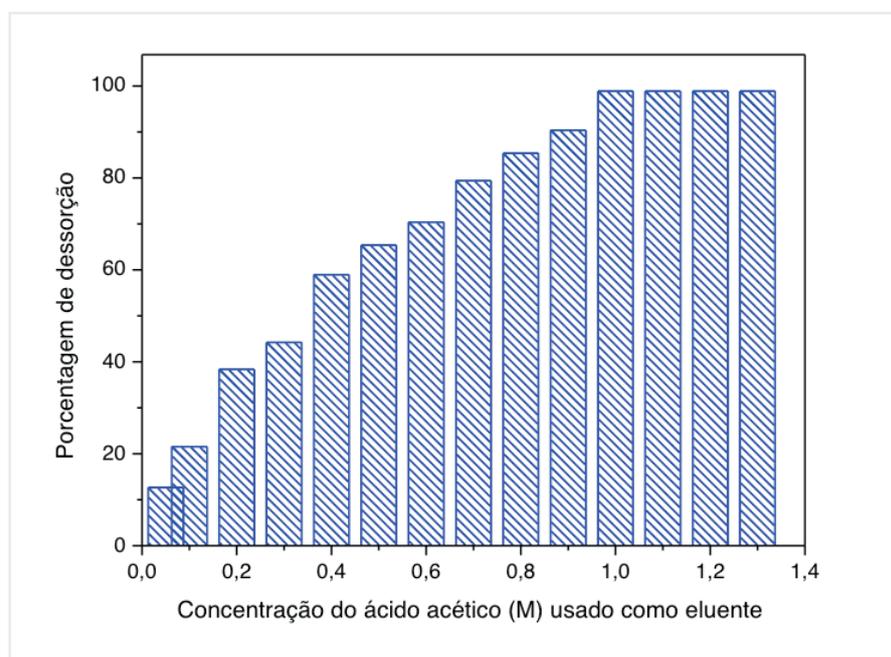


Figura 7. Dessorção do VC com ácido acético.

2.5 Mecanismo de interação corante-adsorvente

Considerando que a superfície do epicarpo da uva contém grupos aminas, hidroxilas e carbonilas apresentados na análise espectroscopia no infravermelho e a adsorção em meio alcalino, o mecanismo de adsorção do VC proposto neste estudo é principalmente devido à interação eletrostática entre as moléculas do corante catiônico e a carga negativa da superfície do material adsorvente em meio alcalino (pH = 8,0). Abaixo, segue uma proposição de mecanismo de adsorção entre epicarpo da uva e o corante (Bortoluzzi, 2015).

1) Para grupos hidroxilas:



2) Para ácidos carboxílicos:



3) Para grupos amina:



O mecanismo de adsorção do corante no epicarpo da uva proposto neste estudo é principalmente devido à interação eletrostática entre as moléculas do corante catiônico e a carga negativa da superfície do material adsorvente em meio alcalino (pH = 8,0). É importante ressaltar que outros tipos interações como ligações de Van der Waals e ligações de Hidrogênio também podem ser responsáveis pelo

processo de adsorção.

3 | CONCLUSÕES

Este trabalho apresentou a potencialidade do epicarpo da casca da uva Niágara rosada, um resíduo alimentar como adsorvente alternativo para remoção do corante catiônico Violeta Cristal de solução aquosa. Os resultados obtidos mostram que a máxima eficiência no descolorimento da solução contendo corante Violeta Cristal foi obtida em pH alcalino (8,0-12,0) com tempo de agitação de 60 minutos e massa de 400 mg de adsorvente.

O mecanismo de interação na interface sólido-líquido entre adsorvente-adsorvato é devido à interação eletrostática entre as cargas negativas presentes na superfície do adsorvente e as cargas positivas do corante. Após a adsorção, o adsorvente pode ser regenerado utilizando solução 1 mol L⁻¹ de ácido acético como eluente.

Com a realização deste experimento pode-se trabalhar conteúdos como: funções orgânicas, reaproveitamento de resíduos, reuso de águas, interações químicas e Legislação ambiental possibilitando um universo de conhecimentos maiores aos discentes no que se refere a ciência, tecnologia e sociedade.

4 | AGRADECIMENTOS

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS

Aguayo-Villarreal, I.A., Ramírez-Montoya, L.A., Hernandez-Montoya, V., Bonilla- Petriciolet, A., Montes-Moran, M.A., Ramírez-Lopez, E.M., (2013). **Sorption mechanism of anionic dyes on pecan nut shells (*Carya illinoensis*) using batch and continuous systems**. Industrial Crops and Products, 48, 89-97.

Antunes, M.; Esteves, V. I.; Guégan, R.; Crespo, J. S.; Fernandes, A. N.; Giovanela, M. (2012). **Removal of diclofenac sodium from aqueous solution by Isabel grape bagasse**. Chemical Engineering Journal, 192, 114–121.

Bhatnagar, A.; Sillanpää, M. (2010) **Utilization of agro-industrial and municipal waste material as potential adsorbents for water treatment – A review**. Chemical Engineering Journal, 157, 277-296.

Bortoluzzi, B. A. M.; Peraça, M. G.; Pavan, F. A. (2016). **Remoção do corante azul de metileno de solução aquosa utilizando casca de uva Niágara rosada (*Vitis Labrusca*) como adsorvente**. XXI Congresso Brasileiro de Engenharia Química, Fortaleza, Brasil.

Bortoluzzi, B. A. M. (2015). **Remoção dos corantes azul de metileno e cristal violeta de solução**

aquosa utilizando epicarpo (casca) de uva Niágara rosada (Vitis Labrusca) como adsorvente. Dissertação de Mestrado, Unipampa, Bagé, Brasil.

Cardoso, N.F.; Lima, E.C.; Royer, B.; Bach, M.V.; Dotto, G.L.; Pinto, L.A.A.; Calvete, T. (2012). **Comparison of *Spirulina platensis* microalgae and commercial activated carbon as adsorbents for the removal of Reactive Red 120 dye from aqueous effluents.** *Journal of Hazardous Materials*, 241-242, 146–153.

Crini G., Peindy H.N. (2006). **Adsorption of C.I. Basic Blue 9 on cyclodextrin-based material containing carboxylic groups.** *Dyes and Pigments*, 70, 204-211.

Dotto, G.L.; Pinto, L.A.A. (2012). **Analysis of mass transfer kinetics in the biosorption of synthetic dyes onto *Spirulina platensis* nanoparticles.** *Biochemical Engineering Journal*, 68, 85-90.

Dotto, G.L.; Pinto, L.A.A. (2011). **Adsorption of food dyes acid blue 9 and food yellow 3 onto chitosan: Stirring rate effect in kinetics and mechanism.** *Journal Hazardous Materials*, 187, 164-170.

Embrapa (2002). Disponível em: <<https://sistemasdeproducao.cnptia.embrapa.br/FontesHTML/Uva/UvasViniferasRegioesClimaTemperado/mercado.htm>> acessado em 04 maio de 2018.

Guaratini, C. C. I.; Zanoni, M. V. B. (2000). **Corantes têxteis.** *Química Nova*, 23, 71-78.

Lund, H. F. (1974). **Manual para el control de la contaminacion industrial.** Madri: Malvar S. A., 1043.

Khosla, E.; Kaur, S.; Dave, P.N. (2013). **Tea waste as ad sorbent for ionic dyes.** *Desalination and Water Treatment*, 51, 6552-6561.

Kyzas, G.Z.; Lazaridis, N.K.; Mitropoulos, A.C. (2012) **Removal of dyes from aqueous solutions with untreated coffee residues as potential low-cost adsorbents: equilibrium, reuse and thermodynamic approach.** *Chemical Engineering Journal*, 189-190, 148–59.

Naveen, N.; Saravanan, P.; Baskar, G.; Renganathan S. (2011). **Equilibrium and kinetic modeling on the removal of Reactive Red 120 using positively charged *Hydrilla verticillata*.** *Journal Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 42, 463-469.

Oladoja, N.A.; Akinlabi, A.K. (2009). **Congo Red Biosorption on Palm Kernel Seed Coat.** *Industrial Engineering Chemistry Research*, 48, 6188-6196.

Pommer, C.V; Manica, I. (2006) **Uva: do plantio a produção, pós-colheita e mercado.** Porto Alegre: Cinco continentes, 114 p.

Selani, M.M.; Contreras-Castillo, C.J.; Shirahigue, L.D.; Gallo, C.R.; Plata-Oviedo, M.; Montes-Villanueva, N.D. (2011). **Wine industry residues extracts as natural antioxidants in raw and cooked chicken meat during frozen storage.** *Meat Science*, 88, 397–403.

LUDICIDADE NO ENSINO FUNDAMENTAL I: UMA CONCEITUADA ESTRATÉGIA PARA O APRENDIZADO DE CIÊNCIAS E MATEMÁTICA

Data de aceite: 29/11/2019

Sharise Beatriz Roberto Berton

Universidade Estadual de Maringá – UEM
Maringá - PR

Maria Cecília Becel Roberto

Escola Municipal Mateus Leme
Apucarana - PR

Lusia Aparecida Becel

Escola Municipal Mateus Leme
Apucarana - PR

Makoto Matsushita

Universidade Estadual de Maringá – UEM
Maringá - PR

Elton Guntendorfer Bonafé

Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR
Apucarana - PR

Milena do Prado Ferreira

Universidade Estadual de Londrina – UEL
Londrina - PR

RESUMO: O presente trabalho foi construído a partir de investigações realizadas em uma escola pública localizada na cidade de Apucarana, PR, que teve como universo vinte e quatro crianças do Ensino Fundamental I. O objetivo delineado foi analisar o processo ensino-aprendizagem aplicando recursos metodológicos envolvendo a ludicidade ao

longo de todo o ano letivo. Para verificar o desenvolvimento dos alunos, a aplicação do jogo ocorreu nas disciplinas de ciências e matemática onde os alunos demonstram maiores dificuldades, porém nada impede que o jogo seja utilizado em diversas outras áreas. Autores como Yin (2001), Kishimoto (2005), Soares et al (2014) e Teixeira (2014) foram utilizados para pesquisa e fundamentação teórica do estudo. Utilizou-se como técnica de investigação a observação participante, e como instrumento as atividades dirigidas realizadas em espaço escolar. A ludicidade pode se tornar uma alternativa para o ensino-aprendizagem, pois os alunos aprendem os conteúdos de uma maneira mais rápida, fácil e precisa. Portanto, a sugestão das atividades lúdicas do presente trabalho apresentou-se como uma ótima alternativa a ser utilizada pelos professores do Ensino Fundamental I.

PALAVRAS-CHAVE: Ensino Fundamental I; Ludicidade; Ensino-Aprendizagem.

PLAYFULNESS IN THE BASIC EDUCATION I: A STRATEGY RENOWNED FOR LEARNING SCIENCE AND MATHEMATICS

ABSTRACT: The present study was based on research carried out at a public school located in the city of Apucarana, PR, which had twenty-four children, from Basic Education I. The objective

was to analyze the teaching-learning process applying methodological resources involving playfulness throughout the school year. To verify student development, the application of the playfulness occurred in the science and mathematics disciplines where students show greater difficulties, but nothing prevents the playfulness from being used in several other areas. Authors such as Yin, (2001), Kishimoto, (2005), Soares et al, (2014) and Teixeira, (2014) were used for research and theoretical foundation of the study. Participant observation was used as a research technique and as instrument directed the activities conducted in school space. Playfulness can become an alternative to learning and teaching as students have been able to learn content faster, easier and more accurately. Therefore, the suggestion of the playful activities of the present work was presented as a great alternative to be used by the teachers of Basic Education I.

KEYWORDS: Basic Education I. Playfulness. Learning Teaching.

1 | INTRODUÇÃO

A introdução do lúdico na vida escolar do educando é uma maneira dinâmica de transmitir o conhecimento e principalmente fornecer a interação entre os mesmos. A palavra “lúdico”, vem do latim “ludus” e significa “jogos” e “brincar” (Salomão et al., 2007).

Porém, apesar do significado da palavra, principalmente no contexto do Ensino Fundamental I, o lúdico vai muito além do simples “brincar” ou “jogar”. A ludicidade é uma forma de desenvolver a criatividade e o conhecimento, além de promover uma alfabetização significativa na prática educacional, por meio de brincadeiras educativas (Salomão et al., 2007; Bateson, 2015). Por este motivo, o trabalho do professor da Educação Infantil e Ensino Fundamental I, torna-se fundamental no desenvolvimento do aluno, e este educando é visto como um sujeito que em conjunto com outros, constrói seu agir, seu projeto de desenvolvimento do povo, juntamente com o auxílio de um projeto pedagógico (Lima & Leal, 2016).

Voltando sobre a reflexão do lúdico, este ato de “jogar” é tão antigo quanto o próprio homem. Na verdade, o jogo faz parte da essência da cultura humana há milênios. O jogo é necessário para o processo de desenvolvimento, tem uma função vital para o indivíduo, principalmente como forma de assimilação da realidade, além de ser culturalmente útil à sociedade (Fernandes, 2004; Lockwood, 2016).

A ludicidade possui ainda recursos adequados para o discente encontrar o melhor caminho a seguir, além de desvendar demandas conflitantes ao longo de sua caminhada escolar (Bateson, 2015). De acordo com Kuhlman Jr (2000), foi só a partir das ideias escolanovistas de Anísio Teixeira Lourenço Filho e do poeta Mário de Andrade, idealizador dos parques infantis na cidade de São Paulo, que se efetivou a valorização das brincadeiras infantis. Isto é, do lúdico, pois estes jogos,

como citado anteriormente, já existiam há muito tempo, mas não eram valorizados na educação das crianças brasileiras. Ao se referirem aos jogos e brincadeiras infantis como atividades livres, acreditavam que, por meio destas, eram manifestadas as forças criadoras do homem.

Segundo Kishimoto (2009), as atividades lúdicas, mais especificamente, o jogo imaginativo, teve seu início apenas no século XIX, antes este jogo já existia de maneira simples, mas passava despercebido para o mundo adulto nas experiências da infância.

Nota-se que as raízes históricas, culturais e sociais das atividades lúdicas são responsáveis pelas concepções que permeiam as atividades pedagógicas na pré-escola e creche. Essas concepções trazem consigo a ideia de infância que foi construída dialeticamente ao longo da história e do espaço social (Bateson, 2015).

Devido a isso, o lúdico é trabalhado na maioria nos anos iniciais, pois é nesta fase que o docente deve propiciar as crianças um meio natural, ou seja, um aprendizado por meio de brincadeiras. O professor então, não deve negar este princípio educativo básico, para que assim a criança aprenda em um ambiente descontraído e interativo. Contudo, segundo Brandão (2004), nada impede ao educador trabalhar o lúdico em todos os níveis, até mesmo no ensino superior, pois a escola/universidade não tem por única finalidade de fornecer em cada grau, os conhecimentos básicos que constituem seus objetivos específicos, mas também promover o desenvolvimento da personalidade e plena interação no meio social.

Em um estudo publicado por Li et al. (2016), onde analisaram o lúdico para promoção da saúde e o seu efeito como “antidepressivo” em idosos, os autores constataram resultados positivos, onde o lúdico pode então ser utilizado para a melhora da saúde também de adultos de maior idade, mostrando a eficácia independentemente da idade do indivíduo.

Então, a idade não deve ser vista como marco de referência, pois o processo de desenvolvimento é contínuo e sempre influenciado pelas ocorrências do meio (Brandão, 2004; Brandão, 2011). Caso as várias práticas da concepção do lúdico sejam prevalecidas, estudos relevantes (Bateson, 2015; Li et al., 2016) para a área têm apontado que a ludicidade é fundamental para o desenvolvimento integral do aluno, ofertando tanto para a criança, como até mesmo para adultos, condições de criar relações com os objetos, com as pessoas que os cercam e com o mundo a sua volta (Lockwood, 2016).

Estudos relatam ainda que as crianças, principalmente na Educação Infantil e Ensino Fundamental I que são alfabetizadas com o lúdico, aprendem e se desenvolvem melhor no futuro. Porém, é importante que os professores não coloquem um jogo dentro da sala de aula apenas para distrair os alunos, isto é, sem propor um objetivo claro, pois desta maneira o lúdico não estará sendo trabalhado (Almeida, 1998;

Bateson, 2015; Ribeiro Filho & Zanotello, 2018).

Sendo assim, os educadores precisam ter um objetivo definido para ter um resultado esperado com um jogo específico. Dessa forma, as crianças podem adquirir os principais conceitos que o lúdico proporciona, que são: raciocínio, linguagem e percepção.

Quando se trabalha com a aplicação do lúdico em sala de aula para proporcionar a abrangência do conhecimento de ciências exatas, por exemplo, a implantação de novas metodologias no ensino visa auxiliar e facilitar o aprendizado do discente, e isso torna-se uma ferramenta muito importante na prática do professor (Abar & Esquincalha, 2017).

E para obter determinado objetivo, é preciso que os educadores repensem sobre sua própria prática pedagógica desde o início do aprendizado, de tal maneira que a rigidez fique de lado, e a alegria, e o entusiasmo pela maneira de reconstruir o conhecimento esteja sempre em alta na hora de educar. Por esse motivo, Dallabona & Mendes (2004, p.9), ressaltam:

A escola necessita repensar quem ela está educando, considerando a vivência, o repertório e a individualidade do mesmo, pois se não considerar, dificilmente estará contribuindo para mudança e produtividade de seus alunos. A negação do lúdico pode ser entendida como uma perspectiva geral e, desse ponto de vista, está diretamente relacionada com a negação que a escola faz da criança, com o seu desrespeito, ou ainda, o desrespeito à sua cultura.

Nesse contexto, o embasamento teórico deste trabalho foi fundamentado em autores como Teixeira (2014), onde estimula os professores do Ensino Fundamental I, a estarem sempre atualizando suas práticas diárias, e também em Kishimoto (2005), o qual diz que trabalhar com o lúdico em sala de aula é possível, pois os alunos aprendem se divertindo.

Assim, tem-se como objetivo analisar o processo ensino-aprendizagem infantil aplicando recursos metodológicos, envolvendo a ludicidade ao longo de todo o ano letivo para o Ensino Fundamental I. Para verificar o desenvolvimento dos alunos, a aplicação do jogo ocorreu nas disciplinas de ciências e matemática.

2 | METODOLOGIA E PROCEDIMENTOS DA PESQUISA

A pesquisa teve como lócus uma escola da rede municipal de ensino de Apucarana – PR, localizada na Vila Nossa Senhora da Conceição. Teve como universo alunos do Ensino Fundamental I. Um total de vinte e quatro (24) alunos do 1º ano de Ensino Fundamental I, (faixa etária entre 6 a 7 anos) foram selecionados e investigados ao longo do período letivo (entre os meses de fevereiro a dezembro de 2016, exceto o mês de julho de 2016, devido ao recesso escolar). Sendo que,

o jogo apresentado posteriormente, foi utilizado em média duas vezes por mês, mudando-se o objetivo do jogo a cada utilização para que então o conhecimento esperado fosse atingido. O método de investigação foi um estudo de caso baseado nos trabalhos de Yin (2001) e Soares et al. (2014).

Para as atividades de pesquisa, foi utilizado o jogo lúdico nomeado de “Jogo das Caixas”, e o mesmo foi aplicado na disciplina de ciências e matemática do 1º ano do Ensino Fundamental I.

Para a confecção do jogo, foram empregadas setenta e duas (72) caixas de fósforo, e estas foram encapadas com folhas de papel A4. Também foram utilizados seis (6) papéis cartão cortados em círculo que serviu como base para o jogo (50 cm de diâmetro), porém este papel pode ser substituído por uma caixa e/ou suporte de pizza para incentivar o uso de materiais recicláveis. Foram necessários ao todo doze (12) dados cúbicos (seis faces) gravados números de um a seis, sendo que dois (2) destes dados foram utilizados para cada aparato experimental, e para cada aparato confeccionado foi possível trabalhar com um grupo de quatro (4) alunos. Os fósforos que foram retirados de dentro das caixas também foram utilizados, porém seu número total vai depender do objetivo do jogo. Foram confeccionados seis (6) jogos, e cada jogo conteve doze (12) caixas de fósforo coladas ao redor do papel cartão, as quais foram enumeradas de um a doze.

Caso o professor deseje trabalhar com duas disciplinas em conjunto, por exemplo, português e matemática, ou ciências e matemática o uso de diferentes figuras de acordo com o objetivo do ensino também se faz necessário. O jogo pode ser aplicado de diferentes maneiras, no caso do presente trabalho, foi aplicado utilizando o mesmo jogo para o aprendizado tanto de matemática quanto de ciências.

Para o ensino da matemática o jogo foi utilizado com o objetivo de obter habilidades de soma e subtração. O procedimento do jogo lúdico foi o seguinte: seis grupos contendo quatro alunos em cada grupo, resultando então em 24 alunos participando do jogo. Um aluno por vez retirou nos dados um número, por exemplo, o número 1 no primeiro dado, e o número 2 no segundo dado, então este precisou obter a soma para identificar o número resultante da soma dos dois dados, neste caso ($1 + 2 = 3$) a resposta é o número três, então a caixa correspondente à soma dos dados foi aberta pelo aluno. Fez-se a contagem do número de fósforos dispostos dentro da caixa, por exemplo, ao abrir a caixa o aluno encontrou uma quantidade total de quatro fósforos, devido a isso, o mesmo teve que realizar a subtração ($4 - 3 = 1$) para obter um (1) como resultado, então o número que o aluno deve responder é 1. Vence o grupo de alunos que obtiver maior número de acertos.

Este mesmo jogo também foi utilizado para a disciplina de ciências, onde após ter obtido a soma dos números referente aos dados, o aluno abriu a caixa correspondente e dentro da mesma, havia a figura de um mamífero (estudada

anteriormente), então o aluno teve que responder qual era o nome do mesmo, suas características, tudo o que foi aprendido a respeito do animal retirado. Por exemplo, a figura tirada foi um leão, então o aluno deve responder o nome e também descrever suas características como: carnívoro, o macho possui uma juba, a qual pode servir de proteção em brigas ou ainda intimidar o animal adversário.

Estas figuras descritas, podem ser feitas de diversas maneiras, no caso do presente trabalho, foi feita de um copolímero conhecido como E.V.A (Etileno Acetado de Vinila), porém dependendo da criatividade do docente, nada impede que a figura seja confeccionada de papel A4, desenhada ou impressa.

Os aparatos experimentais estão demonstrados nas figuras a seguir. Onde a figura 1, demonstra os seis jogos que foram utilizados para o aprendizado da disciplina de ciências e matemática, com os vinte e quatro alunos (24).



Figura 1 - Exemplo do “Jogo das Caixas” com a utilização de seis aparatos experimentais.

Fonte: Elaborada pelos autores.

Já a figura 2, mostra o aparato experimental isolado, isto é, apenas um jogo, sendo possível observar com maiores detalhes no interior das caixas. Esses objetos irão variar de acordo com o objetivo do docente.



Figura 2 - Exemplo do “Jogo das Caixas” com o aparato experimental isolado.

Fonte: Elaborada pelos autores.

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos foram analisados em razão dos objetivos propostos, com enfoque nos resultados dos conhecimentos adquiridos pela aplicação prática do aparato experimental com alunos do 1º ano do Ensino Fundamental I.

A formação lúdica possibilita ao educador, conhecer-se como pessoa, saber quais são suas possibilidades e impossibilidades, além de desbloquear suas próprias resistências e ter uma visão clara sobre a importância do jogo e do brinquedo para a vida da criança, do jovem e do adulto (Lavorski & Venditti Jr, 2008).

O “Jogo das Caixas” foi utilizado logo no começo do ano, após uma revisão sobre os numerais, pois estes alunos já vieram com uma carga de aprendizado do nível anterior (Educação Infantil). Então, deu-se início ao exercício da soma e por meio de uma análise crítica por parte dos autores do presente trabalho, pode-se perceber que ao iniciar um conteúdo de matemática por meio do jogo lúdico, a criança não cria uma barreira contra esta matéria.

A subtração também foi iniciada com a utilização do mesmo jogo, e com isso foi possível perceber que quando tanto a soma quanto a subtração foi transmitida para o aluno de uma maneira tradicional (certo tempo depois), isto é, exercícios destas operações por meio de pequenas listas, os alunos conseguiram resolvê-las sem maiores dificuldades, além de criarem maior afeição à matéria, então, quando este aluno é moldado logo no início de sua vida acadêmica, faz com que o mesmo se desenvolva melhor para um futuro aprendizado facilitado.

O ensino da disciplina de ciências, também foi ensinada aos alunos por meio

da utilização do “Jogo de Caixas”, porém com outro enfoque, e foi perceptível que quando o aluno abria a caixa o mesmo não encontrava mais palitos como na abordagem anterior, encontrava então figuras de mamíferos, ovíparos entre outros, sendo uma surpresa para os alunos, pois mesmo trabalhando com o mesmo jogo, em cada conteúdo, o material encontrado dentro das caixas eram diferentes.

Assim como na disciplina de matemática, o mesmo aconteceu com a disciplina de ciências no quesito de fixar com maior facilidade o conteúdo exposto. Também foi possível notar uma maior facilidade na transmissão do conhecimento por parte do docente, pois quando era apresentada uma figura já trabalhada em sala e reforçada com o lúdico, os alunos lembravam e diziam tudo o que haviam estudado e com grande facilidade, e em sua maioria sem nenhum ou poucos erros. Com o lúdico foi possível perceber que o conteúdo é fixado mais rapidamente.

Sendo assim, os jogos trouxeram possibilidades de crescimento individual e coletivo, pois quando a criança brinca ou participa de jogos, a mesma libera interesses, habilidades motoras, intelectuais e raciocínio lógico espontaneamente.

De acordo com a análise de caso realizada por meio dos conhecimentos adquiridos por Yin (2001) & Soares et al. (2014), onde afirmam que quando os educadores optam por trabalhar numa perspectiva lúdica, primeiramente eles devem identificar o estágio de desenvolvimento das crianças, além dos seus interesses e necessidades, para que então, a proposta lúdica seja totalmente satisfatória. Além disso, o professor deve traçar claramente seus objetivos, para a realização de suas atividades, sem perder de vista que lúdico serve para as crianças aprenderem, crescerem e se desenvolverem mentalmente (Ferreira et al., 2019).

Ainda em relação aos autores citado anteriormente, os mesmos realizaram uma entrevista com vários professores, sobre o que eles puderam adquirir na prática quando utilizaram o lúdico como ferramenta de trabalho. Em relação a estes estudos, os educadores entrevistados puderam relatar que trabalhando com o lúdico os professores de diversos níveis de ensino puderam mostrar aos alunos que a matemática, não é um “bicho de sete cabeças”.

Esta mesma conclusão também foi percebida pelos autores do presente estudo ao trabalhar com alunos do 1º ano do Ensino Fundamental I, pois com o auxílio do jogo, é reforçado a aprendizagem do conteúdo abordado de uma forma dinâmica e participativa, levando o aluno a construir seu próprio crescimento. Por meio do lúdico o docente proporciona um ambiente descontraído, facilitando a introdução do conteúdo a ser ensinado.

Ainda em relação à entrevista realizada pelos autores citados acima, pode-se completar que apesar da atividade lúdica ser uma ótima ferramenta, o desenvolvimento destes recursos é um processo desgastante para o docente. Isso porque o tempo gasto durante a construção de conceitos e do material por exemplo, é mais demorado

em relação aos conteúdos aplicado de forma tradicional. Porém, para educadores do Ensino Fundamental I, quando percebem que os alunos progrediram rapidamente com o uso desta ferramenta, esta atividade se torna muito prazerosa, e este tempo é então compensado.

4 | CONSIDERAÇÕES FINAIS

Esse estudo discutiu a utilização da ferramenta lúdica no Ensino Fundamental I, e ao analisar o processo de ensino-aprendizagem pode-se concluir o jogo é um facilitador deste processo, sendo esta ferramenta de grande ajuda no desenvolvimento motor, de socialização, emocional, cognitivo, cultural, além de contribuir nos processos de comunicação e construção do conhecimento.

Assim, a ludicidade vai muito além da diversão e prazer, pois o desenvolvimento de habilidades básicas da criança vai fornecer a ela, requisitos necessários para a aprendizagem da leitura, escrita, raciocínio lógico, entre outras aprendizagens. Não somente neste estudo, mas em outros estudos de casos, os resultados foram alcançados com o uso do lúdico. Os professores de outros níveis de ensino também puderam constatar resultados satisfatórios quando utilizados atividades lúdicas em sala de aula.

De acordo com a discussão relacionada com os conhecimentos adquiridos na prática, com o uso da ludicidade, mais especificamente com o uso do “Jogo das Caixas” a criança aprende em menor tempo e de uma maneira diferenciada, além de entender matérias que necessitam de um maior esforço, como por exemplo, a matemática, a química, entre outras ciências correlatas. Porém, para isso, é preciso um maior empenho do educador, pois ao trabalhar com o lúdico foi possível perceber que retoma um maior tempo para elaboração da aula, porém com o passar do ano letivo, este tempo foi recompensado, pois os alunos demonstraram um aprendizado facilitado ao longo do tempo.

As crianças, tanto da Educação Infantil quanto do Ensino Fundamental I, trazem de casa o pensamento da brincadeira, por esse motivo, quando as mesmas vão para escola elas se dedicam mais no que já sabem fazer, que é brincar. Nesse sentido, o lúdico é muito importante e deve ser aproveitado na hora do aprendizado, pois como foi demonstrado neste estudo, estas atividades elevaram de maneira descontraída níveis de conhecimento e aprendizado da criança.

REFERÊNCIAS

ABAR, C. A. A. P. & ESQUINCALHA, A. da. C. **O uso de tecnologias na formação matemática de professores dos anos iniciais.** Revista de Educação, Ciências e Matemática, v. 7, n. 1, p. 16-28, 2017.

- ALMEIDA, P. N. de. **Educação Lúdica – técnicas e jogos pedagógicos**. 9ªed. São Paulo: Loyola, 1998.
- BRANDÃO, C.F. **Estrutura e funcionamento do ensino**. São Paulo: AVERCAMP, 2004.
- BRANDÃO, C. F. **Ensino médio no contexto do plano nacional de educação: o que ainda precisa ser feito**. Cad. Cedes, v. 31, nº 84, p. 195 – 208, 2011.
- BATESON, P. **Playfulness and creativity**. Current Biology, v. 25, n. 1, p. 12-16, 2015.
- DALLABONA, S. R. & MENDES, S. M. S. **O lúdico na educação infantil: Jogar, brincar, uma forma de educar**. 1ªed. Blumenau, SC: ICPG, v. 1. n. 4, 2004.
- FERNANDES, V. DE J. L. **A ludicidade nas práticas pedagógicas da educação infantil**. Revista Científica Eletrônica de Ciências Sociais Aplicadas da EDUVALE, p. 1-13, 2004.
- FERREIRA, M. P., SUZUKI, R. M., BONAFÉ, E. G., MATSUSHITA, M., BERTON, S. B. R. **Ferramentas Tecnológicas Disponíveis Gratuitamente para Uso no Ensino de Química: Uma Revisão**. Revista Virtual de Química, v. 11, nº 3, pg. 1011-1023, 2019.
- LAVORSKI, J. & VENDITTI Jr, R. **A ludicidade no desenvolvimento e aprendizado da criança na escola: reflexões sobre a Educação Física, jogo e inteligências múltiplas**. Revista Digital – Buenos Aires, n. 119, p.1-12, 2008.
- LI, J.; THENG, Y. L. & FOO, S. **Exergames for Older Adults with Subthreshold Depression: Does Higher Playfulness Lead to Better Improvement in Depression?** Games Health J., v. 5, n. 3, p. 175-83, 2016.
- LIMA, L. O. & LEAL, C. R. A. A. **EDUCAÇÃO INFANTIL: tensões presentes na esfera do trabalho docente**. Cadernos de Pesquisa, v. 23, n. 1, p. 65-80, 2016.
- LOCKWOOD, R. **Playfulness in adults: na examination of play and playfulness and their implications for coaching**. *Coaching: An International Journal of Theory*. Research and Practice, v. 10, n. 1, 2016.
- KISHIMOTO, T. M. **Educação Infantil no Brasil e no Japão: acelerar o ensino ou preservar o brincar?** Revista Brasileira de Estudos Pedagógicos, v. 90, n. 225, p. 449-467, 2009.
- KISHIMOTO, T. M. **Jogo, Brinquedo, Brincadeira e a Educação**. 4ªed. São Paulo: Cortez, 2005.
- KUHLMAN, Jr, M. **Histórias da educação infantil brasileira**. Revista Brasileira de Educação, n. 14, p. 5-18, 2000.
- RIBEIRO FILHO, O., & ZANOTELLO, M. **A ludicidade na construção do conhecimento em aulas de ciências nas séries iniciais da Educação Básica**. Experiências em Ensino de Ciências, v.13, n. 2, 2018.
- SOARES, M.C., LANES, K. G., LANES, D. V. C., LARA, S., COPETTI, J., FOLMER, V., & PUNTEL, R. L. **O ensino de ciências por meio da ludicidade: alternativas pedagógicas para uma prática interdisciplinar**. Revista Ciências & Ideias, v. 5, n. 1, p. 83-105, 2014.
- SALOMÃO, H. A. S.; MARTINI, M. & JORDÃO, A. P. M. **A importância do lúdico na educação infantil: enfocando a brincadeira e as situações de ensino não direcionado**. Psicologia.pt, p. 1-21, 2007.

TEIXEIRA, S. R. de O. **Jogos, brinquedos, brincadeiras e brinquedoteca: implicações no processo de aprendizagem e desenvolvimento.** 3ªed. Rio de Janeiro: Wak Editora, 2014.

YIN, R. **Estudo de caso: planejamentos e métodos.** 2ª ed. Porto Alegre: Bookman, 2001.

MAGNETOMETRIA DE IO, LUA DE JÚPITER

Data de aceite: 29/11/2019

Pedro Henrique Leal Hernandez

Universidade Federal do Pampa, Geologia
Caçapava do Sul – RS

Vinicius de Abreu Oliveira

Universidade Federal do Pampa, Geologia
Caçapava do Sul – RS

RESUMO: Io, o primeiro satélite galileano de Júpiter, chama a atenção pela magnitude de sua atividade vulcânica. Apresentando vulcanismos de alta temperatura ($>1.600\text{ }^{\circ}\text{C}$) e com erupções alcançando algumas centenas de metros de altura. Esta atividade vulcânica é causada por um processo conhecido como aquecimento por maré, que por sua vez é criado pela atração gravitacional e pela ressonância orbital de Io com Júpiter e dois de seus outros satélites: Europa e Ganimedes. Utilizando dados geofísicos da missão espacial Galileo, lançada em 18 de outubro de 1989, que realizou voos de sondagem do Sistema Júpiter entre 1995 e 2003, este trabalho tem como objetivo analisar a interação entre o campo magnético de Júpiter e o campo magnético induzido em Io. E desta forma, estimar um valor para este campo magnético induzido.

PALAVRAS-CHAVE: Io. Júpiter. Sistema Júpiter. Magnetometria.

MAGNETOMETRY OF IO, JUPITER'S MOON

ABSTRACT: Io, Jupiter's first Galilean satellite, draws attention by the magnitude of its volcanic activity. Featuring high-temperature volcanism ($> 1,600\text{ }^{\circ}\text{C}$) and eruptions reaching a few hundred meters high. This volcanic activity is caused by a process known as tidal heating, which is in turn created by the gravitational pull and orbital resonance of Io with Jupiter and two of its other satellites: Europa and Ganymede. Using geophysical data from Galileo space mission, launched on October 18, 1989, which conducted Jupiter System probing flights between 1995 and 2003, this paper aims to analyze the interaction between Jupiter's magnetic field and the Io-induced magnetic field. And so, estimate a value for this induced magnetic field.

KEYWORDS: Io. Jupiter. Jupiter system. Magnetometry.

1 | INTRODUÇÃO

1.1 IO

Io é o satélite galileano, isto é, observado por Galileu 1609, mais próximo de Júpiter. O satélite possui dimensões e composição bem próximas da nossa própria Lua (Tabela 1). No entanto, é o corpo mais vulcanicamente ativo

do Sistema Solar, atualmente ele possui centenas de pontos vulcânicos ativos em sua superfície (Lopes e Spencer, 2007).

Parâmetro	Io	Lua
Planeta Parental	Júpiter	Terra
Tamanho (diâmetro)	3.630 km	3.475 km
Massa	$8,94 \times 10^{22}$ kg	$7,35 \times 10^{22}$ kg
Densidade	$3,53 \text{ g/cm}^3$	$3,34 \text{ g/cm}^3$
Distância orbital	421.600 km	384.400 km
Período orbital	42 horas	28 dias
Período de rotação	42 horas	28 dias
Velocidade orbital	17,33 km/s	1,02 km/s
Momento de inércia	$0,37824 \pm 0,00022$	$0,3929 \pm 0,0009$

Tabela 1 – Comparação dos parâmetros físicos entre Lua e Io.

Fonte: adaptado de Estalick (2000)

Este vulcanismo exacerbado é causado por um fenômeno conhecido como aquecimento de maré, que por sua vez é proveniente da Ressonância de Laplace (Lopes e Spencer, 2007). Neste fenômeno, os satélites galileanos periodicamente se alinham com Júpiter, onde a cada órbita completada por Ganimedes ao redor de Júpiter, Europa completa duas e Io completa quatro. Esta ressonância periódica causa a deformação e o aquecimento interno dos satélites interiores de Júpiter (Io e Europa).

Além da interação gravitacional entre Júpiter e Io, também é notável a interação que o campo magnético de Júpiter – o maior apresentado por um planeta do Sistema Solar, com a magnitude de 400.000 nT (CONNERNEY et al., 1998) – possui com as partículas expelidas pelo vulcanismo de Io e com seu interior rochoso aquecido. O campo magnético do planeta é capaz de ionizar as partículas expelidas por Io, criando um torus de plasma situado na órbita de Io (Figura 1).

Utilizando dados de magnetometria da missão Galileo disponibilizados pela NASA, que realizou a sondagem dos quatro satélites galileanos e também da magnetosfera de Júpiter entre 1995 e 2003, foram filtrados intervalos de influência de Io no campo magnético de Júpiter, e calculado o campo magnético induzido pela lua.

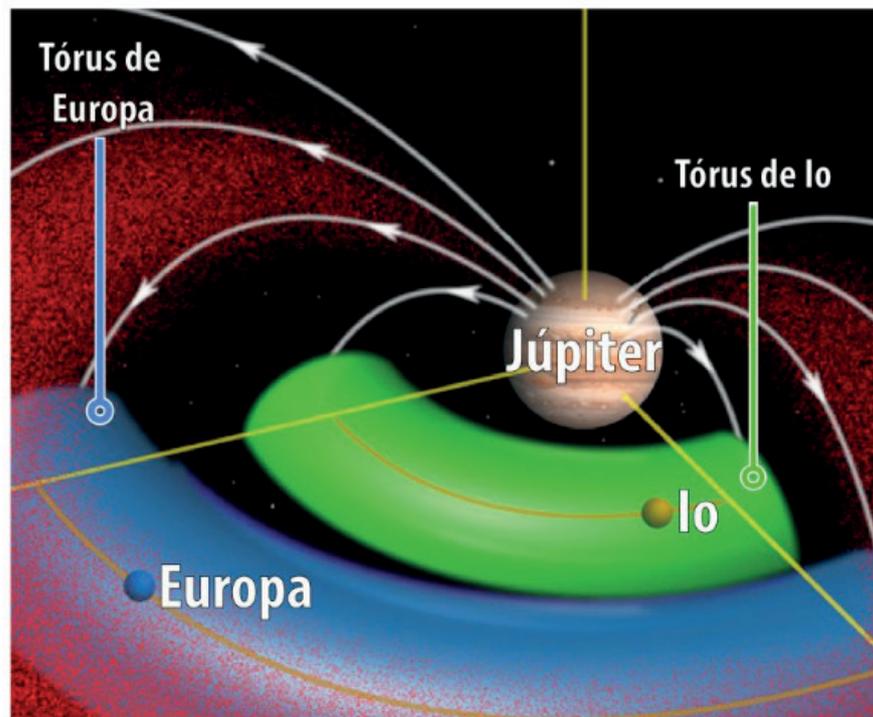


Figura 1 – O Torus de Io, com indicação das linhas de campo magnético de Júpiter e das órbitas dos satélites Io e Europa

Fonte: adaptado de Johns Hopkins (2003)

1.2 Magnetometria

O principal método geofísico utilizado neste trabalho foi a magnetometria, este utiliza leituras do campo magnético de um corpo para a investigação de rochas e estruturas em subsuperfície. Um campo magnético externo é capaz de induzir um campo magnético secundário em rochas e estruturas (REYNOLDS, 2011). Este campo magnético induzido pode se combinar ou contrapor o campo inicial. A indução também depende da temperatura: se alta o suficiente, a agitação termal destrói o alinhamento dos dipolos magnéticos, se baixa o suficiente, dificulta a movimentação dos elétrons (DENTITH; MUDGE, 2014).

A magnetometria analisa essas alterações do campo magnético de referência. Estes valores são medidos de acordo com cada região (REYNOLDS, 2011). A diferença captada é usada para interpretação dos diferentes materiais que estão em subsuperfície.

É interessante ressaltar a equação da diluição geométrica, também conhecida como a Lei do Inverso do Quadrado da Distância. Uma relação conhecida e válida para gravidade; ondas eletromagnéticas; campo magnético; e outras grandezas da natureza (KEPLER; SARAIVA, 2004). A Figura 2 exemplifica que um mesmo valor inicial se dispersa por uma área cada vez maior com o aumento da distância.

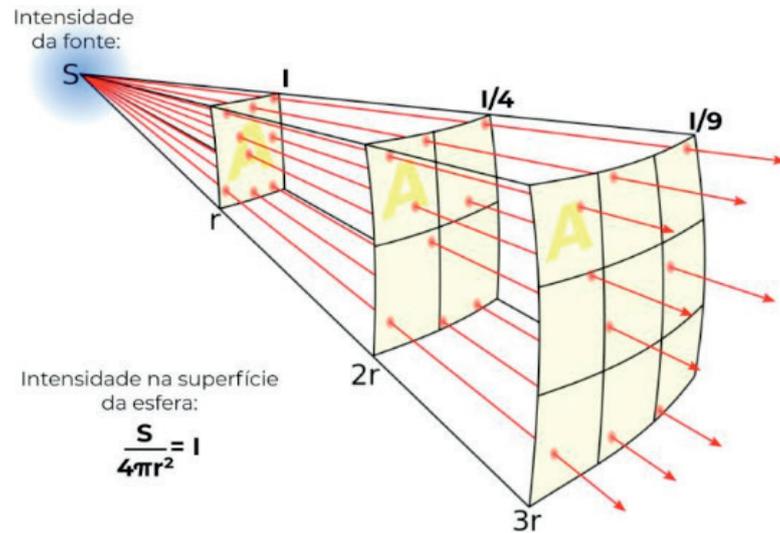


Figura 2 - Exemplo visual de diluição geométrica
 Fonte: adaptado de Wikipedia, *Inverse Square Law*, 2008

Considerando esta diluição geométrica é possível inferir uma equação geral dada por:

$$I = \frac{S}{4\pi r^2} \quad (1.1)$$

onde:

I = Intensidade do campo magnético a uma distância radial r;

S = Intensidade do campo magnético da fonte;

r = Distância radial até a fonte.

2 | MATERIAIS

2.1 A missão galileo: a sonda

a missão Galileo realizou um total de 34 órbitas ao redor de Júpiter. Porém, nem todas resultaram na captação de dados do objeto de estudo deste projeto, de fato, apenas cinco destas órbitas estavam programadas para captar dados (geofísica e imageamento) de Io. Cada órbita da Galileo foi numerada sequencialmente iniciando na órbita 0, como a primeira ao redor do Sistema Júpiter. Desta forma as órbitas 0, 24, 27, 31 e 32 são as de interesse para o presente trabalho. Por vezes, devido ao sistema de segurança da própria sonda, em algumas órbitas não é possível obter dados utilizáveis, este foi o caso em duas órbitas realizadas em Io, as órbitas 25 e 33.

Esta missão foi constituída por duas espaçonaves, uma orbitante e uma sonda atmosférica, a espaçonave orbitante tinha sua estrutura dividida em duas seções. A Figura 3 mostra o diagrama da Galileo, com suas ferramentas separadas em quatro

classes: aparelhos de engenharia (em verde), instrumentos de campos e partículas (em azul), a sonda atmosférica (em amarelo) e instrumentos de sensoriamento remoto (em vermelho).

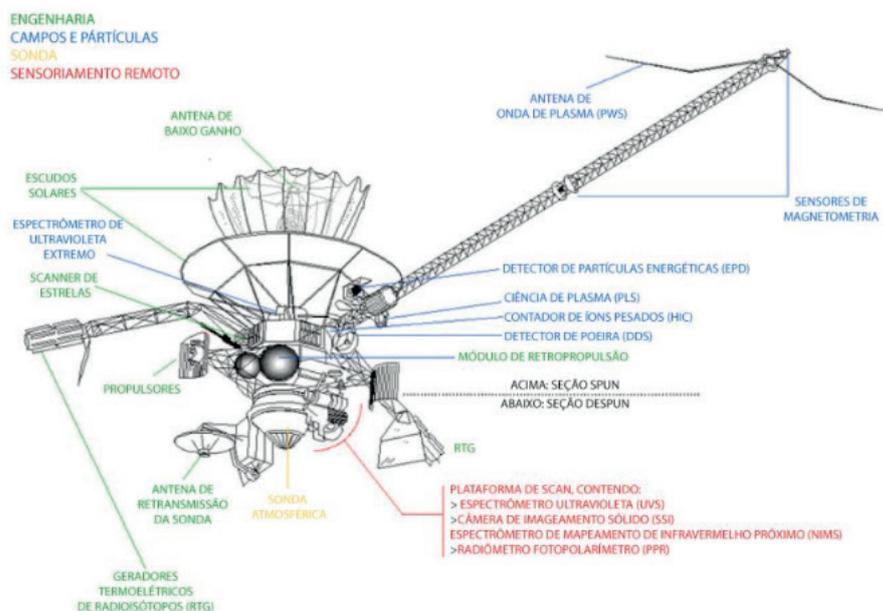


Figura 3- Diagrama da espaçonave orbitante Galileo com a sonda ainda acoplada

Fonte: traduzida de NASA (1989).

2.2 A missão galileo: dados

Os dados de magnetometria realizadas pela sonda Galileo, estão disponibilizados pela NASA em sites específicos da missão. Cada volume de dados é composto de 2 arquivos:

- Formato .tab: tabelas com os dados brutos;
- Formato .lbl: rótulo de cada coluna da tabela de dados brutos, com uma descrição sucinta de cada item.

Ambos os arquivos podem ser visualizados utilizando-se algum editor de texto simples, como o bloco de notas. A Figura 4 traz juntamente uma imagem contendo a pasta com os volumes e os dois arquivos citados acima aberto com a ferramenta citada.

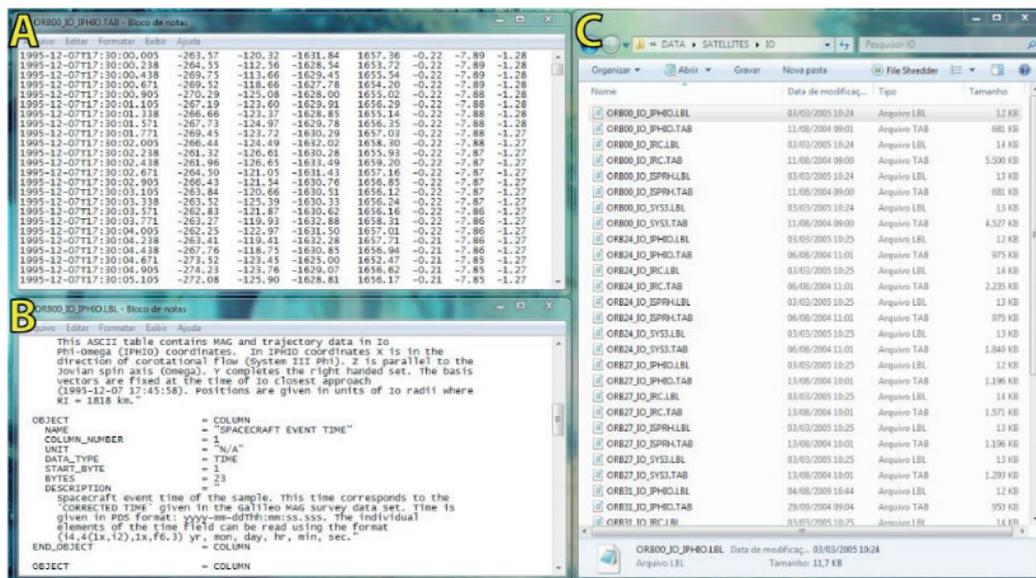


Figura 4 - Arquivo com os dados brutos (A), arquivo com os rótulos (B) ambos para magnetometria da órbita 0, e pasta contendo os volumes (C).

Fonte: confeccionado pelo autor utilizando dados disponíveis em Kivelson et al. (1997).

Foram obtidos um total de 20 volumes de dados, sendo estes referentes às cinco órbitas que foram realizadas em Io durante os oito anos de sondagem do Sistema Júpiter. Cada órbita conta com quatro leituras de magnetometria em formas de coordenadas diferentes (a forma de coordenada não altera o valor da leitura para um mesmo momento):

- IPHIO: Leitura em coordenadas Phi-Omega;
- IRC: Leitura em coordenadas da espaçonave despun;
- ISPRH: Leitura em coordenadas de mão direita centradas em Io;
- SYS3: Leitura realizada em Sistema de coordenadas 3 para Io;

Partindo das cinco órbitas, e dos quatro tipos de coordenadas, para este trabalho será utilizada a Órbita 0, isso devido a leitura ter sido realizada de forma linear e sem mudanças bruscas no percurso. Já para os tipos de coordenada, a SYS3 será utilizada, por apresentar a maior quantidade de leituras (49.840 leituras).

3 | MÉTODOS

3.1 Análise inicial dos dados

O primeiro passo para uma análise dos dados disponíveis é converter os arquivos .tab em planilhas eletrônicas. A Figura 5 é uma amostra dos dados disponíveis na SYS3 para a órbita 0.

SPACECRAFT EVENT TIME	BR (nT)	BTHETA (nT)	BPHI (nT)	CAMPO MAGNÉTICO OBSERVADO (nT)	ALCANCE (R _J)	LATITUDE (deg)	LONGITUDE LESTE (deg)	LONGITUDE OESTE (deg)
1995-12-07T15:21:01.776	299,01	779,02	-29,05	834,94	7,72	-1,8	155,54	204,46
1995-12-07T15:21:02.009	300,51	778,88	-26,69	835,27	7,72	-1,8	155,54	204,46
1995-12-07T15:21:02.243	298,7	778,24	-26,09	834	7,72	-1,8	155,53	204,47
1995-12-07T15:21:02.443	300,75	778,91	-26,8	835,38	7,72	-1,8	155,53	204,47
1995-12-07T15:21:02.676	301,91	778,62	-26,19	835,51	7,72	-1,8	155,53	204,47
1995-12-07T15:21:02.909	298,66	779,85	-26,87	835,52	7,72	-1,8	155,53	204,47
1995-12-07T15:21:03.109	300,61	784,28	-27,26	840,36	7,72	-1,8	155,53	204,47
1995-12-07T15:21:03.343	301,57	779,91	-27,55	836,64	7,72	-1,8	155,52	204,48
1995-12-07T15:21:03.576	299,42	779,86	-26,31	835,78	7,72	-1,8	155,52	204,48
1995-12-07T15:21:03.776	300,1	779,19	-25,4	835,37	7,72	-1,8	155,52	204,48

Figura 5 - Exemplo de dados disponíveis para a SYS3 da órbita 0

Fonte: confeccionado pelo autor utilizando dados disponíveis em Kivelson et al. (1997).

Para analisar o comportamento do campo magnético, de acordo com a distância até Júpiter, foi confeccionado um gráfico de dispersão de Magnitude do campo magnético contra Alcance, mostrado na Figura 6. Sabendo-se que lo orbita Júpiter a 421.800 km de distância em média, e que o raio de Júpiter é de 71.492 km no equador, então lo está a uma distância de aproximadamente 5,9 raios de Júpiter do centro do planeta. Através da Figura 6 fica evidente, justamente nesta posição, a existência de uma grande perturbação no campo magnético de Júpiter.

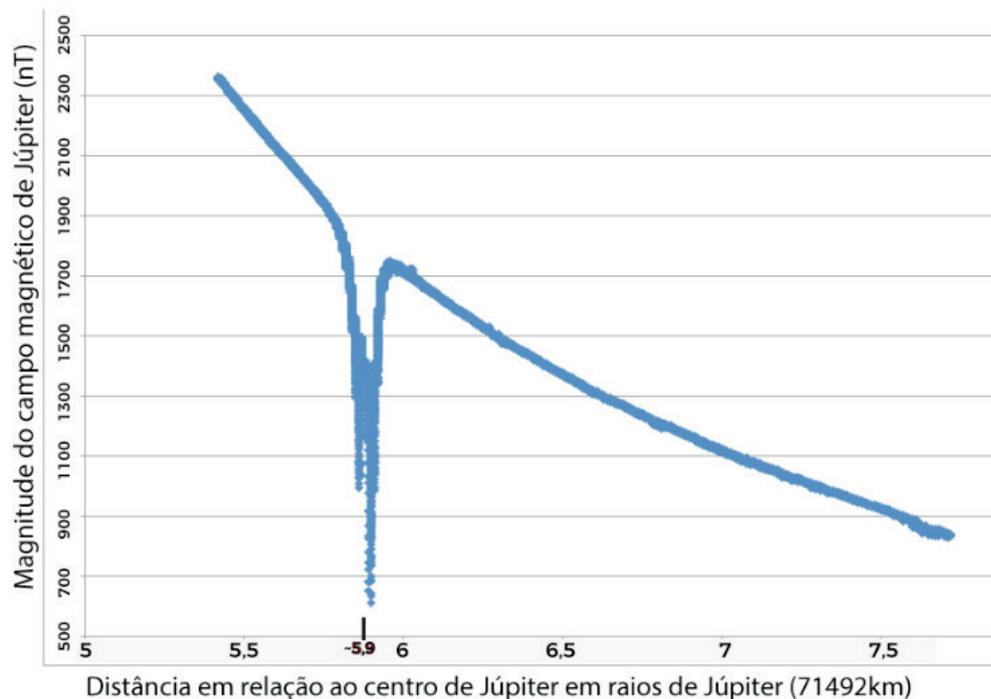


Figura 6 - Comportamento do Campo Magnético de Júpiter de acordo com a distância ao centro do planeta

Fonte: confeccionado pelo autor utilizando dados disponíveis em Kivelson et al. (1997).

Para obter um maior nível de detalhe, um novo gráfico de dispersão foi criado com os dados de coordenada IPHIO (Figura 7), pois estes dados apresentam as

coordenadas em relação ao centro de Io em raios do próprio satélite ($R_i = 1.815 \text{ km}$).

Desta forma, foi observado que para as distâncias bem próximas a Io ($0,3 R_i$, ou aproximadamente 600 m) a variação do campo magnético é pequena. De fato, a maior perturbação do campo magnético de Júpiter começa em distâncias maiores que $0,3 R_i$ ($> 600 \text{ m}$) e condizem com a altura do material expelido pelo vulcanismo, esta grande oscilação pode, então, ser causada pelo torus de plasma de Io que fica situado aproximadamente nesta altura.

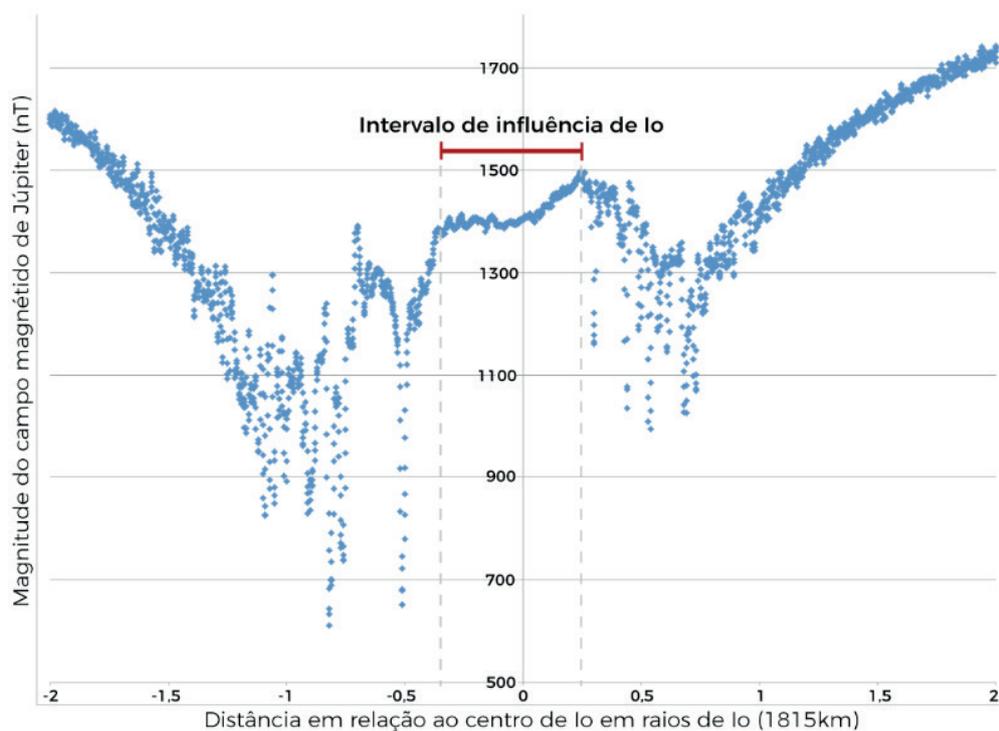


Figura 7 - Comportamento do Campo Magnético de Júpiter nas proximidades de Io.

Fonte: confeccionado pelo autor utilizando dados disponíveis em Kivelson et al. (1997).

3.1 Filtragem dos dados

Como observado na Figura 6, o torus de plasma ao redor de Io afeta muito mais o campo magnético de Júpiter do que o satélite em si. Deste modo, foram filtrados os dados para que apenas o campo dentro da influência de Io fosse utilizado. Para isto foram utilizados os dados da leitura IPHIO que mostra o comportamento do campo magnético de Júpiter, porém com os dados centrados em Io. Então, apenas os alcances entre $-0,35R_i$ e $+0,25R_i$ foram utilizados.

Estes valores filtrados equivalem a 343 leituras, em um período de 2 minutos. Além destes valores, também foram filtrados os alcances sob a influência do torus de plasma de Io, para melhor averiguar o comportamento do campo magnético de Júpiter sem essas perturbações. O intervalo de valores filtrado foi de $5,8$ até $5,95 R_i$, visualmente separados no gráfico de dispersão da SYS3 da órbita 0.

Desta forma foi possível plotar um novo gráfico de dispersão para análise do comportamento do campo magnético de Júpiter (Figura 8). De onde, com o auxílio

da ferramenta de linha de tendência da planilha eletrônica, notou-se que o campo magnético de Júpiter não obedece exatamente a Lei do Quadrado do Inverso da Distância. Com a sua potência de curva de tendência sendo -2,854 como evidenciado pelo gráfico, e não -2 o que indicaria diluição geométrica. Isso se deve a presença de interações magnéticas com partículas ionizadas (Io) e corpos (Ganimedes) com campo intrínseco dentro da magnetosfera de Júpiter (GURNETT et al., 1996; MAUK et al., 2002).

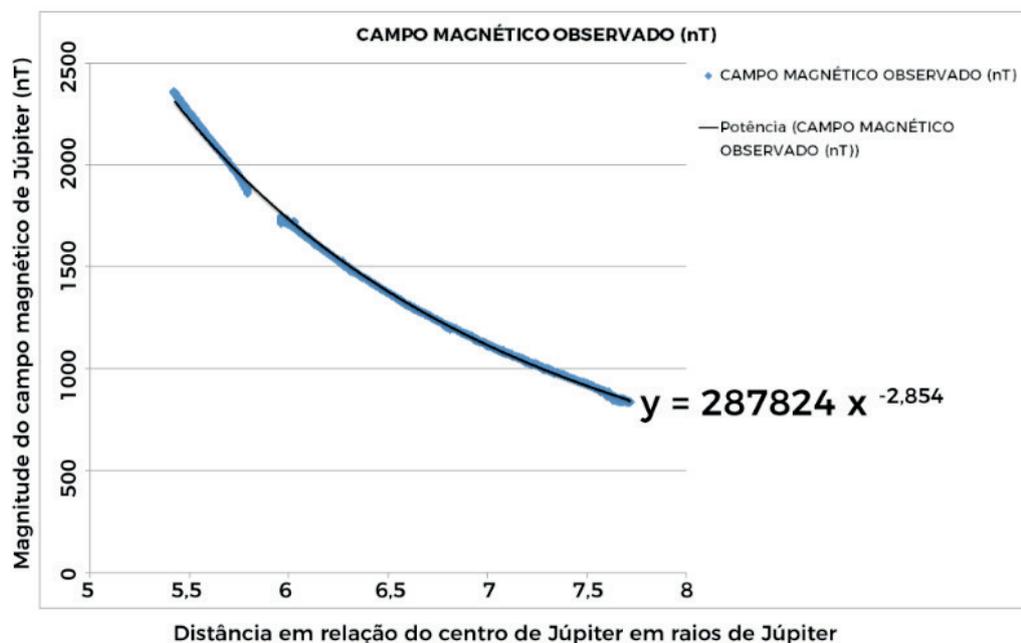


Figura 8 - Comportamento do campo magnético de Júpiter sem a presença de Io, a linha escura representa o modelo criado

Fonte: confeccionado pelo autor utilizando dados disponíveis em Kivelson et al. (1997).

4 | CÁLCULO DO CAMPO MAGNÉTICO INDUZIDO

Como evidenciado na Figura 8, o ajuste da curva não respeita a diluição geométrica. Sendo assim, não é um bom modelo utilizar a Equação 1.1 com os valores de distância radial disponíveis no banco de dados da órbita 0 com a SYS3, e como valor para o campo de Júpiter igual a 4 G (400.000 nT), valor referente ao campo magnético sobre o equador de Júpiter (CONNERNEY et al., 1998).

4.1 Cálculo do campo magnético induzido: diluição geométrica

Pelo método da diluição geométrica, foram obtidos valores do campo magnético que deveria ser observado a certa distância da fonte. A média dos valores para as distâncias disponíveis em R_j resultou em 921,40 nT. Cada valor individual foi subtraído do valor real observado, sobrando assim então o campo magnético induzido pelas rochas de Io. Para este obteve-se um valor médio de 493,21 nT.

A Figura 10 traz uma amostra da tabela com as etapas de cálculo (os autores

podem disponibilizar as planilhas para aqueles que se interessarem).

SPACECRAFT EVENT TIME	CAMPO MAG. OBSERVADO (nT)	ALCANCE (R _i)	DILUIÇÃO GEOMÉTRICA (nT)	CAMPO INDUZIDO (nT)
1995-12-07T17:45:48.004	1384,78	5,89	917,5284465	467,2515535
1995-12-07T17:45:48.237	1380,58	5,89	917,5284465	463,0515535
1995-12-07T17:45:48.437	1382,85	5,89	917,5284465	465,3215535
1995-12-07T17:45:48.671	1381,49	5,89	917,5284465	463,9615535
1995-12-07T17:45:48.904	1378,13	5,89	917,5284465	460,6015535
1995-12-07T17:45:49.104	1378,17	5,89	917,5284465	460,6415535
1995-12-07T17:45:49.337	1374,28	5,89	917,5284465	456,7515535
1995-12-07T17:45:49.571	1375,43	5,89	917,5284465	457,9015535
1995-12-07T17:45:49.771	1373,38	5,89	917,5284465	455,8515535
1995-12-07T17:45:50.004	1374,91	5,89	917,5284465	457,3815535
1995-12-07T17:45:50.237	1373,37	5,89	917,5284465	455,8415535

Figura 10 - Amostra da tabela de cálculo do campo magnético induzido pelo método da diluição geométrica

Fonte: confeccionado pelo autor utilizando dados disponíveis em Kivelson et al. (1997).

4.2 Cálculo do campo magnético induzido: regressão não linear

No presente caso, notamos que o melhor modelo seria calcular uma regressão não linear dos dados para uma potência maior do que dois. Desta forma, gera-se uma equação para o campo magnético de acordo com o comportamento dos dados disponíveis, ajustando o modelo aos dados observados.

A regressão não linear primeiramente foi realizada com auxílio da extensão XLSTAT para o software de planilha eletrônica, porém, como os resultados não foram muito discrepantes do cálculo manual ($R^2= 0,95$ para o cálculo com o XLSTAT e $R^2= 0,98$ para o cálculo manual). Sendo assim, se preferiu manter o cálculo manual por ser executado mais rapidamente e por gerar valores únicos para cada leitura ao invés de um valor médio como o XLSTAT.

Para o cálculo manual da regressão, foram utilizados os valores do campo magnético observado, alcance em R_i respectivo e a potência desejada. Para as potências, foram utilizados dois valores, -2 por ser usual do inverso do quadrado da distância e -3 por ser compatível com a diluição geométrica de dipolos magnéticos. Com isto, foram calculados os coeficientes da equação do campo magnético induzido utilizando a equação:

$$y = bx^a$$

onde:

y = campo magnético dependente de x;

x = distância;

b = coeficientes;

a = potência de decaimento;

Foram obtidos a partir desta equação, isolando-se **b**, os coeficientes para as potências -2 e -3. Assim, ao se fazer a razão entre esta nova equação com potência conhecida, e a equação gerada automaticamente pela planilha eletrônica com a

linha de tendência, tem-se uma equação que deduz o campo magnético induzido em um dado ponto (Figura 9).

POTÊNCIA		COEFICIENTE		EQUAÇÃO	
a=	-2,854	b=	287824	y =	287824 x ^{-2,854}
a=	-2	b=	48865,772	y =	48865,772 x ⁻²
EQUAÇÃO RESULTANTE					
a=	-0,854	b=	5,8900942	y =	5,89009 x ^{-0,854}

POTÊNCIA		COEFICIENTE		EQUAÇÃO	
a=	-2,854	b=	287824	y =	287824 x ^{-2,854}
a=	-3	b=	287188,57	y =	287189 x ⁻³
EQUAÇÃO RESULTANTE					
a=	0,146	b=	1,0022126	y =	1,00221 x ^{0,146}

Figura 9 – Resultados do cálculo manual das equações do campo magnético induzido

Fonte: confeccionado pelo autor utilizando dados disponíveis em Kivelson et al. (1997).

Assim, o método da regressão não linear forneceu duas equações, nominalmente dois modelos, que descrevem o campo magnético induzido por Io a uma dada distância R_j . A média dos valores encontrados para o campo magnético induzido para a potência -2 foi de 1,29793 nT, enquanto que para a potência -3 foi de 1,29795 nT. A Figura 11 apresenta uma amostra da tabela com as etapas de cálculo.

SPACECRAFT EVENT TIME	CAMPO MAGNÉTICO OBSERVADO (nT)	ALCANCE (R_j)	COEFICIENTE [-3]	COEFICIENTE [-2]	CAMPO INDUZIDO [-2] (nT)	CAMPO INDUZIDO -3
1995-12-07T17:45:48.004	1384,78	5,89	282961,0555	48040,92624	1,295518974	1,298364665
1995-12-07T17:45:48.237	1380,58	5,89	282102,8424	47895,21942	1,295518974	1,298364665
1995-12-07T17:45:48.437	1382,85	5,89	282566,6862	47973,97049	1,295518974	1,298364665
1995-12-07T17:45:48.671	1381,49	5,89	282288,7886	47926,78923	1,295518974	1,298364665
1995-12-07T17:45:48.904	1378,13	5,89	281602,218	47810,22377	1,295518974	1,298364665
1995-12-07T17:45:49.104	1378,17	5,89	281610,3915	47811,61146	1,295518974	1,298364665
1995-12-07T17:45:49.337	1374,28	5,89	280815,5226	47676,65919	1,295518974	1,298364665
1995-12-07T17:45:49.571	1375,43	5,89	281050,5096	47716,5551	1,295518974	1,298364665
1995-12-07T17:45:49.771	1373,38	5,89	280631,6198	47645,4363	1,295518974	1,298364665
1995-12-07T17:45:50.004	1374,91	5,89	280944,2546	47698,51521	1,295518974	1,298364665
1995-12-07T17:45:50.237	1373,37	5,89	280629,5764	47645,08938	1,295518974	1,298364665
1995-12-07T17:45:50.437	1374,49	5,88	279430,3423	47522,16706	1,297400328	1,298042595
1995-12-07T17:45:50.671	1376,17	5,88	279771,882	47580,25205	1,297400328	1,298042595

Figura 11 - Amostra da tabela de cálculo do campo magnético induzido pelo método da regressão não linear.

Fonte: confeccionado pelo autor utilizando dados disponíveis em Kivelson et al. (1997).

5 | DISCUSSÃO E CONCLUSÃO

O torus de plasma de Io apresenta uma influência limitada espacialmente, causando uma oscilação no decaimento do campo magnético de Júpiter apenas em sua extensão. Desta forma leituras bem próximas a superfície de Io, assim como aquelas fora do limite espacial do torus, apresentam valores bem mais próximos dos

reais esperados.

Como visto, o uso apenas da diluição geométrica para o cálculo do campo induzido por Io não se mostra o suficiente, necessitando de um expoente de decaimento maior que -2. Fisicamente este expoente maior sugere que o decaimento do campo magnético de Júpiter é mais lento nesta região.

Tal comportamento para o decaimento do campo magnético de Júpiter pode estar associado com a interação magnética que existe entre o planeta e suas luas, que preenchem a vizinhança de Júpiter com partículas carregadas. Não é descartado, que estes satélites possuam algum tipo de campo magnético induzido, o que faria com que o decaimento do campo magnético de Júpiter seja muito mais complexo.

REFERÊNCIAS

CONNERNEY, J. E. et al. **New models of Jupiter's magnetic field constrained by the Io flux tube footprint.** Journal of Geophysical Research: Space Physics, Wiley Online Library, v. 103, n. A6, p. 11929–11939, 1998.

DENTITH, M.; MUDGE, S. T. **Geophysics for the mineral exploration geoscientist.** [S.l.]: Cambridge University Press, 2014.

GURNETT, D. et al. **Evidence for a magnetosphere at Ganymede from plasma-wave observations by the Galileo spacecraft.** Nature, Nature Publishing Group, v. 384, n. 6609, p. 535, 1996.

KEPLER, S.; SARAIVA, M. **Astronomia e astrofísica.** Porto Alegre: Editora Livraria da Física, 2004.

KIVELSON, M. et al. **GALILEO ORBITER AT JUPITER CALIBRATED MAG HIGH RES V1.0.** 1997.

LOPES, R. M.; SPENCER, J. R. **Io after Galileo: a new view of Jupiter's volcanic moon.** [S.l.]: Springer Science and Business Media, 2007.

MAUK, B. et al. **Transient aurora on Jupiter from injections of magnetospheric electrons.** Nature, Nature Publishing Group, v. 415, n. 6875, p. 1003, 2002.

NASA. **Photo Journal.** 1997. Disponível na internet: <<https://photojournal.jpl.nasa.gov/catalog/?IDNumber=PIA00583>>.

NASA. **Photo Journal.** 2003 NASA/JPL/Johns Hopkins University Applied Physics Laboratory: Disponível na internet: <<https://photojournal.jpl.nasa.gov/catalog/PIA04433>>

REYNOLDS, J. M. **An introduction to applied and environmental geophysics.** [S.l.]: John Wiley and Sons, 2011.

Wikipedia, **Inverse square law**, 2008. Disponível na internet: <https://en.wikipedia.org/wiki/File:Inverse_square_law.svg>

O OLHAR QUÍMICO SOBRE A AUTOMEDICAÇÃO: A INTERDISCIPLINARIDADE DENTRO DE SALA DE AULA

Data de aceite: 29/11/2019

Juracir Francisco de Brito

Universidade Federal do Piauí, Departamento de Química, Teresina- PI

Angélica de Brito Sousa

Universidade Federal do Piauí, Departamento de Química, Teresina-PI

Darlisson Slag Neri Silva

Universidade Federal do Piauí, Departamento de Química, Teresina-PI

Samuel de Macêdo Rocha

Universidade Federal do Piauí, Departamento de Química, Teresina-PI

Tiago Linus Silva Coelho

Universidade Federal do Piauí, Departamento de Química, Teresina-PI

Hudson de Carvalho Silva

Universidade Federal do Piauí, Departamento de Química, Teresina-PI

RESUMO: O Ensino de Química tem estado muito relacionado a processos de memorização de conteúdo, sendo necessário a busca de ferramentas que promovam uma contextualização do ensino e a interdisciplinaridade, para que seja possível o educando desenvolver uma aprendizagem significativa. Desse modo a utilização da interdisciplinaridade pode ser uma forma de mostrar a química como uma ciência com inter-

relações com outras áreas. O tema utilizado para o estudo interdisciplinar, consistiu na automedicação, todo o estudo foi realizado com base em um artigo que tratava da educação química e a automedicação em sala de aula, sendo que por meio dos resultados obtidos foi possível constatar a compreensão da temática trabalhada, aprendizagem significativa e além disso, a formação social por meio desse tema de estudo, visto que mostrou também a conscientização do educando para os perigos da automedicação.

PALAVRAS-CHAVE: Ensino de Química, Automedicação, Interdisciplinaridade, Contextualização.

THE CHEMICAL LOOK AT SELF-MEDICATION: AN INTERDISCIPLINARITY WITHIN THE CLASSROOM

ABSTRACT: Chemistry Teaching has been closely related to content memorization processes, and it is necessary to search for tools that promote a contextualization of teaching and interdisciplinarity, so that the student can develop meaningful learning. Thus this, the use of interdisciplinarity can be a way of showing chemistry as a science with interrelationships with other areas. The theme used for the interdisciplinary study consisted of self-medication, the whole study was based on

an article dealing with chemical education and self-medication in the classroom, and through the results obtained it was possible to verify the understanding of the theme worked meaningful learning and, in addition, social formation through this theme of study, as it also showed the student's awareness of the dangers of self-medication.

KEYWORDS: Chemistry Teaching, Self-medication, Interdisciplinarity, Contextualization.

1 | INTRODUÇÃO

A Química é um ramo das Ciências da Natureza que está diretamente associada ao cotidiano de toda humanidade. Esta, quando contextualizada de forma adequada, pode contribuir para o desenvolvimento científico, tecnológico, político, social e econômico. Nesse contexto, o ensino de Química se mostra de suma importância, visto que é necessário o conhecimento do desenvolvimento desta ciência para uma melhor compreensão do mundo que nos rodeia.

Todavia, o ensino-aprendizado de Química é ainda hoje um desafio para muitos professores e alunos, pois ao longo dos anos o que se percebe é que há uma insatisfação muito grande por parte dos professores, que não conseguem atingir determinados objetivos educacionais propostos e uma desmotivação por parte dos alunos, que a consideram uma disciplina difícil e que exige muita memorização. Segundo Lauthartte e Francisco Junior (2011), o ensino de química, historicamente, vem se resumindo a aspectos macroscópicos, cálculos matemáticos, memorização de fórmulas e nomenclatura de compostos, desvalorizando os aspectos conceituais e microscópicos envolvidos nos fenômenos. Dessa forma, a química abordada no ensino médio, em geral, é distante da realidade dos estudantes, tornando-se pouco significativa (LAUTHARTTE; FRANCISCO JUNIOR, 2011).

Neste sentido, a aprendizagem em química exige a contextualização buscando investigação, problematização, formulação e resolução de problemas. Dentro desse contexto, a automedicação pode ser utilizada como fonte geradora para o processo de ensino-aprendizagem em química. O ato de ingerir medicamento sem a orientação de um especialista pode resultar em efeitos adversos agravando ou mascarando doenças. A disciplina de química é uma forma de elucidar os problemas acerca da automedicação, com a apresentação de conceitos, moléculas e reações dos principais medicamentos utilizados.

Dessa maneira, em virtude da problemática da atividade de automedicação e em busca de uma proposta que permita não só o aprendizado em química, mas o desenvolvimento de uma formação de interface com vários saberes mais significativa, o presente trabalho tem por objetivo contextualizar e utilizar a interdisciplinaridade em química através da temática da automedicação, levando de certo modo a

conscientizando dos alunos sobre o risco da ingestão de medicamentos sem as devidas orientações médicas.

2 | REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 O ensino de química e a contextualização

A Ciência participa do desenvolvimento científico-tecnológico com importantes contribuições, cujas decorrências têm alcance econômico, social e político. O Ensino de Química envolve diretamente a inter-relação entre os aspectos cotidianos vividos pelo aluno e o ensino em sala de aula, fazendo com que essa ciência se destaque na preparação do educando para intervenção na sociedade, pois como afirma Santos e Schnetzler (1997):

“O ensino para a cidadania não se restringe ao fornecimento de informações essenciais ao cidadão, tarefa necessária, mas não suficiente. Aliada a informação química, o ensino aqui defendido precisa propiciar condições para o desenvolvimento de habilidades, o que não se dá por meio simplesmente do conhecimento, mas de estratégias de ensino muito bem estruturadas e organizadas. Assim o ensino para o cidadão precisa levar em conta os conhecimentos prévios dos alunos. O que pode ser feito por meio da contextualização dos temas sociais, na qual se solicita a opinião dos alunos a respeito do problema que o tema apresenta, antes de o mesmo ser discutido do ponto de vista da química” (SANTOS; SCHNETZLER 1997, p.13).

Dessa forma o Ensino de Química com abordagens dentro do cotidiano do aluno para que este possa atuar na sociedade, faz com que o educando passe a ver determinadas situações com um olhar diferente, em que ele consegue explicar diversos fenômenos com os conhecimentos científicos adquiridos em sala de aula. Pois como afirma Lutfi (1997) o cotidiano é “um campo muito rico para a atuação dos professores, pois muitas atividades presentes envolvem processos físicos, químicos e bioquímicos que passam despercebidos”.

Um dos problemas associados ao ensino de química está relacionado à falta de motivação e de interesse dos alunos pela disciplina. Isso acontece, pois, o ensino dessa ciência se resume, no ponto de vista estudantil, na memorização de fórmulas matemáticas e conceitos além de repetição/reprodução de exercícios em sala de aula, levando o educando a uma aprendizagem automatizada da Química (CALLEGARIO et al., 2015; LIMA et al., 2000).

O Ensino de Química não pode ser visto apenas como a memorização de fórmulas. Na verdade, a disciplina deve ser uma ferramenta de transformação na vida do educando, levando a formação de alunos críticos e atuantes no meio social. Uma forma de melhorar o processo de ensino-aprendizagem em Química é por meio da utilização da contextualização. A contextualização do ensino de química

tem como objetivo a extração de situações da realidade social dos alunos e aplicar o conhecimento científico sobre elas. O Guia de Livros didáticos do PNLD (2015) considera a contextualização como uma tarefa complexa, pois o Brasil é um país composto por comunidades de diferentes realidades culturais e sociais.

A carência de contextualização do ensino de química é um dos grandes obstáculos encontrados para assimilação do conhecimento pelos alunos. “Contextualizar é construir significados e significados não são neutros, incorporam valores porque explicitam o cotidiano, constroem compreensão de problemas do entorno social e cultural, ou facilitam viver o processo da descoberta”. (WARTHA; ALÁRIO, 2005). Assim, a contextualização consiste na organização do conhecimento por meio da inserção de temas que possibilitem a aproximação do tema estudado com aspectos cotidianos dos alunos, contribuindo de forma fundamental na aprendizagem, visto que estimula a curiosidade e desperta o interesse sobre o conteúdo abordado, despertando o lado pesquisador do aluno (SOUZA; ANDRADE, 2013).

2.2 A interdisciplinaridade no ensino de química

A interdisciplinaridade é uma possibilidade de potencializar o tratamento dos conteúdos escolares, considerando contextos relevantes para a vida dos estudantes e o estabelecimento de relações de pertinência e colaboração entre diferentes campos de conhecimento científico. Ela não é meramente um fim, mas um dos meios para atingir os objetivos educacionais de escola, sendo que o seu sucesso vai depender da concepção que o professor tem de interdisciplinaridade e da colaboração dos professores das demais disciplinas (BRASIL, 2000). A química além de ser uma disciplina ela é primeiramente uma ciência central, pois desempenha um papel intrínseco no entendimento das outras ciências e do mundo ao redor. Como citados nos PCNEM (2002):

“Em uma aula de química ao tratar da ocorrência natural e da distribuição geográfica de determinados minérios de importância econômica, assim como dos métodos de extração e purificação, poderá estar lidando com aspectos políticos, econômicos e ambientais aparentemente pertinentes a disciplinas da área de Ciências Humanas, ao mesmo tempo que estará desenvolvendo o domínio de nomenclaturas e linguagens que poderiam ser atribuídas à área de Linguagens e Códigos, transcendendo assim a intenção formativa tradicionalmente associada ao ensino da Química” (BRASIL, 2002).

A interdisciplinaridade se destaca dentro das diretrizes curriculares do ensino médio, onde se preocupa em apontar para um planejamento e desenvolvimento do currículo de forma orgânica, superando a organização por disciplinas estanques e revigorando a integração e articulação dos conhecimentos, num processo permanente de interdisciplinaridade e transdisciplinaridade (BRASIL, 2000).

De acordo com o artigo 36 da LDB (Lei das Diretrizes e Bases da Educação) o currículo do ensino médio “destacará a educação tecnológica básica, a compreensão do significado da ciência, das letras e das artes; o processo histórico de transformação da sociedade e da cultura; a língua portuguesa como instrumento de comunicação, acesso ao conhecimento e exercício da cidadania”. Essa organicidade de conhecimento fica ainda mais evidente quando são estabelecidas as competências que um aluno ao final do ensino médio deve demonstrar como “domínio dos princípios científicos e tecnológicos que presidem a produção moderna; conhecimento das formas contemporâneas de linguagem e domínio dos diversos conhecimentos”.

2.3 Automedicação

A automedicação é uma prática comum em diversos países desenvolvidos e em desenvolvimento, e consiste na utilização de medicamentos para tratar problemas de saúde ou distúrbios autodiagnosticados sem a devida consulta profissional. A automedicação irracional tem múltiplos efeitos adversos e os riscos relacionados à prática estão bem documentados. As principais manifestações do uso discriminatório de medicamentos são overdose, interações medicamentosas e resistência bacteriana (CABUT et al., 2017).

Alguns autores também consideram a reutilização de antigas prescrições, alterações na forma de uso, bem como a adoção de outras estratégias terapêuticas como plantas medicinais e remédios caseiros uma prática de automedicação (DE ARAÚJO et al., 2015). Estudos revelam que essa atividade é facilitada pelo baixo conhecimento sobre os medicamentos, custo de consultas médicas, qualidade do trabalho das várias instâncias que controlam este mercado, grau de acesso e baixa renda. Isso evidencia que em muitos países pobres a automedicação é considerada uma necessidade, se apresentando como uma alternativa aos sistemas de saúde (SILVA; PINHEIRO, 2013).

Embora seja inadequada e tenha efeitos indesejáveis, a prática de automedicação não é menos problemática em países com controles bem estabelecidos e em que a população é instruída. Curiosamente, o hábito é observado em estudantes da área de saúde e está se tornando tendência entre os jovens. Esse fenômeno pode ser atribuído a fatores como estilo de vida, acesso imediato a medicamentos, conscientização sobre doenças e exposição a anúncios (FILIPE; ALLEN; PEYRIN-BIROULET, 2016; ARRAIS et al., 1997).

Nesse contexto, a situação da automedicação, dado os riscos inerentes a sua prática, se apresenta como um fenômeno complexo e deve ser tratada com mais informações sobre o uso racional de medicamentos, estimulando a busca por profissionais de saúde para a resolução dos problemas. Essas ações promovem o

uso racional de fármacos e a redução de problemas mais sérios à saúde da população (ARRAIS et al., 2016).

2.4 Educação química e a automedicação

A problemática da automedicação é percebida no âmbito escolar na forma de uso de receitas caseiras, medicamentos que são divulgados na imprensa ou através de indicação de terceiros. A WHO (World Health Organization) reconhece a forma de automedicação responsável quando há o conhecimento por parte do paciente do tipo de medicamento, da sua formulação e dos seus possíveis efeitos colaterais.

O não conhecimento da formulação química e das reações dos medicamentos no organismo torna a automedicação um risco à saúde. No Brasil, o ensino de química é, em sua maioria, desvinculado da realidade dos alunos. Tal desvinculação pode ser atribuída à fragmentação das disciplinas que fazem parte do currículo do Ensino Médio nas escolas brasileiras. A introdução dessa temática no PCNs para o ensino de química pode ser uma forma de contornar essa problemática, onde Santos e Schnetzler (2010) apresentam sugestões de procedimentos para o desenvolvimento do ensino de química nas escolas, com a realização de experimentos que possam tornar a disciplina de química menos abstrata e mais palpável ao aluno, com o desenvolvimento de estratégias que fomentem a participação ou a capacidade de tomada de decisão.

A alfabetização científica é uma maneira de formar estudantes com senso crítico para a tomada de decisões e em especial para o problema da automedicação. A disciplina de química é a mais indicada para o combate a esse hábito. Por meio do conhecimento químico, é possível chamar a atenção dos alunos para questões como a formulação química, a interação entre os medicamentos com o álcool, além dos riscos da ingestão de medicamentos vencidos que podem resultar em intoxicações.

3 | METODOLOGIA

Essa pesquisa de caráter qualitativo foi realizada em uma escola de Ensino Médio (EM) da cidade de Teresina, Piauí. Participaram dessa pesquisa 30 alunos de uma turma de 1º Ano de EM, sendo que para o desenvolvimento desse trabalho primeiramente foi ministrado em sala uma aula expositiva dialogada do conteúdo referente a funções orgânicas e ligações químicas.

Na aula seguinte, foi entregue aos alunos o artigo “A Educação Química e o Problema da Automedicação: relato de sala de aula”, base para o desenvolvimento dessa pesquisa. Juntamente com o artigo foi entregue aos alunos um questionário referente a análise que eles deveriam realizar do artigo, sendo que para responder às questões os alunos receberam as devidas orientações em sala de aula. As perguntas

no questionário eram as seguintes:

1. Identifique o assunto por meio do título do artigo. O título sintetiza a problemática tratada no artigo?
2. Cite os autores e respectivamente a instituição a que eles pertencem. Verifique o ano da publicação do artigo em questão.
3. Descreva brevemente, por meio do artigo, os principais motivos pelo qual o autor resolveu estudar esse tema.

Para a realização de atividade em sala, foi solicitado aos alunos que trouxessem bulas de medicamentos que eles possuíssem em suas residências, ou conseguissem em outros lugares. Além das bulas trazidas pelos alunos, duas outras bulas de medicamentos, dipirona monoidratada e aspirina, foram disponibilizadas pelo professor mediador, medicamentos bastante comuns de uso da população. Foi apresentado aos alunos as respectivas fórmulas estruturais dos princípios ativos presentes nesses medicamentos. Com o fim da atividade, utilizou-se de um outro questionário com os alunos, como segue abaixo:

1. O que significa automedicação?
2. Por que existem medicamentos que são vendidos sem prescrição médica?
3. Com relação a estrutura química dos princípios ativos da dipirona e da aspirina, responda:
 - a) Quais átomos constituem essas moléculas?
 - b) Qual a fórmula molecular de cada uma?
 - c) Quais tipos de ligações existem na estrutura da dipirona e da aspirina?
 - d) Quais as funções químicas presente nessas estruturas?
4. Com a bula dos medicamentos:
 - a) Quais as principais contraindicações presentes nesses medicamentos?
 - b) E as indicações?
 - c) E os efeitos colaterais?
5. Quais os principais medicamentos que você utiliza no seu dia-a-dia?
6. Esses medicamentos são indicados pelo médico?

Com isso, por meio dos questionários, realizou-se a análise dos dados que foram apresentados na forma de reposta dos educandos e também de gráficos.

4 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

Com relação ao primeiro questionário, observou-se que a maior parte dos alunos participantes responderam de maneira geral que o artigo trata sobre o tema

automedicação. Alguns outros alunos foram além, como é mostrado abaixo nas respostas dos alunos 1, 2 e 3.

Aluno 1 - O artigo trata sobre os problemas que a automedicação pode trazer aos indivíduos que a praticam, o título é composto por palavras, tais como: química, automedicação, sala de aula que sintetizam o tema geral, de modo que os autores souberam muito bem escolhe-lo.

Aluno 2 – O artigo trata sobre o tema automedicação, mais acredito que o texto trata de temas mais gerais, como o perigo que ela causa e como a química pode ajudar na compreensão desses perigos.

Aluno 3 – Esse artigo mostra o contexto da automedicação relacionada a sala de aula, mostrando também os problemas e conceitos envolvidos com esse tema.

No Gráfico 1, mostrado abaixo, é possível observar que em torno de 83,3% dos alunos responderam que o tema central do artigo era a automedicação. No entanto, 16,7% deles afirmaram que o tema central não era a automedicação, mas sim a química em sala de aula. Isso mostra que boa parte dos educandos não compreendem a função e o que seja interdisciplinaridade, visto que o artigo trata sobre uma problemática que relaciona a automedicação e o ensino de química em sala de aula.

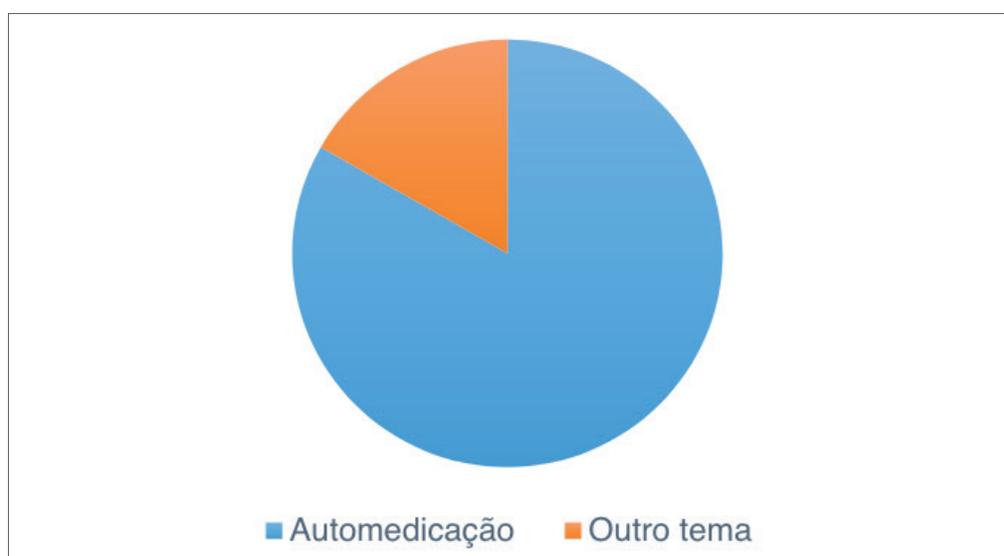


Gráfico 1 – Questão referente ao tema central do artigo

Com relação a motivação para o desenvolvimento do artigo (A Educação Química e o problema da automedicação: relato de sala de aula) é apresentado a seguir as respostas de quatro alunos referentes à pergunta de número 3 (Descreva brevemente por meio do artigo, os principais motivos pelo qual o autor resolveu estudar esse tema).

Aluno 4 - O artigo com ênfase no tema automedicação, teve como principal motivação o fato desse tema ser um problema social bastante difundido dentro da sociedade,

o artigo mostra um pouco da química e do estudo da composição das substâncias.

Aluno 5- Por meio do artigo é possível destacar a problemática da automedicação, sendo de extrema importância para nós alunos esse tema para que possamos adquirir conhecimento sobre os problemas da automedicação, para que de certa forma sejamos pessoas que contribuam na transformação social.

Aluno 6 - Esse artigo traz o tema automedicação como base, um tema de grande relevância em nosso meio, uma vez que com o estudo dessa temática podemos conscientizar as pessoas em nossas comunidades.

É possível observar, por meio das respostas dos alunos, que estes consideram a temática relevante para o meio ao qual estão inseridos. Com relação ao segundo questionário realizado, foi possível observar a compreensão dos alunos acerca do tema automedicação, trabalhado em sala de aula.

Aluno 7 – Automedicação é a utilização de medicamentos sem a devida receita médica.

Aluno 8- A automedicação é quando a pessoa toma medicamento por si só, sem que ele tenha pedido orientação a um profissional da saúde.

Aluno 9– Automedicação é o uso indiscriminado de medicamentos, sendo que a pessoa que faz isso busca alívio imediato sem procurar um médico ou enfermeiro.

A partir das respostas dos alunos, foi possível observar que eles compreenderam do que se tratava o tema automedicação. Além disso, muitos deles relatam já ter presenciados e vivido situações de automedicação. Assim como relata Ribeiro e colaboradores (2003), “A automedicação é um procedimento caracterizado fundamentalmente pela iniciativa de um doente, ou de seu responsável, em obter ou produzir e utilizar um produto que acredita lhe trará benefícios no tratamento de doenças ou alívio de sintomas”, ou seja, é uma maneira que o indivíduo busca para amenizar sintomas ou curar determinadas doenças, muitas vezes sem a devida orientação. Isso mostra que os alunos obtiveram uma aprendizagem significativa acerca desse tema de estudo. Com relação a pergunta 2, referente à venda de medicamentos sem prescrição médica, os alunos tiveram que recorrer à realização de pesquisas para poderem compreender melhor. Um dos alunos respondeu do seguinte modo:

Aluno 10 - Pelo que eu pesquisei, essa questão de ter ou não receita médica, está relacionado aos efeitos colaterais e riscos que um determinado medicamento pode trazer para o organismo. Os medicamentos vendidos somente com prescrição médica são de uso controlado e seu uso excessivo pode ocasionar o surgimento de outras doenças ou até mesmo a morte.

Isso mostra que, mesmo os alunos compreendendo o tema automedicação,

torna-se necessário a busca em livros e internet de questões que precisam ser estudadas. Além do tema mostrar a interdisciplinaridade dentro do Ensino de Química, possibilita o professor utilizar procedimentos metodológicos diferenciados, o que de certa forma leva ao um processo de ensino-aprendizagem mais dinâmico.

Em relação a questão de número 3, na alternativa (a), a maioria dos alunos responderam que a dipirona é constituída por átomos de carbono, hidrogênio, oxigênio, nitrogênio, enxofre e sódio, enquanto que a aspirina é constituída por átomos carbono, oxigênio e hidrogênio. Dessa forma, fica evidente que os alunos têm conhecimento da constituição dessas moléculas. Na alternativa (b), a grande maioria dos alunos responderam que a fórmula molecular da dipirona é $C_{13}H_{17}N_3SO_4Na$ e da aspirina é $C_9H_8O_4$, embora alguns tenham descrito a fórmula molecular de forma incorreta, uma vez que não possuíam o conhecimento da quantidade dos átomos nas respectivas moléculas.

Na alternativa (c), referente aos tipos de ligações químicas existentes nas duas estruturas, os alunos descreveram que na estrutura da dipirona as ligações envolvidas são ligações covalentes e iônicas, e na aspira há apenas ligações covalentes. A quantidade de acertos nessa alternativa pelos alunos foi altíssima, uma vez que foi realizada uma aula expositiva dialogada a cerca desse conteúdo. O mesmo ocorreu para a alternativa (d), referente às funções orgânicas nas duas moléculas, no qual os alunos responderam que a dipirona contém as funções de hidrocarboneto, aminas e amidas, enquanto que a aspirina apresenta funções de hidrocarbonetos, éster e ácido carboxílico. Essa alternativa foi de grande importância, uma vez que essas duas moléculas apresentam a maioria das funções orgânicas estudadas.

Os principais medicamentos que os alunos relataram que utilizavam em seu dia a dia foram: dipirona, paracetamol, dorflex, nimesulida, buscopam e aspirina, que são medicamentos vendidos geralmente sem a prescrição médica. Observa-se no Gráfico 2 que a grande maioria dos alunos não é instruída por um profissional capacitado, 90% dos alunos relataram que fazem ingestão de medicamentos que apresentam em suas embalagens a recomendação “venda sob prescrição médica”, na maioria das vezes eram indicações de algum amigo ou familiar para o alívio de dores.



Gráfico 2 – Esses medicamentos são indicados pelo médico?

É comum em drogarias de pequeno porte a prática do fracionamento, onde medicamentos utilizados para o tratamento de dores de cabeça, febre, mal-estar e resfriados são os mais vendidos. Entende-se por fracionamento a subdivisão da embalagem de um medicamento em partes individualizadas, que podem ser utilizadas para atender em proporção suficiente as necessidades terapêuticas do consumidor. Em grande parte dos casos, não é realizada a prescrição médica e a prática do fracionamento é realizada de forma indiscriminada, inclusive para medicamentos de venda controlada como, por exemplo, os antibióticos.

A ANVISA (Agência Nacional de Vigilância Sanitária) é responsável por realizar a fiscalização de farmácias e drogarias e verificar se os medicamentos fracionados apresentam-se em conformidade. Os medicamentos dispensados na forma de bisnaga monodose, frasco-ampola, seringa preenchida, flaconete, sachê, envelope, blister, strip, cápsulas, óvulos vaginais, drágeas, adesivos transdérmicos e supositórios podem ser fracionados. As embalagens desses medicamentos são registradas na ANVISA e são identificadas como “Embalagem Fracionável”.

5 | CONCLUSÃO

A interdisciplinaridade possibilita que o docente desenvolva atividades voltadas para a melhoria do processo de ensino e aprendizagem aproximando o dia-a-dia dos alunos com o conteúdo ministrado em sala de aula. As atividades desenvolvidas neste trabalho visam a maior interação dos alunos no processo de ensino e aprendizagem.

O presente trabalho possibilitou aos alunos a compreensão acerca da importância do acesso à orientação médica para a administração de medicamentos, uma vez que, a prática da automedicação pode representar riscos à saúde. Neste âmbito a

disciplina de química apresenta como uma ferramenta importante para o combate para a prática da automedicação, atuando como vetor para a conscientização dos alunos quanto aos riscos da ingestão de medicação sem a devida orientação médica, elucidando sobre acerca da composição química dos fármacos e as possíveis interações medicamentosas.

REFERÊNCIAS

ANDRADE, R. M.; SOUSA, M. H. Automedicação como ferramenta para o Ensino de Química no Ensino Médio. **Enciclopédia Biosfera**, v. 9, n. 17, p. 3001, 2013.

AQUINO, D. S. da; Por que o uso racional de medicamentos deve ser uma prioridade? **Ciência & Saúde Coletiva**, v.13, p.733–736, 2008.

ARRAIS, P. S. D. et al. Prevalence of self-medication in Brazil and associated factors. **Revista de Saúde Pública**, v. 50, n. supl 2, p. 1–11, 2016.

ARRAIS, P.S.D; COELHO, H.L.L.; BATISTA, M.C., CARVALHO, M.L., RIGHI, R.E. e ARNAU, J. M. Perfil da automedicação no Brasil. **Revista de Saúde Pública**, v. 31, n. 1, p. 71-7, 1997.

BRASIL. Ministério da Educação (MEC). **Lei nº. 9.394, de 20 de dezembro de 1996**. Lei de Diretrizes e Bases da Educação Nacional. Brasília, DF: 20 de dezembro de 1996.

_____. Secretaria de Educação Básica (SEB). **Guia de livros Didáticos Ensino Médio PNLD 2015: Química**. Brasília: MEC/SEB, 2014.

_____. Secretaria de Educação Média e Tecnológica (SEMTEC). **PCN + Ensino Médio: orientações educacionais complementares aos Parâmetros Curriculares Nacionais – Ciências da Natureza, Matemática e suas Tecnologias**. Brasília: MEC/SEMTEC, 2002.

CABUT, S. et al. Intended and actual use of self-medication and alternative products during pregnancy by French women. **Journal of Gynecology Obstetrics and Human Reproduction**, v. 46, n. 2, p. 167–173, 2017.

CALLEGARIO, L. J. et al. A História da Ciência no Ensino de Química: Uma Revisão. **Revista virtual de química**, v. 7, n. 3, p. 977-991, 2015.

COOPER, M. M.; STOWE, R. L. Chemistry Education Research—From Personal Empiricism to Evidence, Theory, and Informed Practice. **Chemical Reviews**, v. 118, n. 12, p. 6053-6087, 2018.

DE ARAÚJO, A. L. et al. Estudos brasileiros sobre automedicação: uma análise da literatura. **Artigo de Revisão**, v. 055, n. 61, p. 1–24, 2015.

FILIFE, V.; ALLEN, P. B.; PEYRIN-BIROULET, L. Self-medication with steroids in inflammatory bowel disease. **Digestive and Liver Disease**, v. 48, n. 1, p. 23–26, 2016.

LAUTHARTTE, L. C.; FRANCISCO JUNIOR, W. E. Bulas de Medicamentos, Vídeo Educativo e Biopirataria: Uma Experiência Didática em Uma Escola Pública de Porto Velho – RO. **Química Nova na Escola**, v. 33, n. 3, p. 178–184, 2011.

LIMA, J. de F. L. et al. A Contextualização no ensino de cinética química. **Química Nova na Escola**, v. 11, p. 26–29, maio, 2000.

LUFTI, M. **Os Ferrados e os cromados**: produção social e apropriação privada do conhecimento químico. Ijuí: unijuí, 1997.

MACENO, N. G.; GUIMARÃES, O. M. A Inovação na área de Educação Química. **Química Nova na Escola**, v. 35, n. 1, p.48-56, 2013.

RIBEIRO, Valeria Veras et al. Uma abordagem sobre a automedicação e consumo de psicotrópicos em Campina Grande-PB. **Rev. Infarma**, v. 15, n. 11-12, p. 1-5, 2003.

SANTOS, W. L. P.; SCHNETZLER, R. P. **Educação em Química**: compromisso com a cidadania. 3. ed. Ijuí: Unijuí, 1997.

SANTOS, W.L.P., E SCHNETZLER, R. P, Educação em Química: compromisso com a cidadania (4ª edição). Ijuí-RS: Unijuí, 2010.

SILVA, M. L. M. DA; PINHEIRO, P. C. A Educação Química e o problema da automedicação: relato de sala de aula. **Química Nova na Escola**, v. 35, n. 2, p. 92–99, 2013.

WARTHA, E. J.; ALÁRIO, A. A. F. Contextualização do Ensino de Química através do livro didático. **Química Nova na Escola**, n. 22, p. 42-47, 2005.

OBTENÇÃO DO HIDROGÊNIO PELA ELETRÓLISE E SUA IMPORTÂNCIA COMO FONTE ALTERNATIVA DE ENERGIA SUSTENTÁVEL

Data de aceite: 29/11/2019

José Erilando Lacerda de Oliveira

Universidade Estadual do Ceará, Polo UAB/UECE
Mauriti – Ceará

Jonatan Raubergue Marques de Sousa

Universidade Estadual do Ceará, Polo UAB/UECE
Mauriti – Ceará

João Nogueira de Oliveira

Universidade Estadual do Ceará, Polo UAB/UECE
Mauriti – Ceará

Maria Elane Nunes

Universidade Estadual do Ceará, Polo UAB/UECE
Mauriti – Ceará

Claudia Maria Pinto da Costa

Universidade Estadual do Ceará, Polo UAB/UECE
Fortaleza – Ceará

RESUMO: Este trabalho consiste em mostrar a importância de se utilizar o hidrogênio como alternativa para diminuir a emissão de gases poluentes na atmosfera. Sua utilização permite a redução de gases tóxicos que são emitidos a cada ano, devido às atividades humanas e vêm afetando negativamente a vida na Terra. O Hidrogênio apresenta uma massa específica pequena, alto poder calorífico, não é tóxico e sua elevada reatividade e potência são superiores a qualquer outro combustível, pois possui elevada quantidade de energia por unidade de massa.

O gás hidrogênio pode ser produzido de várias formas, como por exemplo, nas reações entre metais e ácidos. Outra forma de obtenção é nos sistemas empregados na eletrólise da água que será abordado no escopo desse trabalho. Assim, os estudos sobre a produção de energia proveniente do hidrogênio vêm ganhando cada vez mais espaço no âmbito acadêmico, em diversas pesquisas. Portanto, a obtenção de energia pelo hidrogênio mostra-se promissora e capaz de reduzir os efeitos da queima de combustíveis fósseis, sendo uma fonte limpa, renovável e acessível, com menor impacto ambiental.

PALAVRAS-CHAVE: Eletrólise da água. Hidrogênio. Energia limpa e renovável. Combustível alternativo.

OBTAINING HYDROGEN THROUGH ELECTROLYSIS AND ITS IMPORTANCE AS AN ALTERNATIVE SUSTAINABLE ENERGY SOURCE

ABSTRACT: This paper shows the importance of using hydrogen as an alternative to reduce the emission of pollutant gases in the atmosphere. Its use allows the reduction of toxic gases that are emitted each year due to human activities that have negatively affected life on Earth. Hydrogen has a small specific mass, high calorific value, is non-toxic and its high reactivity and power are

superior to any other fuel because it has high amount of energy per unit mass. Hydrogen gas can be produced in many ways, such as in reactions between metals and acids. Another form of obtaining is in the systems employed in water electrolysis that will be addressed in the scope of this work. Thus, studies on energy production from hydrogen have been gaining more and more space in the academic field, in several researches. Therefore, hydrogen energy is promising and able to reduce the effects of burning fossil fuels, being a clean, renewable and affordable source with less environmental impact. **KEYWORDS:** Water electrolysis. Hydrogen. Clean and renewable energy. Alternative fuel.

1 | INTRODUÇÃO

Atualmente, o uso dos combustíveis fósseis é, sem dúvida, o tipo de combustível mais utilizado pela população mundial, impulsionando ainda mais o crescimento econômico dos países desenvolvidos. E o que se pode perceber é que além de serem recursos não renováveis, eles ainda poluem o planeta gradativamente (SILVA, 2016). Diante disso, outra forma de energia que está ganhando espaço em diversas pesquisas é a obtenção de energia a partir do gás hidrogênio H_2 , por meio da eletrólise da água (ETT, *et al.*, 2016; LIBERATO NETO, 2007; PALHARES, 2016; SILVA, 2016). Existem muitas formas de fontes de energia sustentáveis que podem ser incorporadas pelos países para diminuir o uso de combustíveis fósseis.

A energia sustentável não inclui nenhuma fonte derivada de combustíveis fósseis ou resíduos. Essa energia é renovável e ajuda a reduzir as emissões de gases do efeito estufa no meio ambiente. Os combustíveis fósseis não são considerados como fontes de energia sustentáveis porque são limitados, causam poluição imensa ao liberar gases nocivos e não estão disponíveis em todos os lugares da Terra (SILVA, 2016). Os três principais tipos de combustíveis fósseis são o Petróleo, o Gás Natural e o Carvão Mineral, embora existam outros, como o Xisto Betuminoso (PENA, 2018).

Os combustíveis fósseis são, por definição, o grupo de recursos naturais disponíveis na natureza utilizados para a produção de energia por meio de sua queima e que são oriundos da decomposição de material orgânico ao longo do tempo. Algumas ações globais devem ser implementadas para reduzir a dependência de combustíveis fósseis que são perigosos para o meio ambiente. Diversos países já começaram a tomar medidas para utilizar fontes alternativas de energia. A necessidade de energia sustentável vem desde a antiguidade, onde a madeira era basicamente a única fonte de energia utilizada. Em suma, a biomassa era a única maneira de obter energia, com isso a tecnologia foi se desenvolvendo e os combustíveis fósseis como carvão, petróleo e gás natural foram descobertos. Quando esses combustíveis fósseis começaram a ser usados extensivamente por todos os países do mundo,

eles levaram à degradação do meio ambiente.

O carvão e o petróleo produzem grande quantidade de dióxido de carbono (CO₂) no ar, ocasionando a intensificação do efeito estufa, culminando no aquecimento do planeta. Pena (2018) relata que as energias renováveis são aquelas formas de produção de energia em que suas fontes são capazes de manterem-se disponíveis durante um longo prazo, contando com recursos que se regeneram ou que se mantêm ativos permanentemente. Com o aumento dos preços dos combustíveis, da poluição do ar e da iminência de escassez do petróleo, os cientistas se viram motivados a procurar novas fontes de energia. A necessidade da hora era procurar recursos que estão amplamente disponíveis, que causassem baixos impactos ambientais e que fossem renováveis. A sustentabilidade entra em cena, pois poderia atender à crescente demanda atual de energia e também fornecer uma opção para usá-los no futuro.

A energia sustentável não é apenas uma parte das fontes de energia renováveis, elas também são as fontes de energia que podem ser melhor utilizadas para alimentar residências e indústrias com baixíssimos impactos ambientais experimentados. Esta é a única razão pelas quais muitas pessoas aconselham o uso dessas formas de energia na vida cotidiana. É porque seus efeitos para o meio ambiente são puramente benéficos.

O gás hidrogênio pode ser produzido de várias formas, uma delas, em sistemas empregados na eletrólise da água, que é o objetivo deste trabalho. Portanto, a obtenção de energia pelo hidrogênio mostra-se uma opção viável para reduzir os efeitos da queima de combustíveis fósseis, sendo uma fonte limpa, renovável e acessível.

2 | HIDROGÊNIO UMA FONTE ALTERNATIVA DE ENERGIA

O interesse pelo hidrogênio teve início na década de 90 quando a poluição atmosférica e as mudanças climáticas ficaram muito perceptíveis. (BENEMANN, 1996; OLIVEIRA *et. al.*, 2011; SILVA, 2016). Sua potência é superior a qualquer outro combustível, pois possui elevada quantidade de energia por unidade de massa (OLIVEIRA, *et. al.*, 2011; LIBERATO NETO, 2019; SANTOS & SANTOS, 2005; SILVA, 2016). Sendo ele considerado como um transportador de energia limpa semelhante à eletricidade pode ser produzido a partir de várias fontes domésticas, como energia renovável (COSTA, *et. al.*, 2014; MANGABEIRA, *et. al.*; PALHARES, 2016; SILVA, 2016; LIBERATO NETO, 2019). Em longo prazo, o seu uso poderá reduzir a dependência dos combustíveis fósseis, como: o petróleo e a emissão de gases de efeito estufa, entre outros. É também considerado um combustível de alta eficiência que pode ser usado para transporte, aquecimento e geração de energia em locais onde é difícil

usar eletricidade. Em alguns casos, é mais barato enviar hidrogênio por pipeline (gasoduto) do que enviar eletricidade em longas distâncias por fio. Segundo Neto & Hoffmann (2005), o hidrogênio é um composto químico que possui características que lhe permitem ser um bom gerador de energia elétrica. Já existem pesquisas avançadas, principalmente na área automotiva, que utiliza o hidrogênio como combustível para veículos (SILVA, 2016). Seguindo esse conceito de Neto & Hoffman (2005), é possível perceber que o hidrogênio não existe de forma pura na Terra, ele deve ser separado de outros compostos e duas formas de se obter são através da eletrólise ou separação de água e reforma a vapor. Assim relata Medeiros e Botton (2007), a sua obtenção é bastante flexível, sendo esta, uma de suas características mais interessantes. Pode ser obtido a partir de energia elétrica (via eletrólise da água), pelas fontes: hidroelétricas, geotérmicas; eólica e solar fotovoltaica, todas geológicas e também da eletricidade de usinas nucleares. Pode ainda ser obtido da energia da biomassa (via reforma catalítica ou gaseificação, seguido de purificação), como: etanol, lixo e rejeitos da agricultura. A reforma a vapor é atualmente o método menos caro para a produção de hidrogênio. É usado em indústrias para separar átomos de hidrogênio de átomos de carbono em metano. Como o metano é um combustível fóssil, o processo de reforma a vapor resulta em emissões de gases de efeito estufa que estão ligadas ao aquecimento global (ESTÊVÃO, 2008; SILVA, 2016). O outro método para a produção de hidrogênio é por meio da eletrólise (COSTA, *et. al.*, 2014; MANGABEIRA, *et. al.*; PALHARES, 2016; SILVA, 2016; LIBERATO NETO, 2019). Ela envolve a passagem de uma corrente elétrica através da água pela quebra da molécula em seus elementos básicos, hidrogênio e oxigênio. O hidrogênio é então coletado no cátodo carregado negativamente e oxigênio no ânodo positivo. O hidrogênio produzido por eletrólise é extremamente puro, e resulta em nenhuma emissão, uma vez que a eletricidade proveniente de fontes de energia renováveis pode ser usada. Infelizmente, a eletrólise é atualmente um processo muito caro. Existem também vários métodos experimentais de produção de hidrogênio, como fotoeletrólise e gaseificação de biomassa. Os cientistas também descobriram que algumas algas e bactérias produzem hidrogênio sob certas condições, usando a luz solar como fonte de energia. Atualmente, o hidrogênio é usado principalmente como combustível no programa espacial da NASA (OLIVEIRA *et. al.*, 2011). O hidrogênio líquido é usado para impulsionar o ônibus espacial e outros foguetes, enquanto as células de combustível de hidrogênio alimentam os sistemas elétricos da nave, também é usada para produzir água pura para a tripulação do ônibus espacial (OLIVEIRA *et. al.*, 2011).

3 | METODOLOGIA

Para comprovar a obtenção de hidrogênio por meio da eletrólise da água o experimento foi realizado no Laboratório de Química do Polo de Mauriti-CE, pela Universidade Estadual do Ceará – UAB/UECE, onde foram utilizados materiais de fácil aquisição e baixo custo. A seguir serão apresentados os materiais e a metodologia utilizada na realização do experimento.

3.1 Materiais e reagentes

Foram utilizados para este experimento água, bicarbonato de sódio, recipiente de vidro com tampa, uma mangueira fina, bateria de 9 volts, cola branca, 2 (dois) fios de cobre, 2 (duas) barras de grafite pequena, 1 (um) prego pequeno e grande, 1 (um) martelo, 1 (um) tubo com líquido de bolinhas de sabão, 1 (um) copo de vidro ou 1 (um) becker e fósforo.

3.2 Procedimento experimental

O primeiro passo foi montar o sistema utilizando os materiais citados, em seguida, dentro do recipiente foi introduzida uma solução de água com bicarbonato de sódio, para funcionar como eletrólito com boa condutividade iônica e quebrar as ligações entre o oxigênio e hidrogênio. Feito isso o recipiente foi fechado e os fios conectados a uma bateria de 9V, para fornecer a corrente contínua necessária e a reação química acontecer. Uma pequena mangueira saindo do sistema foi colocada dentro de um Becker contendo água e sabão, para que fosse observado a formação de bolhas, onde estas ao entrar em contato com o fogo geraram uma pequena explosão, confirmando assim a presença do hidrogênio.

4 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

O hidrogênio, claramente, tem vários usos potenciais. Mas, há a necessidade de mais pesquisas, particularmente, em áreas como a de produção e segurança é necessário que antes seja usado em escala. Atualmente, quase todo o hidrogênio global (96%) é produzido pela reforma do metano (CH_4), um processo que, em última análise, produz dióxido de carbono. Para ser sustentável, esse método de produção precisaria ser implementado com captura e armazenamento de carbono, precisando de desenvolvimento adicional. Na obtenção pelo processo de eletrólise não há emissões de carbono. No entanto, a quantidade de hidrogênio que pode ser produzida usando esse método depende do custo e da disponibilidade de eletricidade de fontes renováveis. Segundo Guo e colaboradores (2018), em relatório publicado na Royal Society – sugerem que a eletrólise possa ser mais adequada para o reabastecimento

de veículos e a implantação fora da rede do que para a produção centralizada de hidrogênio em larga escala.

No experimento realizado neste trabalho, o hidrogênio foi obtido através da quebra da molécula da água, onde foi possível detectar a presença do hidrogênio em pequena escala.

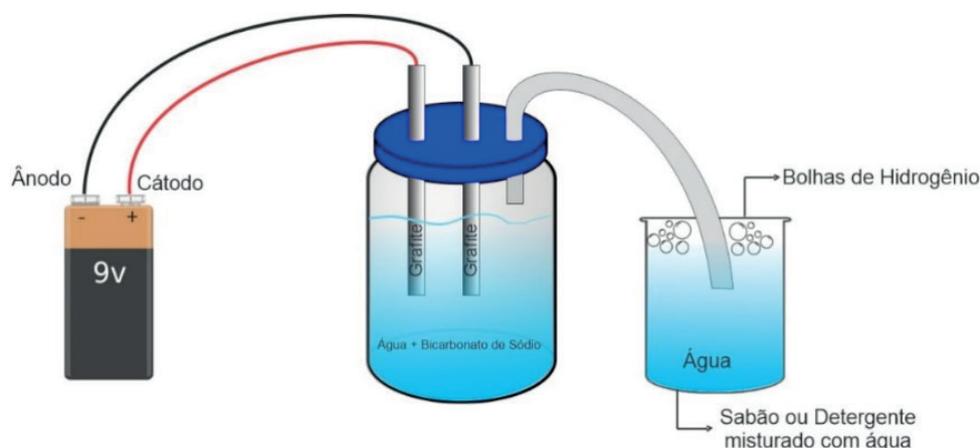
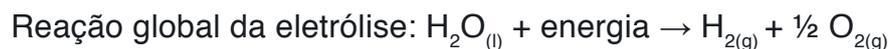
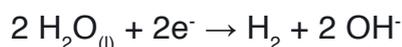


Figura 1 – Esquema para produção de Hidrogênio através da eletrólise da água.

Fonte: Acervo do autor.

Quando se mistura a água com bicarbonato, que é um sal, ela se torna um ótimo condutor de eletricidade, ao acrescentar eletricidade às moléculas da água são quebradas e separadas por meio da eletrólise, acontecendo à seguinte reação, no cátodo e ânodo, respectivamente:



O hidrogênio é um gás extremamente explosivo. Ao introduzir-se o fogo, é comprovado a sua produção, através de uma explosão. Como explanado anteriormente, o hidrogênio é usado como combustível pela NASA para impulsionar o ônibus espacial e outros foguetes e isso já demonstra um grande avanço para esse meio de energia sustentável e inovadora (OLIVEIRA *et. al.*, 2011). Pode-se observar que o H^+ sofreu uma redução no eletrodo negativo chamado de cátodo, produzindo gás hidrogênio (H_2) e o eletrodo positivo (ânodo) sofreu oxidação, produzindo gás oxigênio (O_2).

Neste processo a eletricidade é usada para dividir a molécula em hidrogênio e oxigênio. Se feita usando eletrólise da água, a produção global de hidrogênio usada hoje seria em torno de 15% da geração mundial de eletricidade (NETO; MOREIRA, 2007). No passado, a eletrólise era raramente empregada porque a fonte de energia, eletricidade, era mais cara que o gás usado para a reforma a vapor. Isso ainda é verdade? É preciso investigar a eficiência energética da produção de H_2 através

da eletrólise da água, seus custos operacionais e de capital, bem como os preços relativos do gás e da eletricidade. É preciso fazer uma análise da produção de H₂ através de eletrólise, para possivelmente, conseguir uma eficiência energética de cerca de 80%, ou seja, o valor energético do hidrogênio produzido da eletricidade usada para dividir a molécula de água. Como os preços da energia tendem a cair, e que na atualidade o mercado de energias limpas, como a solar e eólica fazem com que o uso dos eletrolisadores fiquem mais baratos e mais eficientes, então gerando uma melhor vantagem relativa de usar a eletrólise. E quase não há dúvida de que isso vai acontecer, hidrogênio para uso químico, fertilizantes e outros usos serão feitos usando eletricidade mais barata. A Air Liquide (2016), uma das três maiores fabricantes de hidrogênio do mundo, já se comprometeu a fabricar 50% de seu hidrogênio para "uso de energia" (como célula de combustível para carros) de fontes de baixo carbono, incluindo eletrólise, até 2020.

Se o hidrogênio poderá ou não ser usado extensivamente em carros, não é possível afirmar, no entanto, o hidrogênio se tornará um vetor crítico na transição mais ampla de baixo carbono. Ele será feito usando eletrólise da água quando a eletricidade for suficientemente barata. Isso acontecerá cada vez mais frequentemente, particularmente com o uso de novas fontes energéticas mais acessíveis. Esse é o primeiro estágio, então, possivelmente, o mundo passará a usar o hidrogênio como uma rota que permite que a eletricidade barata seja indiretamente transformada em gases renováveis e combustíveis líquidos. Uma vez que hidrogênio produzido seja renovável e barato, torna-se possível transformar esse hidrogênio usando engenharia química em combustíveis renováveis. Tudo é uma questão de preço, não há nada de difícil em fabricar combustível de aviação, por exemplo, a partir de hidrogênio e resíduos de CO₂, só é preciso de eletricidade para que se torne barato o suficiente a sua produção.

Os desafios de pesquisa que o hidrogênio representa não são exclusivos de um país ou empresa, portanto a colaboração no desenvolvimento e no teste de tecnologias será crítico. Tanto empresas quanto governo parecem reconhecer isso.

Em janeiro de 2017 o Hydrogen Council, um grupo de empresas multinacionais apresentou um relatório, onde foi explorado o papel do hidrogênio na transição energética, incluindo seu potencial, realizações recentes e desafios para sua implantação (HYDROGEN COUNCIL, 2017).

O hidrogênio não é a panaceia, mas tampouco a energia solar fotovoltaica ou a energia eólica serão capazes de suprir todas as necessidades energéticas, pois é preciso de várias e variadas tecnologias, para que seja possível descarbonizar com sucesso.

5 | CONSIDERAÇÕES FINAIS

O foco deste trabalho foi mostrar a importância de se utilizar o hidrogênio como uma alternativa para diminuir a emissão dos gases poluentes. No futuro, o hidrogênio se unirá à eletricidade como um importante transportador de energia, que com diversas pesquisas poderá ser feito com segurança a partir de fontes de energia renováveis. Também será usado como combustível para veículos de "emissões zero", para aquecer residências e escritórios, para produzir eletricidade e para abastecer aeronaves. O hidrogênio tem um grande potencial como forma de reduzir a dependência de fontes de energia importadas, como o petróleo. Antes que o hidrogênio possa desempenhar um papel energético maior e se tornar uma alternativa amplamente utilizada como à gasolina, novas instalações e sistemas deverão ser construídos.

A energia sustentável deve ser amplamente encorajada, uma vez que não causa danos ao meio ambiente e está amplamente disponível. Todas as fontes de energia renováveis, como energia solar, eólica, geotérmica, hidrelétrica e energia oceânica são sustentáveis, assim como o uso do hidrogênio como fonte de energia renovável.

REFERÊNCIAS

- AIR LIQUIDE – CREATIVE OXYGEN. **Hidrogênio:** Soluções de fornecimento industrial baseadas em experiência global. Disponível em: <https://industrial.airliquide.com.br/sites/industry_br/files/2016/05/31/hidrogenio.pdf>. Acesso em: 26 ago. 2018.
- BOTTON, J. P. **Líquidos iônicos como Eletrólitos para Reações Eletroquímicas.** Disponível em: <<https://lume.ufrgs.br/handle/10183/10033>>. Acesso em: 19 ago. 2018.
- BENEMANN JR. **Hydrogen biotechnology: progress and prospects.** Disponível em: <<https://www.nature.com/articles/nbt0996-110>>. Acesso em: 15 ago. 2018.
- COSTA, Eduardo Lima; NETO, Georgios J. Ninos; FILHO, José Roberto B. Ramos; CORRÊA, Marlison J. Imbiriba. **Estudo sobre células a combustível de hidrogênio através da eletrólise da água:** um desafio a engenharia nacional, Santarém-Pará, 2019. Disponível em: <<http://www.abenge.org.br/cobenge/arquivos/5/Artigos/128855.pdf>>. Acesso em 31 ago. 2019.
- ESTÊVÃO, Tânia Esmeralda Rodrigues. **O Hidrogênio como Combustível.** Disponível em: <<https://repositorio-aberto.up.pt/bitstream/10216/58102/1/000129289.pdf>>. Acesso em: 22 ago. 2018.
- ETT, Gerhard; JANÓLIO, Gilberto; ETT, Volkmar; EBESUI, Angelo Massatoshi e VULCANO, Giuseppe. JUNQUEIRA, Marcelo Schunn Diniz. **Geração de energia elétrica distribuída a partir de célula a combustível.** Disponível em: <http://www.proceedings.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=MSC0000000022002000200007&lng=en&nrm=iso>. Acesso em: 18 ago. 2018.
- GUO, Z. L. YANG, K. MARCUS, Z. LI, B. LUO, L. ZHOU X. WANG, Y. DU, Y. YANG. **MoS₂/TiO₂ heterostructures as nonmetal plasmonic photocatalysts for highly efficient hydrogen Evolution.** Royal Society of Chemistry. Disponível em: <<https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2018/ee/c7ee02464a#1divAbstract>>. Acesso em: 26 ago. 2018.

LONGO, V. A. M. et al. **Produção Biológica de Hidrogênio**. Disponível em: <http://www.tcc.sc.usp.br/tce/disponiveis/18/180300/tce-20032013-092712/publico/Nascimbeni_Fernanda.pdf>. Acesso em: 15 ago. 2018.

LIBERATO NETO, Roberto; Moreira, José Roberto Simões. **Geração e Combustão do Hidrogênio obtido através do processo de Eletrólise da Água**. Disponível em: <http://sites.poli.usp.br/d/pme2600/2007/Artigos/Art_TCC_018_2007.pdf>. Acesso em: 22 ago. 2018.

MAIA, Thaísa A.; BELLIDO, Jorge D. A. e ASSAF, Elisabete M. ASSAF, José M. **Produção de Hidrogênio a partir da Reforma a Vapor de Etanol utilizando catalisadores Cu/Ni/γ-γ-γ-γ-γ-Al₂O₃**. Disponível em: <http://quimicanova.sbq.org.br/imagebank/pdf/Vol30No2_339_18-AR06009.pdf>. Acesso em: 17 ago. 2018.

MANGABEIRA, Daniel da Fonseca; SILVA, Antônia Joseane Santana da; ABREU, Diego Coelho. **O Uso de Hidrogênio como Combustível**. Disponível em: <http://www.editorarealize.com.br/revistas/conedu/trabalhos/TRABALHO_EV117_MD4_SA19_ID5593_03092018220136.pdf>. acesso em: 20 ago. 2018.

MEDEIROS. William B. BOTTON. Janine Padilha. **Métodos e Eletrólitos Utilizados na Produção de Hidrogênio**. Disponível em: <<https://unila.edu.br/sites/default/files/files/William%20Bartolomeu%20de%20Medeiros.pdf>>. Acesso em: 17 ago. 2018.

NETO. Gomes; HOFFMANN. Emílio. **Hidrogênio - evoluir sem poluir - A Era do Hidrogênio, das Energias Renováveis e das células a combustível**. Editora: Brasil H2. São Caetano do Sul – SP, 2005.

NETO. Roberto Liberato; MOREIRA. José R. Simões. **GERAÇÃO E COMBUSTÃO DO HIDROGÊNIO OBTIDO ATRAVÉS DO PROCESSO DE ELETRÓLISE DA ÁGUA**. Disponível em: <http://sites.poli.usp.br/d/pme2600/2007/Artigos/Art_TCC_018_2007.pdf>. Acesso em: 19 ago. 2018.

OLIVEIRA, Camila R. de; FERNANDES, Natanna G. Soares; MOREIRA, Marcelo Aires; SILVA, Ricardo M. da. **O Uso do Hidrogênio como Fonte Energética**. Disponível em: <http://www.abepro.org.br/biblioteca/enegep2011_TN_WIC_143_902_18877.pdf>. Acesso em: 19 ago. 2018.

PALHARES, Dayana D'Arc de Fátima. **Produção de Hidrogênio por Eletrólise Alcalina da Água e Energia Solar**. Disponível em: <<https://repositorio.ufu.br/bitstream/123456789/21286/1/Produ%C3%A7%C3%A3oHidrog%C3%AAnioEletr%C3%B3lise.pdf>>. Acesso em: 19 ago. 2018.

PENA. Rodolfo Alves. **Fontes renováveis de energia**. Disponível em: <<https://brasilecola.uol.com.br/geografia/fontes-renovaveis-energia.htm>>. Acesso em: 19 ago. 2018.

SANTOS, F. M. S. M.; SANTOS, F. A. C. M. dos. **O Combustível “hidrogênio”**. Educação, Ciência e Tecnologia. Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), Scielo, n. 31, maio de 2005. Disponível em: <<https://www.docsity.com/pt/o-combustivel-hidrogenio/4802282/>>. Acesso em: 29 ago. 2019.

SILVA, Inara Amoroso da. **Hidrogênio: Combustível do Futuro**. Disponível em: <<https://revista.pgsskroton.com.br/index.php/ensaioeciencia/article/viewFile/4051/3277>>. Acesso em: 20 ago. 2018.

OBTENÇÃO E ANÁLISES ORGANOLÉPTICAS DE BIOHIDROGEL DE GALACTOMANANA ADITIVADO COM NANOEMULSÃO DE ÓLEO DE URUCUM

Data de aceite: 29/11/2019

Amanda Maria Barros Alves

Universidade Estadual do Ceará
Fortaleza – Ceará

Antonia Fadia Valentim de Amorim

Universidade Estadual do Ceará
Fortaleza – Ceará

Adriele Sousa Silva

Universidade Estadual do Ceará
Fortaleza – Ceará

Francisco Valmiller Lima de Oliveira

Universidade Estadual do Ceará
Fortaleza – Ceará

Sonia Maria Costa Siqueira

Universidade Estadual do Ceará
Fortaleza – Ceará

Raquel Santiago de Melo

Universidade Estadual do Ceará
Fortaleza – Ceará

RESUMO: A incorporação de ativos naturais em cosméticos vem ganhando destaque na indústria, por ser uma alternativa de substituição de materiais sintéticos. O uso de biohidrogeis em aplicações cosméticas apresenta uma característica que se assemelha aos tecidos vivos, que é a capacidade de intumescer em água e fluidos biológicos. As nanoemulsões são

amplamente usadas para a hidratação da pele seca, atenuando as marcas do envelhecimento cutâneo. O óleo de urucum é rico em tocotrienol e tocoferol, que compõe a vitamina E, possui ainda propriedades antioxidantes. Neste contexto, preparou-se o biohidrogel de galactomanana e extraiu-se óleo de urucum que foi utilizado na obtenção de uma nanoemulsão, com objetivo de vincular as propriedades de cada componente em um só. O produto resultante foi submetido a estudos de estabilidade acelerada.

PALAVRAS-CHAVE: Biohidrogel. Nanoemulsão. Óleo de urucum.

OBTAINING AND ORGANOLEPTIC ANALYSIS OF GALACTOMANANA BIOHYDROGEL ADDITIVE WITH ANNATTO OIL NANOEMULSION

ABSTRACT: The incorporation of natural actives in cosmetics has been gaining prominence in the industry, for being an alternative of substitution of synthetic materials. The use of biohydrogels in cosmetic applications has a feature that resembles living tissues, which is the ability to swell in water and biological fluids. Nanoemulsions are widely used for moisturizing dry skin, attenuating skin aging marks. Annatto oil is rich in tocotrienol and tocopherol, which makes up vitamin E, also has antioxidant properties. In this context, the galactomannan

biohydrogel was prepared and annatto oil was extracted and used to obtain a nanoemulsion in order to link the properties of each component into one. The resulting product was subjected to accelerated stability studies.

KEYWORDS: Biohydrogel. Nanoemulsion Annatto oil.

1 | INTRODUÇÃO

Biohidrogéis podem ser definidos como um sistema de dois ou mais constituintes de uma rede tridimensional estável de cadeias de polímeros e água, que preenche os espaços entre as macromoléculas (HORN, 2008), possui excelente capacidade de absorver água e outros ativos tendo ampla aplicação em diferentes áreas biotecnológicas (MIRONI-HARPAZ et al., 2012; WANG et al., 2010; ZHU; MARCHANT, 2011). A galactomanana é um exemplo de polímero natural que poderá ser usado na produção de hidrogéis. Dependendo da aplicação, os biohidrogéis naturais oferecem várias vantagens em relação a agentes sintéticos, incluindo aumento da hidrofiliabilidade e aumento da porosidade (LIMA, 2008).

Nanoemulsões são sistemas cineticamente estáveis, caracterizados por apresentar o tamanho dos glóbulos em escala nanométrica. Esta característica proporciona uma melhora na eficiência da penetração cutânea de ativos presentes e podem ser preparadas com menores quantidades de tensoativos, se comparado com as emulsões convencionais, diminuindo a possibilidade de ocorrência de irritação da pele (PEREIRA et al., 2016). O urucum, proveniente da espécie *Bixa orellana*, é uma planta nativa do Brasil, embora possa ser encontrada em alguns países da América do Sul utilizada culturalmente pelos povos indígenas em rituais como camuflagem, proteção contra picadas de insetos e ação contra os raios ultravioletas (COSTA et al., 2013; TAHAM; CABRAL; BARROZO, 2015). O óleo do urucum pode ser extraído através das sementes, onde contém tocotrienol e tocoferol, componentes da vitamina E, com ação antioxidante, que previne a oxidação lipídica tanto em alimentos quanto em sistemas biológicos, devido a sua capacidade doadora de hidrogênio (ZOU; AKOH, 2015). Nesse contexto, preparou-se um biohidrogel de galactomana aditivado com nanoemulsão de óleo de urucum, e avaliaram-se as suas características organolépticas.

2 | METODOLOGIA

EXTRAÇÃO DO ÓLEO DE URUCUM

300 mL de hexano foram adicionados a 80 g de sementes de urucum previamente secas e o teor de umidade determinado em estufa, em seguida procedeu-se a extração por Soxhlet. O óleo fixo obtido foi armazenado em frasco âmbar, sob refrigeração

(Farmacopéia, 2010; Carvalho et al., 2009).

PREPARAÇÃO DA NANOEMULSÃO POR INVERSÃO DE FASES

0,5 mL de tensoativo foram adicionados a 0,5 mL de óleo, esta mistura foi aquecida até aproximadamente $75\pm 2^{\circ}\text{C}$, em seguida verteu-se lentamente 9,0 mL de água sobre a fase oleosa com agitação constante de 600 rpm até atingir a temperatura de $25\pm 2^{\circ}\text{C}$. (PEREIRA, 2011; SANTOS et al., 2011).

EXTRAÇÃO DOS POLISSACARÍDEOS PRESENTES NO ENDOSPERMA DA SEMENTE DA *Delonix regia*

Os polissacarídeos da semente de *Delonix regia* foram obtidos no Laboratório de Tecnologia em Química da Universidade Estadual do Ceará, já extraídos do endosperma utilizando-se a metodologia de Vieira et al., com adaptações (2007) e liofilizados.

GRAU DE INTUMESCIMENTO

O grau de intumescimento da galactomanana foi realizado a partir da pesagem de 5 grama de galactomanana liofilizada, imersa em um béquer contendo 250 mL de água destilada. Em seguida, o béquer foi colocado em repouso, na geladeira, por um período de 72 horas.

PREPARO DO BIOHIDROGEL DE GALACTOMANANA

Após o intumescimento da galactomanana, ela foi submetida a uma agitação magnética de 100 rpm, com aquecimento em torno de 70°C , durante 10 minutos, até que o aspecto de gel fosse visualizado.

INCORPORAÇÃO DA NANOEMULSÃO AO BIOHIDROGEL

A nanoemusão foi adicionada ao biohidrogel variando-se as proporções (Quadro 1) a fim de se obter um biohidrogel com características estáveis.

AMOSTRA	A	B	C	D	E
NANOEMULSÃO	0,2 g	0,4 g	0,8 g	1,2 g	1,6 g
BIOHIDROGEL	10 g				

Quadro 1. Variação das proporções da nanoemulsão para formulação do biohidrogel.

AVALIAÇÃO DO pH

Realizou-se medidas de pH para as formulação usando-se fita indicadora de pH da marca MACHEREY – NAGEL.

ANÁLISES ORGANOLÉPTICAS

Estas análises foram feitas analisando a cor, odor, aspectos visuais, sensoriais e olfativos.

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

EXTRAÇÃO DO ÓLEO E OBTENÇÃO DA NANOEMULSÃO

As sementes de *B. orellana* apresentaram 13,44% de umidade, valor considerado adequado pela Farmacopéia Brasileira (1988). Ao final da extração obteve-se 2,05 g de óleo, o que resultou em um rendimento de 2,56%. Um estudo semelhante realizou este procedimento com a mesma espécie, nas mesmas condições experimentais e obtiveram 4,8% de óleo. (Farmacopéia, 2010; Carvalho et al., 2009).

A nanoemulsão obtida mostrou-se estável na análise macroscópica após sete dias, antes dos testes de estabilidade, apresentando homogeneização característica e aspecto fluído que é resposta à quantidade de água utilizada na incorporação. A estabilidade na nanoemulsão é o fator determinante para sua eficiência em aspecto visual, sensorial e até para a ação uniforme sobre a pele de aplicação.

EXTRAÇÃO DOS POLISSACARÍDEOS E PREPARO DO BIOHIDROGEL

Os polissacarídeos extraídos apresentaram-se com uma aparência viscosa semelhante a um biohidrogel, com coloração esbranquiçada e pH 5,0. Após a extração e a liofilização, realizou-se o intumescimento. A pesagem da massa final da galactomanana intumescida se deu após o descarte do que não foi intumescido pelo polímero, onde 5g de galactomanana liofilizada gerou 127,8 g ao intumescer, resultando em 96,09% no grau de intumescimento corroborando a alta capacidade deste polímero natural galactomanana a formação de biohidrogéis.

INCORPORAÇÃO DA NANOEMULSÃO AO BIOHIDROGEL E AVALIAÇÃO DE pH E ANÁLISES ORGANOLÉPTICAS

Todas as amostras apresentaram homogeneidade. A faixa de variação de cor foi laranja ao vermelho escuro, à medida que a quantidade de nanoemulsão aumentava a cor da amostra ficava mais escura, semelhante à nanoemulsão.

Após sete dias na prateleira as amostras C, D e E (Quadro 1) não resistiram à temperatura ambiente, observou-se que houve deposição de resquícios oleosos no fundo do béquer. No entanto as amostras A e B (Quadro 1) resistiram à temperatura ambiente sem precipitações no fundo da vidraria.

O valor referente ao pH, igual a 6,0 demonstra que as amostras da incorporação apresentaram compatibilidade com a pele humana, onde o pH varia de 4,0-6,6 dependendo do metabolismo de cada pessoa.

4 | CONCLUSÃO

As amostras A e B permaneceram inalteradas após os testes realizados. A amostra “A” possui uma menor quantidade de nanoemulsão do óleo de urucum que a amostra “B”, esta variação do ativo torna a proposta favorável para as formulações, pois permite ao formulador obter produtos variados, atendendo as diversas necessidades da pele.

REFERÊNCIAS

- CARVALHO, J.L.S. et al. **Termoestabilidade de processos extrativos de *Nasturtium officinale* R. Br., Brassicaceae por sistema Soxhlet modificado.** Química Nova, v.32, n.4, p.1031-1035, 2009
- COSTA, C. K.; SILVA, C. B.; LORDELLO, A. L. L.; ZANIN, S. M. W.; DIAS, J. F. G.; MIGUEL, M. D.; MIGUEL, O. G. **Identification of Tocotrienols and Fatty Acids in Fixed Oil of Annatto (*Bixa Orellana* Linné).** Revista Brasileira de Plantas Mediciniais, v. 15, n. 4, p. 508-513, 2013.
- FARMACOPÉIA BRASILEIRA. 5.ed. Brasília: ANVISA, 2010.
- HORN, M. M. **Obtenção e caracterização de hidrogéis de quitosana, xantana e colágeno aniônico.** 2008. 73 f. Dissertação (Mestrado em Ciências), Universidade de São Paulo, São Carlos, 2008. Disponível em: <www.teses.usp.br/teses/disponiveis/75/75132/tde-18042008.../MariliaMHornR.pdf>. Acesso em: 05/06/2018.
- LIMA, A. P. D.: **Síntese e caracterização de hidrogéis compósitos superabsorventes a base de poli(acrilamida) e vermiculita.** Fortaleza, 2008, 95 p. Dissertação (Mestrado) – Centro de Ciências e Tecnologia, Universidade Federal do Ceará. Fortaleza, 2008.
- MIRONI-HARPAZ, I.; WANG, D. Y.; VENKATRAMAN, S.; SELIKTAR, D. **Photopolymerization of cell-encapsulating hydrogels: Crosslinking efficiency versus cytotoxicity.** Acta Biomaterialia, v. 8, p. 1838-1848, 2012.
- PEREIRA, T. A. **Obtenção e caracterização de nanoemulsões O/A a base de óleo de framboesa, maracujá e pêssego: avaliação de propriedades cosméticas da formulação.** 2011 Universidade de São Paulo, 2011. Disponível em <http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/60/60137/tde-10062011-094747/%3E>. Acesso em: 18/06/2018.
- PEREIRA, T.; GUERREIRO, C.; MARUNO, M.; FERRARI, M.; ROCHA-FILHO, P. **Exotic Vegetable Oils For Cosmetics O/W Nanoemulsion: In Vivo Evaluation.** Molecules, v. 21, n. 3, p. 248, fev. 2016.
- SANTOS, O. D. H.; MORAIS, J. M.; ANDRADE, F. F.; AGUIAR, T. A.; ROCHA FILHO, P. A. **Development of Vegetable Oil Emulsions with Lamellar Liquid-Crystalline Structures. Journal of Dispersion.** Journal of Dispersion Science and Technology, v. 32, n. 3, p. 433– 438, 22 fev. 2011.
- TAHAM, T.; CABRAL, F. A.; BARRAZO, M. A. S. **Extraction of bixin from annato seeds using combined Technologies.** The Journal of Supercritical Fluids, v. 100, p. 175-183, Maio 2015.
- VIEIRA, Í. G. P.; MENDES F. N. P.; GALLÃO, M. I. B.; BRITO, E. S. **NMR study of galactomannans from the seeds of mesquite tree (*Prosopis juliflora* (Sw) DC)** Food Chemistry, v. 101, p. 70-7, 2007.
- WANG, G.; AO, Q.; GONG, K.; WANG, A.; ZHENG, L.; GONG, Y.; ZHANG, X. **The effect of topology of chitosan biomaterials on the differentiation and proliferation of neural stem cells.** Acta Biomaterialia, v.6, p.3630-3639, 2010.

ZHU, J.; MARCHANT, R. E. **Design properties of hydrogel tissue-engineering scaffolds**. Expert Review of Medical Devices, v. 8, p. 607-626, 2011.

ZOU, L. AKOH, C. C. **Antioxidant activities of annatto and palm tocotrienol-rich fractions in fish oil and structured lipid-based infant formula emulsion**. Food chemistry, v. 168, p. 504 – 511, Fevereiro 2015

PETROGRAFIA DA FÁCIES LEUCOGRANÍTICA DO GRANITO SANTO FERREIRA, CAÇAPAVA DO SUL, RS

Data de aceite: 29/11/2019

João Pedro de Jesus Santana

Universidade Federal do Pampa (UNIPAMPA)
Caçapava do Sul, RS

Cristiane Heredia Gomes

Universidade Federal do Pampa (UNIPAMPA)
Caçapava do Sul, RS

Luis Fernando de Lara

Universidade Federal do Pampa (UNIPAMPA)
Caçapava do Sul, RS

Diogo Gabriel Sperandio

Universidade Federal do Pampa (UNIPAMPA)
Caçapava do Sul, RS

RESUMO: O corpo granítico Santo Ferreira, localizado a sudeste da cidade de Caçapava do Sul, apresenta petrografia variada em função do mineral máfico dominante. Adotando este critério como base para classificação, pode-se subdividir o corpo em três fácies distintas, sendo elas: biotita-granitoides com allanita; granitoides leucocráticos; e granitoides transicionais. A partir da coleta de amostras e confecção de seções delgadas destas, é possível caracterizar as fácies deste granito com base em sua composição mineralógica, reconhecida através da análise das seções delgadas no microscópio petrográfico Zeiss. A fácies leucocrática compreende granitoides faneríticos médios a

finos, deformados e foliados, com coloração avermelhada a branca, e composição mineralógica definida por ortoclásio, quartzo, plagioclásio, muscovita, granada, biotita e opacos. Tal foliação destas rochas é marcada pelo estiramento e recristalização de quartzo e ortoclásio, assim como pela formação de subgrãos e neoformação destes minerais. Quando presentes, o alinhamento e orientação de minerais micáceos evidenciam o plano de foliação.

PALAVRAS-CHAVE: petrografia, granitoides, granito Santo Ferreira, leucogranitos.

PETROGRAPHY OF THE LEUCOGRANITIC FACIES OF THE SANTO FERREIRA GRANITE, CAÇAPAVA DO SUL, RS

ABSTRACT: The Santo Ferreira granitic body, located southeast of the city of Caçapava do Sul, presents varied petrography depending on the dominant mafic mineral. Adopting this criterion as a basis for classification, the body can be subdivided into three distinct facies, namely: biotite-granitoids with allanite; leucocratic granitoids; and transitional granitoids. From the collection of samples and the preparation of thin sections of these, it is possible to characterize the facies of this granite based on its mineralogical composition, recognized through the analysis of the thin sections in the

Zeiss petrographic microscope. The leucocratic facies comprise phaneritic medium to thin, deformed and leafy granitoids with reddish to white coloration and mineralogical composition defined by orthoclase, quartz, plagioclase, muscovite, garnet, biotite and opaque. Such foliation of these rocks is marked by the stretching and recrystallization of quartz and orthoclase, as well as the formation of subgrains and neof ormation of these minerals. When present, the alignment and orientation of mycaceous minerals show the foliation plan.

KEYWORDS: petrography, granitoids, Santo Ferreira granite, leucogranites.

1 | INTRODUÇÃO

A região de Caçapava do Sul, centro-sul do estado do Rio Grande do Sul, é marcada pela ocorrência de rochas graníticas variadas. Estas correspondem a dois corpos intrusivos distintos, porém considerados os mesmos pelas suas similaridades petrográficas (Bitencourt, 1983). Um apresenta aproximadamente 250 km² de área aflorante (Nardi et al., 1989), e outro de menor magnitude situado a sudeste deste (Ribeiro, 1970), apresentando formato elíptico e 8 km².

Estas intrusões, denominadas de Complexo Granítico Caçapava do Sul (Bitencourt, 1983) e Granito Santo Ferreira (Ribeiro, 1970) respectivamente, intrudem as rochas metamórficas de baixo grau do Complexo Metamórfico Passo Feio, representadas por filitos, xistos pelíticos, mármore s, anfibolitos, rochas metavulcânicas e metavulcanoclásticas (Bitencourt, 1983).

O corpo granítico Santo Ferreira é representando geomorfologicamente por dois cerros de declividade acentuada (Figura 1), divididos por uma falha de direção N25°W, onde está inserido o arroio Passo Feio (Machado, 2017). Petrograficamente, o Granito Santos Ferreira é constituído por três fácies distintas, sendo elas: biotita-granitoides com allanita; granitoides leucocráticos; e granitoides transicionais. Ambas as fácies são compostas essencialmente de quartzo, ortoclásio, plagioclásio, biotita ou muscovita, e minerais acessórios (allanita, anfibólio, granada e zircão). Todavia, a distinção destas fácies é baseada na presença ou não de um mineral máfico (biotita), onde a fácies com baixo a inexistente teor deste é denominada granitoide leucocrático.

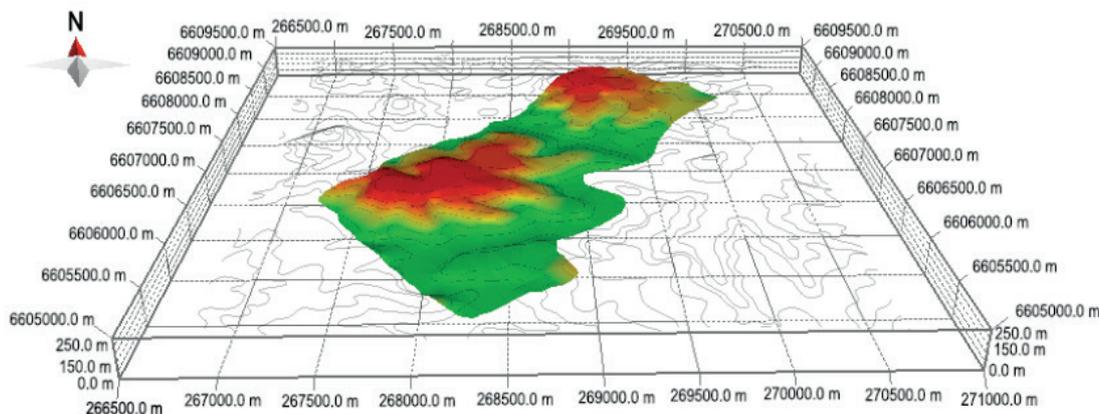


Figura 1: Modelo Digital de Terreno do corpo granítico Santo Ferreira.

Fonte: autores.

Os granitoides leucocráticos, por sua vez, são caracterizados por uma textura fanerítica média a fina, comumente deformados, compostos de quartzo, ortoclásio, plagioclásio, muscovita e granada. A deformação característica destas rochas é marcada pela recristalização dinâmica de quartzo e feldspatos, além da formação de subgrãos destes e alinhamento de minerais micáceos.

Contudo, é notória a escassez de bibliografias na área de estudo, onde informações detalhadas a respeito da petrografia, fácies do corpo e distribuição espacial deste estão incompletas ou inexistentes. Entretanto, é de objetivo da seguinte pesquisa realizar uma caracterização petrográfica de detalhe da fácies leucogranítica do granito Santos Ferreira, assim como a distribuição espacial destas fácies, trazendo novas informações sobre este corpo geológico e, assim, contribuir com o enriquecimento do conhecimento científico da área.

2 | COMPLEXO METAMÓRFICO PASSO FEIO

O Complexo Metamórfico Passo Feio (BITENCOURT, 1983) corresponde ao embasamento metamórfico da área de estudo, que contorna o Granito Santo Ferreira e o Complexo Granítico Caçapava do Sul. O Complexo Metamórfico Passo Feio abrange rochas como xistos, filitos, anfibolitos, mármore, quartzitos, cornubianitos e rochas calcossilicatadas (BITENCOURT, 1983).

Estas rochas, segundo Fragozo-Cesar (1991), têm sua gênese explicada pela obdução de um fragmento de crosta oceânica neoproterozoica devido ao fechamento do Oceano Charrua, durante a Orogênese Brasileira. Esta sequência metavulcanossedimentar teria sido metamorfizada na fácies xisto verde a anfibolito inferior durante a Orogênese Brasileira (RIBEIRO et al., 1966; BITENCOURT, 1983; NARDI & BITENCOURT, 1989; UFRGS, 1998).

O Complexo Metamórfico Passo Feio apresenta dois eventos metamórficos

regionais (M1 e M2), acompanhados por duas fases deformacionais (D1 e D2) e uma terceira fase deformacional (D3), posterior a estes eventos (BITENCOURT, 1983). O evento metamórfico M1, relacionado a fase deformacional D1, é caracterizado por um pico termal, da ordem da fácies anfíbolito. Este é evidenciado microscopicamente por uma associação mineralógica de porfiroblastos de granada, cloritoide e estauroлита em metapelitos; e por porfiroblastos de hornblenda, actinolita e diopsídio em anfíbolitos e rochas portadoras de anfíbólio. A presença de andaluzita, embora pontual, caracteriza um evento de baixa pressão (BITENCOURT, 1983).

O segundo evento metamórfico (M2), relacionado a segunda fase deformacional (D2), é marcado por um retrometamorfismo de fácies xisto verde aliado a uma forte deformação. Este evento se manifesta na reestruturação de porfiroblastos de granada e estauroлита por clorita e/ou biotita em metapelitos; pela diminuição do tamanho de grão em xisto grosseiro e pela substituição de hornblenda por actinolita na borda de porfiroclastos de hornblenda em rochas portadoras de anfíbólio. Durante este evento, a orientação e recristalização sin-cinemática dos minerais definem os planos de foliação metamórfica regional das rochas.

A terceira e última fase deformacional (D3) é responsável pela estruturação atual do complexo, que se apresenta distribuído ao longo de uma estrutura antiformal regional, onde o Complexo Granítico Caçapava do Sul situa-se no núcleo desta estrutura. Esta estrutura é mergulhante para noroeste, cujo eixo apresenta baixo caimento para nordeste e sudoeste. O metamorfismo regional registrado neste complexo é datado em 700 Ma por Remus et al. (2000) pelo método U-Pb em zircões retrabalhados por este evento.

Bitencourt (1983) defende que a intrusão do Complexo Granítico Caçapava do Sul não afetou as rochas metamórficas do Passo Feio, visto que não é observado o desenvolvimento de cornubianitos típicos. Ribeiro & Fantinel (1978) defendem que a intrusão do corpo granítico promoveu um metamorfismo de contato nestas rochas, transformando xistos em cornubianitos. Contudo, neste trabalho, não é especificado a distribuição e extensão da auréola de influência.

Fragoso-Cesar (1980) sugere que a intrusão granítica gerou um domo termal nas rochas metamórficas próximas. A auréola de influência desta intrusão também é descrita por Leinz et al. (1941), Ribeiro et al. (1966), Ribeiro (1970) e Remus et al. (2000) como a ocorrência localizada de escarnitos, cornubianitos e depósitos de sulfetos hospedados nas rochas metamórficas do Complexo Metamórfico Passo Feio.

3 | COMPLEXO GRANÍTICO CAÇAPAVA DO SUL E GRANITO SANTO FERREIRA

O Complexo Granítico Caçapava do Sul (BITENCOURT, 1983) é uma intrusão

granítica de proporções batolíticas, que apresenta formato elíptico com eixo de maior alongação norte-sul. Este corpo, de dimensões aproximadas de 25 por 10 km, expõe-se na superfície em uma área de 250 km² (NARDI & BITENCOURT, 1989).

Inicialmente foi descrito por Leinz *et al.* (1941) como Batólito Granítico de Caçapava do Sul, depois recebeu outras designações como Granito de Caçapava por Ribeiro *et al.* (1966). Este corpo intrusivo se encontra encaixado em rochas metavulcanossedimentares do Complexo Metamórfico Passo Feio (BITENCOURT, 1983), fazendo contato nítido e concordante com as rochas desse complexo.

A rochas que compreendem este Complexo Granítico Caçapava do Sul são biotita-granodioritos, tonalitos, quartzo-dioritos com hornblenda, e monzogranitos a sienogranitos contendo biotita e muscovita ocasionalmente (NARDI & BITENCOURT, 1989). A granulação dessas rochas varia entre média a fina, frequentemente porfiroclástica, e pronunciada foliação milonítica marcada pela orientação de filossilicatos e estiramento do quartzo e feldspato (PORCHER & LOPES, 2000). Estas rochas são distinguidas em três fácies petrográficas distintas, sendo elas: i) biotita-granitoides, representados por rochas de coloração acinzentada quando frescas e róseas quando alteradas, contendo teores variáveis de biotita e allanita como mineral acessório característico, predominantes nas porções sul, sudoeste e oeste do corpo; ii) leucogranitoides, compreendendo rochas de coloração rósea com baixo conteúdo de minerais máficos, possuindo por vez muscovita e granada, predominantes nas porções norte e nordeste do corpo; iii) granitoides transicionais, os quais apresentam uma variação contínua no teor de minerais máficos e félsicos, composicionalmente intermediários às outras duas fácies (NARDI & BITENCOURT, 1989).

O desenvolvimento de feições de metamorfismo de contato entre os dois complexos é antagônico na literatura científica. Bitencourt (1983) e Nardi & Bitencourt (1989) não reconhecem o desenvolvimento de *hornfels* (também denominados de cornubianitos) ao longo do contato das litologias. Todavia, Leinz *et al.* (1941), Ribeiro *et al.* (1966), Ribeiro (1970), Ribeiro & Fantinel (1978) e Remus *et al.* (2000) defendem que a intrusão granítica promoveu a formação de cornubianitos, escarnitos, depósitos de sulfetos e um domo termal nas rochas metamórficas encaixantes (FRAGOSO-CESAR, 1980).

Nardi & Bitencourt (1989) sugerem que a assinatura geoquímica do Complexo Granítico Caçapava do Sul é cálcio-alcálica com idade de 600 Ma (Rb-Sr e K-Ar em biotita) (Soliani Jr. 1986). Leite *et al.* (1995), sugerem uma idade mais antiga, em torno de 2.394 a 1.942 Ma (SHRIMP) em zircões herdados, 561±6 Ma para zircões interpretados como pertencentes ao protólito do complexo, e 540±11 Ma para o evento magmático. Remus *et al.* (1997) obtiveram idades de 565±14 Ma (U-Pb, SHRIMP) para zircões magmáticos de leucogranitoides avermelhados não-foliados

da porção norte do batólito. Remus *et al.* (1999), utilizando da mesma metodologia citada acima, obtiveram uma idade de 562 ± 8 Ma para a idade de cristalização do complexo.

O Granito Santo Ferreira foi inicialmente relatado por Leinz *et al.* (1941) como uma apófise do Complexo Granítico Caçapava do Sul, que apresentava mineralizações de cobre, como calcocita e carbonatos, e hematita. Ribeiro *et al.* (1966) descreveram o grande número de apófises existentes na região do Granito Santo Ferreira e sua influência nas rochas encaixantes.

Ribeiro (1970), em trabalho de mapeamento geológico da folha Bom Jardim, define formalmente o Granito Santo Ferreira como unidade litológica (*stock*), da seguinte forma:

“O Granito Santo Ferreira é um pequeno “*stock*” a sudeste de Caçapava e em tudo similar ao mesmo, sendo nada mais do que uma de suas protuberâncias. Penetra com relação de intrusão nas rochas da Formação Vacacaí, desenvolvendo nelas metamorfismo de contato do fácies anfibolítico e é capeado em seu bordo leste, em pequenas secções pelas Formações Santa Bárbara e Guaritas. As mesmas relações do Granito de Caçapava são válidas para o “*stock*” Santo Ferreira. Este nome foi tirado do proprietário das terras em que esta massa granítica se situa” (RIBEIRO, 1970, p. 55).

Vários autores como Bitencourt (1983); Nardi & Bitencourt (1989), Sartori & Kawashita (1989) e UFRGS (1998) sugerem que o Granito Santo Ferreira reproduz as mesmas feições geológico-estruturais observadas no Complexo Granítico Caçapava do Sul. A proximidade geográfica das duas intrusões, juntamente com suas semelhanças petrográficas, geoquímicas e geocronológicas possibilitaram o agrupamento dos dois corpos em uma única unidade. Segundo Sartori & Kawashita (1989), o Granito Santo Ferreira compreende rochas sienograníticas a monzograníticas de assinatura geoquímica cálcio-alcálica, datadas de 552 ± 8 Ma (Rb-Sr, rocha total).

UFRGS (1998) descrevem o Granito Santo Ferreira como uma associação de rochas de granulação fina a grossa, com textura milonítica muito fina a fina marcada pelo estiramento do quartzo, *augens* de feldspato alcalino, microestruturas do tipo mica-*fish* e formação de subgrãos de quartzo, além de feldspato com evidências de recristalização dinâmica. A mineralogia do corpo é definida por feldspato alcalino, plagioclásio, quartzo, biotita, muscovita granada, zircão e minerais opacos. Ao longo das bordas da intrusão é possível observar veios de hematita preenchendo fraturas de direção NE-SW, concordantes com a foliação das rochas encaixantes.

4 | METODOLOGIA

A presente pesquisa foi realizada em três etapas distintas, sendo elas: etapa de

campo; etapa pós-campo; e etapa de análise e integração de dados.

Com a finalidade de se efetivar uma investigação de mapeamento geológico do corpo granítico Santos Ferreira, realizou-se a etapa de campo. Juntamente com isto, procedeu-se com a obtenção de amostras de mão dos litotipos a serem estudados.

Posteriormente, investigou-se petrograficamente em nível de detalhe as amostras previamente coletadas no Laboratório de Mineralogia e Petrografia da Universidade Federal do Pampa (Unipampa). Com os dados macroscópicos obtidos, 13 amostras foram selecionadas para a laminação. As lâminas petrográficas foram confeccionadas em laboratório particular, e posteriormente analisadas ao microscópio petrográfico binocular Zeiss de luz transmitida com lentes de aumento de 5x 10x 20x e 50x do Laboratório de Microscopia da Unipampa, concretizando a etapa de pós-campo.

A fim de se substancializar a etapa de análise e integração dos dados, reuniu-se todos os dados obtidos nas etapas anteriores, gerando mapas geológicos e de fácies da área de estudo, assim como interpretações petrográficas e petrológicas expressas ao longo do desenvolvimento da pesquisa.

5 | RESULTADOS E DISCUSSÕES

As rochas plutônicas do corpo intrusivo Santos Ferreira compreendem granitoides faneríticos médios a finos, holocristalinos, inequigranulares seriados, apresentando coloração avermelhada a branca na fácies fresca, variando de acordo com a composição mineralógica da fácies. Colorações amarronzadas a vermelho alaranjadas são verificadas nas porções alteradas.

As variações do conteúdo de minerais máficos, como a biotita, possibilita a distinção do corpo intrusivo em três diferentes fácies, sendo elas: os biotita-granitoides, os leucogranitoides e os granitoides transicionais, apresentando características intermediárias às duas fácies anteriormente citadas (Figura 2) Entretanto, o objetivo da atual pesquisa é a caracterização da fácies leucogranitoides.

A fácies leucogranitoides é composta de sienogranitos leucocráticos, de textura fanerítica média a fina, holocristalina, equigranular, com coloração branca, comumente foliados e deformados. Tal foliação é definida pelo estiramento e recristalização de quartzo e ortoclásio, assim como pela formação de subgrãos e neoformação de quartzo. O alinhamento e orientação de minerais micáceos, quando presentes, evidenciam o plano de foliação. A petrografia desta fácies é definida por conteúdos variáveis de ortoclásio, quartzo, plagioclásio, muscovita, granada, biotita e opacos, nesta ordem de abundância.

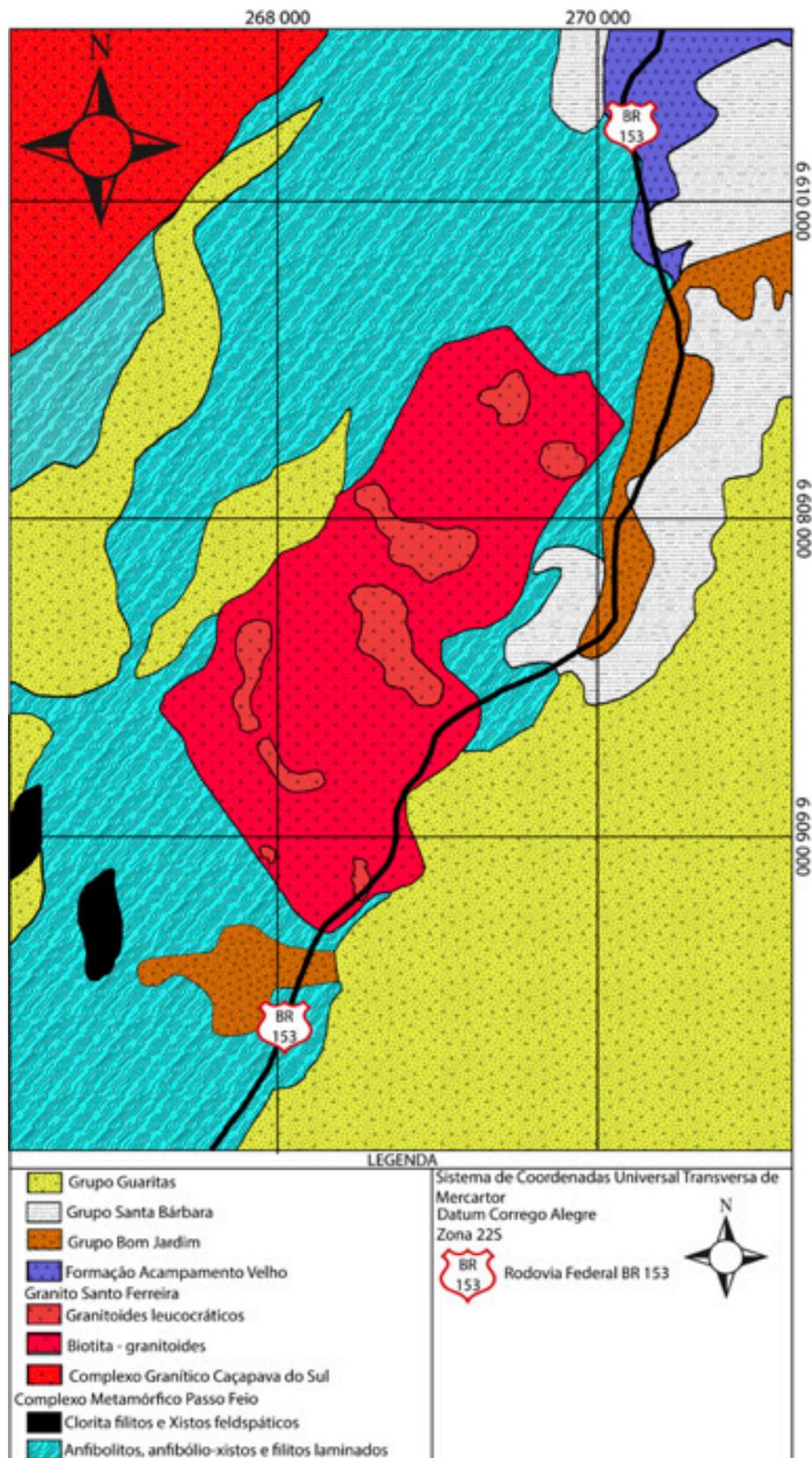


Figura 2: Mapa Geológico e de fácies do Granito Santo Ferreira.

Fonte: modificado de UFRGS (1998).

O ortoclásio (Figura 3A) ocorre subédrico a anédrico, prismáticos, com raras maclas Carlsbad, extinção ondulante e, por vez como formação de subgrãos. Pertitas e estruturas de deformação interna são comumente verificadas, assim

como inclusões de quartzo e feldspato. Porfiroclastos rotacionados (augens) estão presentes, apresentando-se arredondados e alongados paralelamente a foliação, com extinção ondulante e formação de subgrãos (Figura 3B e C).

O quartzo (Figura 3D e E) é anédrico, inequigranular, exibindo habitualmente contatos serrilhados, extinção ondulante, formação de subgrãos, e recristalização dinâmica. Todavia, ocorre comumente concentrados na forma de fitas de quartzo.

O plagioclásio (Figura 3F) é subédrico, prismático, contendo extinção ondulante, macla polissintética interrompida e macla em cunha (kinkband). Observa-se zonações químicas internas e a neoformação de albitas, que são xenomórficos límpidos, além de alterações para sericita, calcita e micas brancas. Os teores de An medidos variam entre An50 a An60, correspondendo ao campo da labradorita.

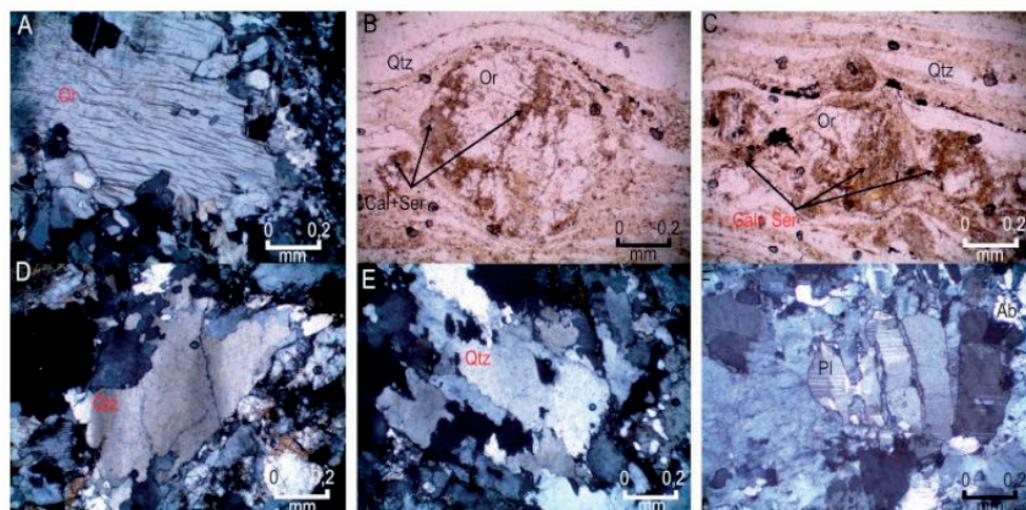


Figura 3: Feições microscópicas das rochas leucocráticas do Granito Santos Ferreira. A: Ortoclásio com perfitas; B: Porfiroclasto de Ortoclásio envolto por fitas de Quartzo; C: Porfiroclastos de Ortoclásio exibindo estrutura em boudin; D: Quartzo com extinção ondulante; E: Subgrãos de Quartzo; F: Plagioclásios com macla polissintética e Albita neoformada. Legenda: Or = Ortoclásio; Qtz = Quartzo; Ab = Albita; Cal = Calcita; Ser = Sericita. Amplio de 5x, escala: 0,2 mm. Figuras A, D, E e F em Nicóis Cruzados

Fonte: Autores.

A muscovita (Figura 4A) é subédrica a euédrica, lamelar, de extinção ondulante, levemente deformada e sem alteração. Sua coloração varia entre tons de azul escuro de 2ª ordem a tons de verde de 3ª ordem. Todavia, a ocorrência deste mineral é restrita a fácies leucocrática.

A granada, por sua vez, varia de euédrica a subédrica, isotrópica e de relevo alto, apresentando-se comumente fraturada, inalterada e distribuída na forma de agregados localizados. Todavia, é comum a ocorrência deste mineral próximo à muscovita (Figura 4B e C).

A biotita, quando presente, é subédrica, lamelar, de coloração amarronzada e alteração para clorita e hidróxidos de ferro (Figura 4D). Tais alterações, quando não substituíram o mineral por completo, concentram-se ao longo dos planos de clivagem

do mineral. Entretanto, fraturas secantes ou próximas às biotitas estão comumente preenchidas por minerais secundários oriundos da degradação deste mineral.

Os minerais opacos, provavelmente magnetita ou hematita, possuem formato idiomórfico a subidiomórfico e hábito cúbico. A baixa concentração destes minerais na fácies leucogranítica, assim como de biotitas e minerais ferro-magnesianos, pode ser explicada pela deficiência de elementos siderófilos no magma, onde estes provavelmente foram consumidos pela cristalização de fases ferro-magnesianas em fácies anteriores.

A matriz milonítica destes granitoides é composta por quartzo e feldspatos alcalinos (ortoclásio), além de muscovita, sericita, calcita e micas brancas. Fitas de quartzo (Figura 4E e F) e minerais micáceos, quando presentes, definem o plano de foliação da rocha. A partir da razão matriz/minerais, previamente definida por Sibson (1977), é possível classificar estas rochas como protomilonitos a milonitos.

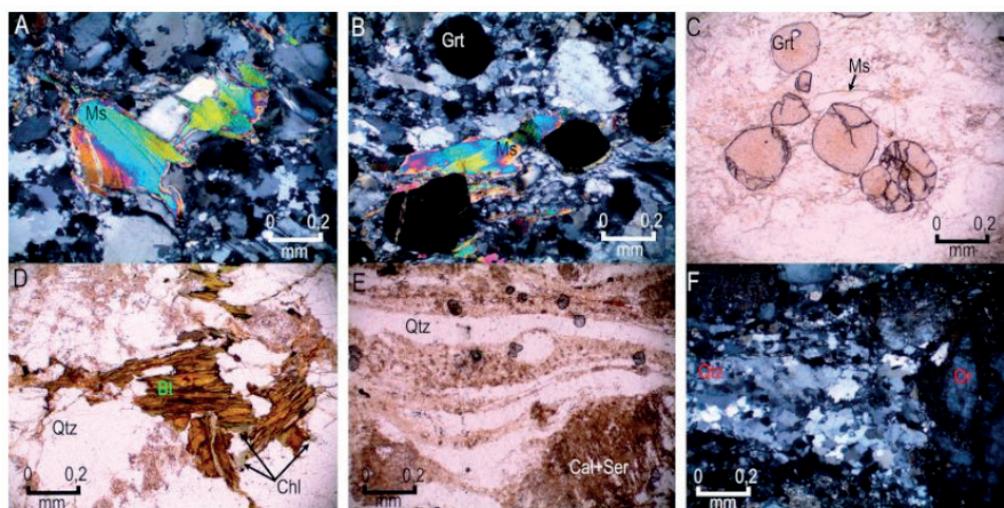


Figura 4: Feições microscópicas das rochas leucocráticas do Granito Santos Ferreira. A: Muscovitas subédricas; B: Agregado de Granadas com Muscovitas; C: Agregado de Granadas e Muscovita; D: Biotita alterada para clorita e hidróxidos de ferro; E: Fitas de Quartzo; F: Fitas de Quartzo e porfiroclasto de Ortoclásio. Legenda: Or = Ortoclásio; Qtz = Quartzo; Ms = Muscovita; Grt = Granada; Chl = Clorita; Cal = Calcita; Ser = Sericita. Amplio de 5x, escala de 0,2 mm.

Figuras A, B e F em Nicóis Cruzados

Fonte: Autores.

Dados da bibliografia indicam temperaturas da ordem de 400 a 500° C para os processos de recristalização e formação de subgrãos do quartzo, e para a formação de extinção ondulante e afinamento de maclas nos feldspatos (Passchier & Trouw, 2005; Stipp *et al.*, 2002). Estes autores definem o intervalo de 450 a 600° C para os processos de recristalização e formação de novos grãos de feldspato alcalino. A partir destes dados, pode-se estabelecer um intervalo aproximado de temperatura entre 400 a 450°C para a deformação ocorrida nas rochas do corpo granítico estudado

6 | CONSIDERAÇÕES FINAIS

O corpo granítico Santo Ferreira, situado a sul-sudeste da cidade de Caçapava do Sul (RS), apresenta três fácies petrográficas distintas em função do conteúdo de minerais máficos. A fácies leucogranítica composta de ortoclásio, quartzo, plagioclásio, muscovita, granada, biotita e opacos; apresenta textura fanerítica média a fina, equigranular, com grau de cristalização holocristalino.

Estas rochas apresentam deformação bem evidente, marcada pela recristalização e formação de subgrãos de quartzo e feldspato alcalino, classificadas segundo Sibson (1977) como protomilonitos a milonitos. A partir de dados da bibliografia, pode-se estimar o intervalo de 400 a 450°C para os processos deformacionais ocorridos.

REFERÊNCIAS

BITENCOURT, M. F. **Metamorfitos da região de Caçapava do Sul, RS: geologia e relações com o corpo granítico**. Simpósio Sul-brasileiro de Geologia, v. 1, p. 37-48, 1983.

FRAGOSO-CESAR, A. R. S. **O Cráton Rio de La Plata e o Cinturão Dom Feliciano no Escudo Uruguaio - Sul-rio-grandense**. Congresso Brasileiro de Geologia, ed. 31. Balneário Camboriú. Anais Balneário Camboriú: SBG, n.5, p. 2879-2892, 1980

FRAGOSO-CESAR, A. R. S. **Tectônica de placas no Ciclo Brasiliani: as orogênicas dos cinturões Dom Feliciano e Ribeiro no Rio Grande do Sul**. Universidade Federal de São Paulo (USP). Tese de Doutorado, São Paulo: Instituto de Geociências - USP, 366p, 1991

LEINZ, V.; BARBOSA, A.; TEIXEIRA, E. **Mapa Geológico Caçapava-Lavras 1:200.000**. Porto Alegre: Secr. Agric. Ind. Com. Dep. Prod. Min. Boletim n. 90, 1941

LEITE, J. A. D.; MCNAUGHTON, N. J.; HARTMANN, L. A.; CHEMALE Jr., F.; REMUS, M. V. D. **Shrimp U/PB zircon dating applied to the determination of tectonic events: the example of the Caçapava do Sul batholith, Pedreira Inducal, Caçapava do Sul, Brazil**. In: SIMPÓSIO NACIONAL DE ESTUDOS TECTÔNICOS, 5, Gramado, 1995. Boletim de Resumos Expandidos... Gramado: SBG, p. 387-388, 1995

MACHADO, B. N. **Geologia e paragênese mineral das mineralizações no granito Santo Ferreira, Sudeste de Caçapava do Sul-RS**. 2017.

NARDI, L. V. S.; BITENCOURT, M. F. A. S. **Geologia, petrologia e geoquímica do Complexo Granítico de Caçapava do Sul, RS**. Revista Brasileira de Geociências, v. 19, n. 2, p. 153-169, 1989.

PASSCHIER, Cees W.; TROUW, Rudolph A.J. **Microtectonics**. Springer Science & Business Media, 2005.

PORHER, C. A.; LOPES, R. C. **Programa Levantamentos Geológicos Básicos do Brasil. Cachoeira do Sul, Folha SH22-Y-A**. Estado do Rio de Grande do Sul. Escala 1:250.000. Brasília: CPRM, 2000

REMUS, M. D. V.; HARTMANN, L. A.; MCNAUGHTON, N. J.; FLETCHER, I. R. **Shrimp U-Pb zircon ages of volcanism from the São Gabriel Block, southern Brazil**. In: **Simpósio sobre vulcanismo e ambientes associados**. Anais... Boletim de Resumos, p. 83, 1999.

REMUS, M. V. D.; HARTMANN, L. A.; MCNAUGHTON, N. J.; GROVES, D. I.; FLETCHER, I.R. **The**

link between hydrothermal epigenetic copper mineralization and the Cacapava Granite of the Brasiliano Cycle in southern Brazil. Journal South American Earth Sciences, p.191-216, 2000.

REMUS, M. V. D.; MCNAUGHTON, N. J.; HARTMANN, L. A.; FLETCHER, I. R. **U-Pb SHRIMP Zircon Dating and Nd Isotope Data of Granitoids of the São Gabriel Block, Southern Brazil: evidence for an Archaean/Paleoproterozoic basement.** In: International Symposium On Granites And Associated Mineralizations, 2, Salvador, 1997. Extended Abstracts... Salvador: CBPM/SGM, p.271-272, 1997

RIBEIRO, M. **Geologia da Folha de Bom Jardim,** Boletim Div. Geol. Min. Bras, Rio de Janeiro, n.247, p. 1-142, 1970

RIBEIRO, M.; BOCCHI, P. R.; FIGUEIREDO, P. M. **Geologia da Quadrícula de Caçapava do Sul, Rio Grande do Sul, Brasil.** Boletim DNPM DFPM, Porto Alegre, n. 127, 1966.

RIBEIRO M.; FANTINEL, L.M. **Associações Petrotectônicas do Escudo Sul-Riograndense: Tabulação e distribuição das associações petrotectônicas do Escudo do Rio Grande do Sul.** Iheringia, Série Geologia, Porto Alegre, 1978, n. 5, p.19-54, 1978.

SARTORI, P. L. P.; KAWASHITA, K. **Petrologia e geocronologia do stock Granítico Santo Ferreira e sua correlação com o Batólito Granítico de Caçapava do Sul, RS.** Acta Geológica Leopoldensia. Brasil: 1989, n. 29, p. 131-142, 1989

SIBSON, R. H. **Fault rocks and fault mechanisms.** Journal of the Geological Society, v. 133, n. 3, p. 191-213, 1977.

SOLIANI Jr., E. **Os Dados Geocronológicos do Escudo Sul-Rio-Grandense e Suas Implicações de Ordem Tectônica.** São Paulo. Tese (Doutorado) - em Geociências, Universidade de São Paulo. 425 p., 1986

Stipp, M., Stünitz, H., Heilbronner, R., Schmid, S. M. **Dynamic recrystallization of quartz: correlation between natural and experimental conditions.** Geological Society, London, Special Publications, 200(1), 171-190, 2002.

UFRGS. **Mapeamento Geológico 1:25000: Projeto Caçapava do Sul.** Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 1998.

PRODUÇÃO DE BIOSURFACTANTE COM O USO DE POLISSACARÍDEO NATURAL E GLICERINA COMO FONTES DE CARBONO ALTERNATIVAS

Data de aceite: 29/11/2019

Ana Luiza Beserra da Silva

Universidade Estadual do Ceará, Centro de Ciências e Tecnologia.

Fortaleza – Ceará

Katiany do Vale Abreu

Universidade Estadual do Ceará, Centro de Ciências e Tecnologia.

Fortaleza – Ceará

Liange Reck

Universidade Estadual do Ceará, Centro de Ciências e Tecnologia.

Fortaleza – Ceará

Maria Roniele Félix Oliveira

Universidade Estadual do Ceará, Centro de Ciências e Tecnologia.

Fortaleza – Ceará

Stephany Swellen Vasconcelos Maia

Universidade Estadual do Ceará, Centro de Ciências e Tecnologia.

Fortaleza – Ceará

Danielle Maria Almeida Matos

Universidade Estadual do Ceará, Centro de Ciências e Tecnologia.

Fortaleza – Ceará

Carlucio Roberto Alves

Universidade Estadual do Ceará, Centro de Ciências e Tecnologia.

Fortaleza – Ceará

RESUMO: Biossurfactantes são compostos ativos de superfície produzidos por microrganismos que conferem uma grande variedade de propriedades, incluindo a capacidade de reduzir a tensão superficial e interfacial de sistemas líquidos e sua principal vantagem é o fato de possuírem baixos impactos ambientais em relação aos detergentes químicos convencionais. Contudo, sua produção em grande escala ainda necessita de grandes investimentos. Tendo em vista a necessidade, o objetivo deste trabalho foi estudar o uso de um polissacarídeo natural e a glicerina como fontes alternativas para o metabolismo de microrganismos produtores de biossurfactantes. Onde, mostraram-se promissoras para produção do bioproduto, com a glicerina apresentando melhores resultados.

PALAVRAS-CHAVE: Biossurfactante. Fontes alternativas. Tensão superficial.

BIOSURFACTANT PRODUCTION WITH THE USE OF NATURAL POLYSACCHARIDE AND GLYCERIN AS ALTERNATIVE CARBON SOURCES

ABSTRACT: Biosurfactants are surface active compounds produced by microorganisms that impart a wide range of properties, including the ability to reduce surface and interfacial tension of liquid systems and their main advantage is

that they have low environmental impacts over conventional chemical detergents. However, its large-scale production still needs major investments. Given the need, the objective of this work was to study the use of a natural polysaccharide and glycerin as alternative sources for the metabolism of biosurfactant producing microorganisms. Where they showed promise for bioproduct production, with glycerin presenting better results.

KEYWORDS: Biosurfactant. Alternative sources. Superficial tension.

1 | INTRODUÇÃO

A cada ano a poluição ambiental causada por derivados do petróleo e o acúmulo de resíduos oleosos emitidos pelas indústrias vem atingindo grandes proporções. Por serem compostos hidrofóbicos, os microrganismos não conseguem fazer o processo de degradação e um dos métodos mais investigados para a resolução deste problema é a utilização de compostos surfactantes (SILVA *et al.*, 2010).

Os surfactantes são compostos químicos de grande importância constituídos de duas frações distintas, uma hidrofóbica (apolar) e uma hidrofílica (polar) e sua principal propriedade é a capacidade de reduzir a tensão superficial que nada mais é uma força que age na superfície de um líquido reduzindo a área superficial (CÁUPER *et al.*, 2017). Porém, por serem de origem química e por não possuírem biodegradabilidade não são a melhor opção para este tipo de aplicação.

Desta maneira, há a procura por surfactantes de origem naturais, como os biosurfactantes, que são produtos metabólicos de origem naturais e são classificados de acordo com sua composição química e/ou origem microbiológica (SILVA *et al.*, 2010). Os biosurfactantes estão diretamente envolvidos no processo de remoção de óleo e produtos relacionados ao petróleo do meio ambiente. Onde, possuem propriedades como emulsificação, separação, umedecimento, solubilização, demulsificação, inibição de corrosão, redução de viscosidade de líquidos e redução das tensões superficiais e interfaciais de sistemas líquidos (OLIVEIRA, 2010). Por apresentarem estas propriedades, eles podem ser utilizados na agricultura, indústria farmacêutica, higiene pessoal e produtos de processamento de alimentos, entre outros (SOURAV *et al.*, 2015; LIMA *et al.*, 2017). Além disso, apresentam vantagens sobre os surfactantes sintéticos, considerando sua biodegradabilidade e baixa toxicidade (LIMA *et al.*, 2017).

Apesar de todas as características apresentadas pelos surfactantes naturais, ainda possuem altos custos de produção que são incompatíveis com as aplicações industriais, portanto, para o seu desenvolvimento, é fundamental a redução de custos, onde o uso de matérias-primas de baixo custo pode ser uma alternativa para esta questão econômica (MAKKAR e CAMEOTRA, 2002; MERCADE *et al.*, 1993;

MUKHERJEE e DAS, 2005; OLIVEIRA *et al.*, 2013).

Os polissacarídeos naturais apresentam-se como uma boa opção como fonte de carbono para crescimento microbial, por conta de sua origem biológica, sua habilidade em formar géis, sua capacidade de interagir com espécies dissolvidas e outras moléculas como proteínas e lipídios, além do fato de que alguns polissacarídeos apresentarem propriedades similares a polímeros sintéticos (YANG e DU, 2003).

Outra possível fonte de carbono é a glicerina, pois, os setores industriais que naturalmente utilizam a glicerina são incapazes de absorver o volume gerado devido ao aumento da produção de biodiesel, acarretando um volume excedente no mercado nacional o que, por consequência, ocasiona sua desvalorização (GONÇALVES *et al.*, 2006), resultando em um menor custo e é considerado uma fonte de carbono altamente eficiente para a obtenção de energia metabólica (MAHNKE *et al.*, 2013).

Considerando que para a produção de biossurfactantes é fundamental a redução de custos de produção, onde o uso de matérias-primas de baixo custo pode ser uma alternativa para esta questão econômica, o objetivo deste trabalho foi estudar o uso de polissacarídeos naturais e a glicerina como substratos alternativos, de baixo custo, ricos em nutrientes para obtenção deste bioproduto de elevado interesse comercial excretado por microrganismos do gênero *Bacillus* sp.

2 | METODOLOGIA

2.1 Repique

A bactéria em estudo LUB P1, foi isolada do efluente da Lubnor em meio de cultura TSA (Tryptic Soy Agar). Foram realizados repiques em placas contendo ágar APGE (ágar 15 g/L, peptona 5,0 g/L, glicose 5,0 g/L e extrato de levedura 2,5 g/L) para a preparação do pré-inóculo da bactéria isolada e em seguida foram incubadas em estufa microbiológica a 30 °C, por 24 horas. Após este período de incubação, tempo em que o microrganismo se encontra na sua fase exponencial de crescimento, transferiu-se três alçadas da cultura para frascos de erlenmeyer de 250 mL contendo 70 mL de meio de propagação do inóculo. Os frascos inoculados foram incubados em agitador rotatório de bancada tipo *shaker* a 30 °C, 150 rpm por 24 h.

Em seguida, os inóculos foram adicionados ao meio de cultivo, para o volume de fermentação de 70 mL em cada erlenmeyer, no qual as culturas permaneceram sob agitação contínua de 150 rpm, a 30 °C por 48 h, 72 h e 96 h. O Caldo nutriente era composto por: 20 g/L do polissacarídeo natural e/ou da glicerina, 1,0 g/L de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, 5,0 g/L de extrato de levedura, 13,40g/L de Na_2HPO_4 , 3,0g/L de KH_2PO_4 , 2,7g/L de NaCl e 0,6g/L de $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ por litro de água destilada, com pH 7,0 (MORÁN *et al.*, 2000, com modificações). A concentração que foi utilizada para o inóculo foi de 5% e ao meio pronto foi acrescido 0,1% (v/v) de solução de micronutrientes composta

por 10,95 g de $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; 5,0 g de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; 1,54 g de $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$; 0,39 g de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; 0,25 g de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e 0,17 g $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ por litro de água. Os pH de todos os meios de cultivo foram ajustados para 7,0 e esterilizados a 110 °C, por 10 minutos antes do início dos ensaios.

2.2 Extração de biossurfactantes

para extração de biossurfactantes, o caldo fermentado foi centrifugado após as 48 h, 72 h e 96 h a 10.000 g por 20 minutos para separação da biomassa. Antes da remoção de células, verificou-se o pH, ajustando-o para 7,0 quando o mesmo estivesse $\leq 5,0$, uma vez que o biossurfactante precipita em pH ácido, podendo haver perdas do bioproduto juntamente as células microbianas na centrifugação.

Para extração do biossurfactante produzido, ajustou-se o pH do sobrenadante livre de células para 2,0 com HCl puro, uma vez que o volume é cerca de 2,0 L e a utilização de ácido diluído diluiria significativamente o caldo fermentado. O meio acidificado foi deixado em repouso *overnight* a 4 °C para formação do precipitado. Após esse período, centrifugou-se novamente a 10.000 g por 20 minutos, para recuperação do biossurfactante.

2.3 Determinação da produção de biomassa e surfactante bruto

Tanto a produção de biomassa quanto a produção do biossurfactante bruto foram determinados através do peso seco. Onde, antes do processo de centrifugação os tubos *falcon* limpos e secos, pós-estufa a 60° C, foram pesados três vezes e após a centrifugação foi feito o mesmo processo com os tubos *falcon* contendo a biomassa e o surfactante bruto.

2.4 Tensão superficial

O monitoramento da produção de biotensoativos foi realizado medindo a tensão superficial do caldo livre de células, a 25 °C, segundo o método de anel de Nouy, utilizando um tensiômetro Krüss, modelo K6 (COSTA *et al.*, 2006). O equipamento foi previamente calibrado com água destilada na mesma temperatura. A redução da tensão superficial foi calculada utilizando a Equação 1:

$$\text{Redução da Tensão Superficial} = \frac{\text{TS}_{t=\text{oh}} - \text{TS}_{t=\text{ti}}}{\text{TS}_{t=\text{oh}}} * 100 \quad (1)$$

2.5 Índice de emulsificação

O índice de emulsificação foi determinado de acordo com Cooper e Goldenberg (1987) e Makkar e Cameotra (1997) com pequenas modificações: 2,0 mL do meio de cultura fermentado livre de células foram adicionados em tubos de ensaio, foi

adicionado o mesmo volume de diferentes fontes hidrofóbicas (querosene e óleo de soja) e foram agitados em vórtex por dois minutos, em alta rotação. Calculou-se a razão entre a altura da região emulsificada e altura total após 24 horas, de acordo com a Equação (2) proposta por Wei *et al.* (2005) O teste do índice de emulsificação foi realizado em duplicata.

$$IE_{24}(\%) = \frac{H_{FE}}{H_{TOTAL}} \times 100 \quad (2)$$

Sendo H_{FE} a altura da fase emulsionada e H_{TOTAL} a altura total da solução.

3 | RESULTADOS

Amostra	Polissacarídeo Natural		Glicerina	
	Biomassa g/L	pH	Biomassa g/L	pH
48 horas	1,5383 ± 0,01	7,32 ± 0,01	2,9823 ± 0,15	6,72 ± 0,03
72 horas	1,3013 ± 0,80	7,37 ± 0,0	3,5403 ± 0,03	6,28 ± 0,06
96 horas	2,5493 ± 0,61	7,33 ± 0,02	1,7213 ± 0,58	6,23 ± 0,04

Tabela 1 – Resultados para produção de biomassa e pH da bactéria LUB P1 com fontes de carbono alternativas e diferentes tempos de fermentação na concentração de 5% de inóculo em g/L

Amostra	Polissacarídeo Natural		Glicerina	
	Produção de surfactante	Tensão Superficial	Produção de surfactante	Tensão Superficial
48 horas	1,13 ± 0,03	30,0 ± 0,0	1,62 ± 0,20	28,9 ± 0,14
72 horas	0,93 ± 0,09	29,5 ± 0,0	1,47 ± 0,13	28,0 ± 0,0
96 horas	1,10 ± 0,12	29,5 ± 0,0	0,65 ± 0,37	28,3 ± 0,35

Tabela 2 – Resultados para produção de biossurfactante e tensão superficial da bactéria LUB P1 com fontes de carbono alternativas e diferentes tempos de fermentação na concentração de 5% de inóculo em g/L

Amostra	Polissacarídeo Natural		Glicerina	
	Óleo de Soja	Querosene	Óleo de Soja	Querosene
48 horas	49,92 ± 7,75	59,06 ± 2,44	98,77 ± 2,14	64,94 ± 1,16
72 horas	61,15 ± 27,47	63,06 ± 0,19	100,0 ± 0,0	64,93 ± 2,38
96 horas	36,19 ± 1,47	NF	40,37 ± 0,52	59,44 ± 0,37

Tabela 3 – Índice de Emulsificação (%) do biossurfactante produzido pela bactéria LUB P1 com fontes de carbono alternativas e diferentes tempos de fermentação na concentração de 5% de inóculo

Nota: NF: não formou emulsão.

4 | DISCUSSÃO

CONCENTRAÇÃO CELULAR E pH

O ensaio fermentativo teve duração de 48, 72 e 96 h. No que diz respeito ao crescimento celular, nota-se na Tabela 1, que a máxima produção de biomassa foi da glicerina como fonte de carbono com $3,5403 \pm 0,03$ g/L no período de 48 h. Já para o polissacarídeo natural foi de $2,5493 \pm 0,61$ g/L no período de 96 h, ou seja, necessita de um período de fermentação maior e apresentou um rendimento menor. Soares (2014), ao realizar um trabalho utilizando a glicose como fonte de carbono obteve um valor máximo de $3,21 \pm 0,19$ g/L no período de 48 h, valor próximo ao obtido no presente estudo.

Em relação ao pH, nenhuma apresentou $\text{pH} \leq 5,0$ não havendo a necessidade do ajuste antes da remoção das células.

PRODUÇÃO DE SURFACTANTE E TENSÃO SUPERFICIAL

Na Tabela 2 estão dispostos os resultados para a produção de biossurfactante e foi possível verificar que, tanto o polissacarídeo quanto a glicerina não apresentaram grandes diferenças entre os períodos de 48, 72 e 96 h não havendo a necessidade o prolongamento do período de fermentação. Em comparação as duas fontes alternativas, a que apresentou um melhor resultado foi a glicerina com $1,62 \pm 0,20$ g/L no período de 48 h e para o polissacarídeo obteve o resultado de $1,13 \pm 0,03$ g/L no período de 48 h, ambos utilizando a concentração do inóculo de 5%. Soares (2014), ao realizar um estudo utilizando a glicose como fonte de carbono obteve um valor máximo de 0,322 g/L na concentração de 10% no período de 72 h, valor inferior ao obtido no presente estudo.

Para Da Silva e Alvarez (2002), um organismo é considerado um bom produtor de biossurfactante quando produz compostos tensoativos capazes de reduzir a tensão superficial a valores inferiores a 35 mN/m. Os resultados para a tensão superficial estão disponíveis também na Tabela 2 e como é possível observar, nas duas fontes de alternativas e em todos os períodos estudados houve essa redução, logo, o biossurfactante está apto para processos de biorremediação.

ÍNDICE DE EMULSÃO

Através do índice de emulsão (Tabela 3) foi verificado que meio contendo o surfactante foi capaz de emulsionar o óleo de soja e o querosene (com exceção do polissacarídeo natural em 96 h com o querosene que não formou emulsão), indicando a produção do biossurfactante. De acordo com Youssef et al. (2004), para que a emulsão seja considerada satisfatória, o IE_{24} deve apresentar valores superiores a 40%. O período que obteve melhores resultados foi o de 72 h tanto com o óleo de soja quanto com o querosene para as duas fontes alternativas, tendo como destaque a glicerina com o óleo de soja que obteve o IE_{24} de 100%.

5 | CONSIDERAÇÕES FINAIS

Atendendo a proposta inicial do trabalho, as duas fontes de carbono em estudo apresentaram-se alternativas promissoras na produção de biossurfactantes de valor agregado. Tendo como base testes que são de extrema importância para avaliar a capacidade de biossurfactantes em processos de biorremediação como, o da redução da tensão superficial onde todos foram capazes de reduzir e o índice de emulsão que teve como destaque a glicerina com o óleo de soja, apresentando um IE_{24} de 100%.

Com os dados apresentados, podemos concluir que o biossurfactante produzido no presente estudo é evidenciado como agentes de superfície, com possibilidades de amplas aplicações e com potencial para substituição de tensoativos de origem química.

Mesmo assim, ainda se fazem necessários à realização de estudos mais amplos com os microrganismos e meios em questão, quanto à otimização da produção, a fim de alcançar maiores concentrações do bioproduto obtido.

REFERÊNCIAS

CÁUPER, Fábio Raphael Moreira *et al.* **Potencial de produção de biossurfactantes por bactérias do gênero rhizobium utilizando óleo de cozinha como fonte de carbono.** Scientia Amazonia, Amazonia, v. 6, n.1, p.71-80, abr. 2017. Quadrimestral. Disponível em: <<http://scientia-amazonia.org/wp-content/uploads/2016/10/v6-n1-71-80-2017.pdf>>. Acesso em: 14 nov. 2018.

COOPER, David G.; GOLDENBERG, Beena G.. **Surface-Active Agents from Two Bacillus Species.** Applied And Environmental Microbiology, Canadá, v. 53, n. 2, p.224-229, mar. 1987. Quinzenal. Disponível em: <<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC203641/>>. Acesso em: 27 set. 2018.

COSTA, S. G. V. A. O. *et al.* **Production of Pseudomonas aeruginosa LBI rhamnolipids following growth on Brazilian native oils.** Process Biochemistry. Oxford: Elsevier B.V., v. 41, n. 2, p. 483-488, 2006. Available at: <<http://hdl.handle.net/11449/35101>>.

DE, Sourav *et al.* **A review on natural surfactants.** Rsc Advances, [s.l.], v. 5, n. 81, p.65757-65767, 2015. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/c5ra11101c>. Disponível em: <<https://pubs.rsc.org/en/content/articlepdf/2015/ra/c5ra11101c>>. Acesso em: 30 maio 2019.

GONÇALVES, V L C ; PINTO, B. P. ; MUSGUEIRA, L. ; SILVA, J. C. ; MOTA, Claudio J. A. . **Biogasolina: Produção de Éteres e Ésteres da Glicerina.** In: I Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel, 2006, Brasília. Artigos Técnicos-científicos - coprodutos e produção, 2006. v. II. p. 14-19.

LIMA, João Marcelo Silva *et al.* **Biosurfactants produced by Microbacterium sp., isolated from aquatic macrophytes in hydrocarbon-contaminated area in the Rio Negro, Manaus, Amazonas.** Acta Scientiarum. Biological Sciences, [s.l.], v. 39, n. 1, p.13-20, 3 maio 2017. Universidade Estadual de Maringá. <http://dx.doi.org/10.4025/actascibiolsci.v39i1.33842>. Disponível em: <<file:///C:/Documents%20and%20Settings/X110.X110-1A0B51370B/Meus%20documentos/Downloads/33842-Texto%20do%20artigo-164592-2-10-20170502.pdf>>. Acesso em: 11 ago. 2018.

MAHNKE, L.C *et al.*, **Cinética De Crescimento De *Penicillium* Sp. Sis24 Isolado De Caatinga Em Glicerol Residual Do Biodiesel**. 27º Congresso Brasileiro de Microbiologia, Resumo: 746-1, 2013. Disponível em: <<https://www.sbmicrobiologia.org.br/cd27cbm/resumos/R0746-1.html>>. Acesso em: 25 nov. 2018.

MAKKAR, R S; CAMEOTRA, S S. **Biosurfactant production by a thermophilic *Bacillus subtilis* strain**. Journal Of Industrial Microbiology And Biotechnology, [s.l.], v. 18, n. 1, p.37-42, 1 jan. 1997. Springer Nature. <http://dx.doi.org/10.1038/sj.jim.2900349>. Disponível em: <<https://link.springer.com/content/pdf/10.1038%2Fsj.jim.2900349.pdf>>. Acesso em: 16 maio 2019.

MAKKAR, R. S.; CAMEOTRA, S. S.. **An update on the use of unconventional substrates for biosurfactant production and their new applications**. Applied Microbiology And Biotechnology, [s.l.], v. 58, n. 4, p.428-434, 1 mar. 2002. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s00253-001-0924-1>. Disponível em: <http://crdd.osdd.net/eprints/archives_back/open/documents/disk0/00/00/02/72/01/swaranjit2002.pdf>. Acesso em: 16 maio 2019.

MERCADÉ, M.e. *et al.* **Olive oil mill effluent (OOME). New substrate for biosurfactant production**. Bioresource Technology, [s.l.], v. 43, n. 1, p.1-6, jan. 1993. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/0960-8524\(93\)90074-I](http://dx.doi.org/10.1016/0960-8524(93)90074-I). Disponível em: <<https://reader.elsevier.com/reader/sd/pii/096085249390074L?tok=en=44EBB6821439E D1901FC7CABDAC9 5C87120795DDD83645C4316B560AAA2FA2795B92316767C50C4FFF41D82CD4204F35>>. Acesso em: 16 maio 2019.

MORAN, Ana C. *et al.* **Enhancement of hydrocarbon waste biodegradation by addition of a biosurfactant from *Bacillus subtilis* O9**. Biodegradation, Argentina, v. 11, p.65-71, maio 2000. Disponível em: <<https://link.springer.com/content/pdf/10.1023%2FA%3A1026513312169.pdf>>. Acesso em: 22 nov. 2018.

MUKHERJEE, Ashis K.; DAS, Kishore. Correlation between diverse cyclic lipopeptides production and regulation of growth and substrate utilization by *Bacillus subtilis* strains in a particular habitat. **Fems Microbiology Ecology**, [s.l.], v. 54, n. 3, p.479-489, nov. 2005. Oxford University Press (OUP). <http://dx.doi.org/10.1016/j.femsec.2005.06.003>. Disponível em: <<https://academic.oup.com/femsec/article/54/3/479/681127>>. Acesso em: 13 nov. 2018.

OLIVEIRA, D. W. F. **Produção de biossurfactantes por *Bacillus subtilis* lami005 utilizando suco de caju clarificado**. 2010. 103 f. Dissertação (Mestrado Acadêmico em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2010.

OLIVEIRA, D. W. F.; FRANÇA, I. W. L.; FELIX, A. K. N.; MARTINS, J. J. L.; GIRO, M. E. A.; MELO, V. M. M.; GONÇALVES, L. R. B. **Kinetic study of biosurfactant production by *Bacillus subtilis* LAMI005 grown in clarified cashew apple juice**. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, v.101, p. 34– 43, 2013.

SILVA, Marcio L. B. da; ALVAREZ, Pedro J. J.. **Effects of Ethanol versus MTBE on Benzene, Toluene, Ethylbenzene, and Xylene Natural Attenuation in Aquifer Columns**. Journal Of Environmental Engineering, [s.l.], v. 128, n. 9, p.862-867, set. 2002. Mensal. American Society of Civil Engineers (ASCE). [http://dx.doi.org/10.1061/\(asce\)0733-9372\(2002\)128:9\(862\)](http://dx.doi.org/10.1061/(asce)0733-9372(2002)128:9(862)). Disponível em: <<https://ascelibrary.org/doi/pdf/10.1061/%28ASCE%290733-9372%282002%29128%3A9%28862%29>>.

SILVA, Thayse Alves de Lima e *et al.* **Produção de biossurfactante por *Pseudomonas fluorescens* UCP 1514 utilizando milhocina como substrato**. Exacta, São Paulo, v. 8, n. 1, p.19-26, ago. 2010. Mensal. Disponível em: <<https://periodicos.uninove.br/index.php?journal=exacta&page=article&op=view&path%5B%5D=1686&path%5B%5D=1686>>. Acesso em: 28 ago. 2019.

SOARES, D. W. F. **Produção e caracterização de biossurfactantes obtidos por linhagens de**

***Bacillus sp.* separadas de estações de tratamento de depuração de águas residuais e do solo de manguezais.** 2014. 156 f. Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2014.

WEI, Yu-hong; CHOU, Chien-liang; CHANG, Jo-shu. **Rhamnolipid production by indigenous *Pseudomonas aeruginosa* J4 originating from petrochemical wastewater.** *Biochemical Engineering Journal*, [s.l.], v. 27, n. 2, p.146-154, dez. 2005. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.bej.2005.08.028>. Disponível em: <<https://reader.elsevier.com/reader/sd/pii/S1369703X0500224X?token=F6819B66EF43BD289277028E36B1BE74D96817D0157B493748BD9B4B54BAA37ECEF04D19CD0FFD062C4B71D06BED0115>>. Acesso em: 11 jun. 2019.

YANG, Jianhong; DU, Yumin. **Chemical modification, characterization and bioactivity of Chinese lacquer polysaccharides from lac tree *Rhus vernicifera* against leukopenia induced by cyclophosphamide.** *Carbohydrate Polymers*, [s.l.], v. 52, n. 4, p.405-410, jun. 2003. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0144-8617\(02\)00331-4](http://dx.doi.org/10.1016/s0144-8617(02)00331-4). Disponível em: <<https://reader.elsevier.com/reader/sd/pii/S0144861702003314?token=36A7187E75204E4743A1E8C980104E564C5D7F5E65EEB153F23B8539118AC47546EDABA288A477B426EE6843B4AB9892>>. Acesso em: 08 nov. 2018.

YOUSSEF, Noha H. et al. **Comparison of methods to detect biosurfactant production by diverse microorganisms.** *Journal Of Microbiological Methods*, [s.l.], v. 56, n. 3, p.339-347, mar. 2004. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.mimet.2003.11.001>. Disponível em: <<https://reader.elsevier.com/reader/sd/pii/S0167701203003105?token=552A6C7FBFA119038685C645006E90899AC736190C8B316AB52E18C3A73C9C382E0408970FEA67A2E014CB37829F6E96>>. Acesso em: 19 nov. 2018.

PROSPECÇÃO FITOQUÍMICA DO EXTRATO DE JAMBO-VERMELHO (*Sygyzyum malaccense*) E AVALIAÇÃO DAS ATIVIDADES ANTIOXIDANTE E ANTI-ACETILCOLNESTERÁSICA

Data de aceite: 29/11/2019

Micheline Soares Costa Oliveira

Universidade Estadual do Ceará – Uece
Fortaleza, Ceará

Beatriz Jales De Paula

Universidade Estadual do Ceará – Uece
Fortaleza, Ceará

Cristiane Duarte Alexandrino Tavares

Faculdade Cisne de Quixadá
Quixadá, Ceará

RESUMO: O Jamboeiro tem sua origem no Sudeste Asiático, sendo encontrado em estado nativo na Malásia e no nordeste do Brasil. No Brasil são registrados 23 gêneros e a floresta Atlântica possui 636 espécies das 997 que são registradas. O objetivo do trabalho foi estudar os extratos etanólico e hexânico de folhas do jambo por meio de determinação fitoquímica. Foram preparados extratos etanólico e hexânico das folhas do Jambo (EEFJ) e (EHFJ), respectivamente. Os extratos foram obtidos por maceração com álcool etílico a 96% e por extração em sistema Soxhlet. Em seguida foram realizadas as análises fitoquímicas, segundo a metodologia de Matos (1999). Após identificar nos extratos substâncias como fenóis, flavonoides, taninos, antocianinas, flavonas, xantonas, catequinas e saponinas,

foram realizados testes para as atividades antioxidantes, utilizando o método de sequestro do radical DPPH e ABTS, bem como o teor de fenóis e flavonoides, toxicidade frente a *Artemia salina* Lech. Também foi determinada a inibição da enzima acetilcolinesterase. Os extratos hexânicos apresentaram melhor atividade antioxidante frente aos dois radicais e também menor toxicidade frente a *Artemia salina*, mas quanto ao efeito antiacetilcolinesterase o extrato etanólico mostrou-se melhor, já que apresentou um halo de inibição de 0,8 mm. O resultado foi próximo ao padrão Fisostigmina (0,9mm). Diante do estudo realizado, acredita-se que extratos de jambo vermelho se apresentam como um promissor biofármaco, devido sua facilidade de extração e baixa toxicidade.

PALAVRAS-CHAVE: folhas de jambo, fitoquímicos, antioxidante, acetilcolinesterase.

PHYTOCHEMICAL PROSPECTION OF THE RED JAMBO (*Sygyzyum malaccense*) EXTRACT AND EVALUATION OF ANTIOXIDANT, ANTI-ACETILCOLNESTERASIC ACTIVITIES

ABSTRACT: Jamboeiro has its origin in Southeast Asia, being found in its native state in Malaysia and northeast Brazil. In Brazil 23 genera are registered and the Atlantic forest has 636 species out of 997 that are registered.

The extracts were obtained by maceration with 96% ethyl alcohol and extraction by Soxhlet system. Then the phytochemical analyzes were performed according to the methodology of Matos (1999). After identifying in the extracts substances such as phenols, flavonoids, tannins, anthocyanins, flavones, xanthenes, catechins and saponins, tests were performed for antioxidant activities, using the DPPH and ABTS radical sequestration method, as well as the phenol and flavonoid content, toxicity to *Artemia salina* Lech. Inhibition of the enzyme acetylcholinesterase was also determined. Hexane extracts showed better antioxidant activity against both radicals and also lower toxicity against *Artemia salina*, but as for the anticholinesterase effect, the ethanolic extract was better, since it presented an inhibition halo of 0.8 mm. The result was close to the Physostigmine standard (0.9mm). Given the study, it is believed that red jambo extracts are a promising biopharmaceutical, due to its ease of extraction and low toxicity.

KEYWORDS: jambo leaves, phytochemicals, antioxidant, acetylcholinesterase.

1 | INTRODUÇÃO

O jambo encaixa-se nesse grupo de alimentos cujas informações em relação à composição e às propriedades nutricionais são escassas, entretanto, em seu estudo sobre o fruto, Augusta et al. (2010) concluíram que o fruto possui potencial para o seu aproveitamento pela indústria de alimentos e para o consumo natural, contendo alto teor de carboidratos, baixo valor energético, elevada acidez e altas concentrações de ácido ascórbico, antocianinas e fibras.

A família *Myrtaceae* compreende cerca de 140 gêneros e 3.500 espécies de árvores e arbustos. Estão distribuídas em regiões tropicais e subtropicais da Austrália, Ásia e América (ANGIOSPERM PHYLOGENY GROUP III, 2009). Divididas nas subfamílias: *Myrtoideae* (com frutos do tipo baga e folhas opostas), distribuída principalmente na América do Sul e Central e *Leptospermoideae* (com frutos do tipo cápsulas ou núculas e folhas alternas ou opostas), com maior concentração na Austrália. Para o Brasil são registrados 23 gêneros e cerca de 997 espécies (SOBRAL et al., 2014), distribuídas principalmente na Floresta Atlântica, onde são encontradas 636 espécies (SOBRAL et al., 2009). O jambo é uma boa fonte de ferro, proteínas e outros minerais. Os frutos apresentam 28,2% de umidade, 0,7% de proteína, 19,7% de carboidratos, contendo entre eles vitaminas como A (beta caroteno), B1 (tiamina), B2 (riboflavina), minerais como, ferro e fósforo (Kurosawa, 2004).

Metabólitos secundários são compostos algumas vezes referidos como fitonutrientes. Pela definição mais ampla, fitoquímicos são químicos ou nutrientes provenientes de vegetais. Porém, geralmente eles têm uma definição mais específica, onde a palavra fitoquímico é mais usada para referir-se a compostos encontrados em vegetais que têm efeito benéfico na saúde ou um papel ativo na melhora do estado de

indivíduos com enfermidades. Fitoquímicos são conhecidos pelas suas propriedades funcionais ao organismo. Desta forma, eles diferem do que é tradicionalmente chamado de nutriente, já que não são necessários para o metabolismo normal e sua ausência não irá resultar em problemas de saúde por deficiência. Por exemplo, os fitoquímicos podem melhorar o funcionamento do sistema imunológico, agir diretamente contra bactérias e vírus, reduzir inflamação, ou estarem associados no tratamento e/ou prevenção de câncer, doenças cardiovasculares ou qualquer outra enfermidade afetando a saúde ou bem-estar do indivíduo.

Os antioxidantes são um grupo de substâncias que, quando presentes em concentrações ideais em relação aos substratos oxidáveis, inibem ou atrasam significativamente os processos oxidativos podendo ser divididos em enzimáticos, solúveis, nutricionais e sequestradores de metais de transição (Vaya, Aviram, 2001).

A atividade antioxidante está relacionada com a estrutura química do antioxidante, que influencia as propriedades físicas como: volatilidade, solubilidade e estabilidade térmica. Além da relação estrutura – função existem diversos fatores como a natureza do lipídeo, o estado físico, as condições de armazenamento e a atividade da água, que ditam a eficiência dos vários tipos de antioxidante. Existem duas categorias básicas de antioxidantes: sintéticos e naturais. Em geral, os antioxidantes sintéticos são compostos fenólicos contendo variáveis graus de substituintes alquila, enquanto os naturais são compostos fenólicos, como quinonas, lactonas e polifenóis (Araújo, et al. 2008).

Artemia salina pertence ao filo Arthropoda, classe Crustácea, subclasse Branquiopoda, é uma espécie de microcrustáceo da ordem Anostraca, da família Artemidae e Gênero *Artemia* (Pizzolotto, 2010). Esta espécie adulta mede cerca de 10 mm de comprimento, conforme ilustrada na Figura 7, os cistos possuem diâmetro médio de 250 μm e os náuplios recém-eclodidos possuem em média 450 μm de comprimento. Os cistos dormentes formados são de baixo custo e facilmente encontrados no comércio, além de permanecerem viáveis por anos no estado seco, fornecendo material biológico que pode ser armazenado durante longos períodos de tempo sem perda de viabilidade e sem necessidade de se manter culturas contínuas de organismos-teste (Barbosa et al., 2003).

O neurotransmissor acetilcolina é biossintetizado nos terminais axoniais pela ação da acetiltransferase da colina, a partir da colina e do Acetil-CoA, e sua remoção da fenda sináptica é realizada pela acetilcolinesterase, que a degrada em acetato e colina, que é então reabsorvida. A redução nos níveis normais de acetilcolina acarreta a diminuição da neurotransmissão colinérgica cortical, ocasionando também alterações em outros neurotransmissores, como noradrenalina, dopamina, serotonina, glutamato entre outros (Rufani et al., 1997).

2 | OBJETIVOS

2.1 Obetivo geral

preparar e analisar os extratos etanólico e hexânico das folhas de *Syzygium Malaccense* utilizando dois métodos extrativos quanto às atividades biológicas: fitoquímico, antioxidantes, larvicida e antiacetil, como testes preliminares para a possível obtenção de um fitoterápico.

2.2 Objetivos específicos

- a) Obter os extratos etanólico e hexânico das folhas de jambo através de métodos de extração diferentes a frio e a quente, com etanol e hexano respectivamente.
- b) Realizar testes fitoquímicos com os extratos obtidos.
- c) Realizar a quantificação do teor de fenóis e flavonoides totais presentes nos extratos produzidos
- d) Submeter os extratos obtidos a atividades antioxidantes e acetilcolinesterásica.
- e) Realizar teste de toxicidade frente à *Artemia Salina* dos extratos preparados.
- f) Realizar uma análise comparativa dos extratos obtidos.

3 | METODOLOGIA

3.1 Coleta do material

As folhas do jambo foram coletadas no *Campus* do Itaperi da Universidade Estadual do Ceará (UECE).

3.2 Preparo do extrato etanólico da folha de jambo (eefj)

As folhas foram secas à temperatura ambiente e depois imersas em etanol (96%) por 14 dias, após esse período o conteúdo foi rotaevaporado para retirada do etanol e aquecido em banho-maria por 6 horas para total retirada da água.

3.3 Preparo do extrato hexânico da folha de jambo (ehfj)

as folhas foram secas à temperatura de 70°C em estufa e depois foram trituradas e colocadas no sistema Soxhlet com hexano durante 8 horas interruptas. Após esse período o conteúdo foi rota-evaporado para retirada do hexano e aquecido em banho-maria para total retirada do solvente.

3.4 Testes fitoquímicos

A triagem fitoquímica foi realizada a fim de conhecer e caracterizar os constituintes químicos da espécie em estudo segundo a metodologia de Matos (2009).

3.5 Avaliação da atividade antioxidante dos extratos

3.5.1 Método *dpph*

As atividades antioxidantes *in vitro* do extrato da folha de *S. Malaccense* foram determinadas pelo método fotolorimétrico do radical livre estável orgânico 2,2-difenil-1-picril-hidrazil (DPPH), descrito por Brand-Williams et al., (1995), o qual se baseia na redução do radical DPPH por antioxidantes, produzindo um decréscimo da absorbância a 515 nm.

3.5.2 Método *abts*

A metodologia utilizada foi descrita por Re et al. (1999) adaptada por Nenadis et al. (2004), onde estimou-se a capacidade antioxidante equivalente ao Trolox (CAET) utilizando o radical 2,2'-azinobis (3-etilbenzoatoazolina-6-ácido sulfônico) ABTS. A solução do radical ABTS foi preparada utilizando-se 5 mL de uma solução aquosa 7 mM de ABTS (20 mg de ABTS para 5,2 mL água destilada) e 88 mL de uma solução aquosa 140 mM de persulfato de potássio ($K_2S_2O_8$) (378 mg de persulfato para 10 mL de água destilada).

3.6 Determinação do teor de fenóis totais

A determinação do teor de fenóis totais presentes nos EEFJ e EHFJ foi feito utilizando o método de Folin-Ciocalteu com modificações. Os EEFJ e EHFJ (7,5 mg) foram dissolvidos em metanol, transferidos quantitativamente para um balão volumétrico de 25 mL e o volume final foi completado com metanol. Uma alíquota de 100 μ L desta última solução foi agitada por 1 minuto com 500 μ L do reagente de Folin-Ciocalteu e 6 mL de água destilada, decorrido este tempo, 2 mL de Na_2CO_3 a 15% foram adicionados à mistura, sendo esta agitada por 1 minuto. Após 2 h, a absorbância das amostras foi medida a 715 nm e os valores foram expressos como mg de EAG (equivalentes de ácido gálico) por g de extrato.

3.7 Determinação do teor de flavonoides totais

A determinação de flavonoides foi feita de acordo com metodologia descrita por Dewanto et al. (2002), com adaptações. A técnica baseia-se na medida da absorbância, a 510 nm, do complexo formado entre o flavonoide e o alumínio do reagente de cor, formando compostos de coloração amarelada. Os resultados foram expressos

como equivalentes de catequina (ECAT) por grama de amostra. As análises foram efetuadas em espectrofotômetro UVVIS Quimis. O teor de flavonoides foi calculado a partir da equação da curva de calibração obtida por regressão linear abaixo: $A = 0,0026C + 0,0311$, $R^2 = 0,9995$ onde A representa a absorvância e C a concentração de equivalente de catequina.

3.8 Teste de toxicidade frente à *artemia salina lech*

Foi utilizada a metodologia descrita por Meyer et al. (1982) com algumas modificações. Os cistos de *Artemia salina* foram colocados em um aquário com água do mar sob aeração e controle da temperatura (20-30°C).

3.9 Teste de inibição da enzima acetilcolinesterase

A inibição da enzima acetilcolinesterase (AChE), através de CCD, pôde ser avaliada seguindo a metodologia descrita por Elmann (1961), a qual foi posteriormente adaptada por Rhee et al. (2001). Este bioensaio foi realizado primeiramente com aplicação da amostra em CCD, seguida da pulverização da placa com o reagente de Ellman [ácido 5,5-ditiobis-(2-nitrobenzóico)] (DTNB) e uma solução de iodeto de acetiltiocolina (ATCI) em tampão. Decorridos alguns minutos (~3), a inibição enzimática foi constatada pela ausência da cor amarela e concomitante surgimento de um halo branco. O ensaio enzimático em CCD é um teste puramente qualitativo, mas de sensibilidade significativa. Como controle positivo foi usado o fisostigmina, conforme metodologia descrita por Rhee et al. (2001).

4 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os processos extrativos a frio e a quente, utilizando respectivamente etanol e hexano resultaram em extratos de coloração verde escuro. No teste fitoquímico, foram identificados, de forma qualitativa os metabólitos secundários presentes nos extratos. Foram observados resultados positivos para fenóis e taninos e para antocianinas, antocianidinas e flavonoides no EEFJ e EHFJ. No EEFJ os testes para outros metabólitos secundários deram negativos, porém o EHFJ apresentou resultado positivo para saponinas, que se encontra mostrado na Tabela 01.

Metabólitos secundários	EEFJ	EHFJ
Fenóis e Taninos	+	+
Antocioninas, Antocianidinas e Flavonoides	+	+
Leucocianidinas, Catequinas e Flavononas	-	-
Flavonóis, Flavononas e Xantonas	-	-
Esteróides e Triterpenóides	-	-

Saponinas	-	+
Alcalóides	-	-

Tabela 01 - Metabólitos secundários presentes nos extratos etanólico e hexânico das folhas de jambo.

(+) Resultado positivo; (-) Resultado negativo

Fonte: autor

Os resultados obtidos mostram a diferença nos métodos de extração e as polaridades dos solventes utilizados. Conseqüentemente determinou-se os metabólitos secundários que foram extraídos. Observou-se que o EEFJ não obteve resultado positivo para saponinas, porém o EHFJ já obteve.

Durante a realização desse teste os dois extratos deram resultados positivos, o que já havia sido identificado anteriormente pelo teste fitoquímico, porém um extrato demonstrou um resultado melhor que o outro, devido à diferença de solventes utilizados. Para o cálculo do teor de fenóis totais foi utilizado como padrão o ácido gálico. Sua curva padrão foi obtida e teve como equação da reta $y = 0,2148x - 0,0122$ e $R^2 = 0,9845$, onde o y é a média da triplicata obtida das leituras espectrofotométricas, x é a concentração de fenóis totais presentes na amostra expressos em equivalentes de ácido gálico (EAG) e R^2 o coeficiente de correlação.

O teor de flavonoides foi calculado a partir da equação da curva de calibração obtida por regressão linear abaixo: $A = 0,0026C + 0,0311$, $R^2 = 0,9995$ onde A representa a absorbância e C a concentração de equivalente de catequina. Observando os resultados de flavonóides obtidos pelas as duas amostras podem observar que o EEFJ obteve uma média maior nas absorbâncias, o que indica que a quantidade de flavonóides encontrado nesse extrato foi maior quando comparado ao EHFJ.

Os testes de teor de fenóis e flavonoides nos dois extratos deram bons, visto que no teste fitoquímico tiveram os resultados positivos para esses dois metabólitos secundários. Os resultados estão expressos na tabela 02.

Ao analisarmos os resultados da atividade antioxidante frente ao radical DPPH dos extratos etanólico e hexânico quando comparados quem possuiu uma atividade antioxidante melhor foi o extrato hexânico das folhas de jambo, pois suas absorbâncias foram crescendo linearmente de forma proporcional e seu IV_{50} foi de 7485,3 ppm. Também para análise do radical ABTS dos extratos etanólico e hexânico quando comparados, atividade antioxidante mais eficaz foi o extrato hexânico das folhas de jambo, pois suas absorbâncias foram crescendo linearmente de forma proporcional e seu IV_{50} foi de 6187 ppm, valores expressos também na tabela 02.

Amostra	mg/EAG	mg/EAC	Radical DPPH	Radical ABTS
EEFJ	1,56	122,629	$IV_{50} =$ 4.220 ppm	$IV_{50} =$ 64.211 ppm
EHFJ	1,32	101,884	$IV_{50} =$ 7.485,3 ppm	$IV_{50} =$ 6.187 ppm

Tabela 02 - Teor de fenóis e flavonóides totais dos extratos EEFJ e EHFJ e atividades antioxidantes correspondentes.

Fonte: autor

Esses resultados corroboram com as substâncias encontradas que apresentam atividade antioxidante comprovada, pelo teor de fenóis totais avalia-se a relação antioxidante. Pois quanto maior o teor de fenóis presentes melhor a atividade antioxidante comprovada (Guerra, 2001)

Os resultados obtidos durante a realização do teste de toxicidade mostrou que o EEFJ não é muito tóxico para a *Artemia salina* quando comparado com o EHFJ. Conclui-se que o EEFJ é um bom extrato para organismos humanos. Já o EHFJ não indicado, pois em sua maior concentração (10000 ppm) ele matou todas as *Artemias salinas* que foram submetidas ao teste.

A quantificação da inibição da enzima colinesterase foi dentro do esperado baseado no teste qualitativo, onde o EEFJ obteve a formação do halo (0,8 mm) próximo do padrão fisiostigmina (0,9 mm) (Tabela 03).

	Halo mm	IC ₅₀
Fisiostigmina (padrão)	0,9	1,149
EEFJ	0,8	31,73
EHFJ	Não obteve halo	42,02

Tabela 03 - Formação do halo e quantificação dos extratos etanólico e hexânico das folhas de jambo

Fonte: autor

5 | CONCLUSÃO

Os resultados obtidos nos testes de antioxidante utilizando os radicais DPPH e ABTS nos mostra que podemos utilizar essas folhas para inibir a produção de radicais livres, o que retardaria o envelhecimento precoce e a possível manifestação de câncer no organismo. Assim como os testes de inibição e quantificação da enzima acetilcolinesterase apontam que os extratos também podem ser utilizados para uma futura produção de um fitoterápico voltado para o mal de Alzheimer, uma doença que não possui cura e que utilizando esses produtos naturais que possuem uma boa atividade voltada para ela podendo retardar o seu aparecimento ou poderá

tratar a doença em seu estado inicial. Outra perspectiva futura desse trabalho seria a obtenção de um fitoterápico proveniente das folhas de jambo contra dermatites, pois com baixa toxicidade no EEFJ ele pode ser utilizado para a fabricação de fitoterápicos, combinado com os outros resultados positivos que este extrato obteve.

REFERÊNCIAS

- ARAÚJO, C. R. et. al. **Teor de fenólicos totais e capacidade antioxidante de polpas congeladas de frutas**. Alim. Nutr., Araraquara 19(1), p. 67-72, jan./mar. 2008.
- AUGUSTA, J. et. al. **Caracterização física e química da casca e polpa de jambo vermelho (*Syzygium malaccensis*, (L.) Merryl & Perry) Physical and chemical characterization of malay red-apple (*Syzygium malaccensis*, (L.) Merryl & Perry) Skin and pulp**. Ciênc. Tecnol. Aliment., Campinas, 30(4): 928-932, out.-dez. 2010.
- BARBOSA, J. et. al. **Teste de toxicidade do ião cobre para artemia salina**. Manual de Biologia Marinha e Pescas da Faculdade de Ciências do Mar e de Ambiente. 2003.
- BRAND-WILLIAMS, W.; CUVELIER, M.E.; BERSET, C. **Use of free radical method to evaluate antioxidant**. *Lebensm-Wiss. Techonol.*, London, v.28, p.25-30, 1995.
- ELLMAN, G. L.; **Biochen.Pharmacol.** 1961, 7, 88.
- GUERRA E. J. I. (2001). **Oxidative stress, diseases and antioxidant treatment**. Anales Medicina Interna, 18: 326-335.
- MATOS, F. J. A. **Introdução à fitoquímica experimental**. 3ª ed. Fortaleza: Editora da UFC 2009.
- MEYER, B. N. et. al. **Brine shrimp: a convenient general bioassay for active plant constituentes**. J MedPlant Res 1982; 45:31-4.
- NENADIS N. et. al. **Estimation of scavenging activity of phenolic compounds using the ABTS(*+) assay**. J Agric Food Chem. 2004 Jul 28;52(15):4669-74.
- RE, R. et al. **Antioxidant activity applying an improved ABTS radical cation decolorization assay**. Free Radical Biology and Medicine, v. 26, p. 1231-1237, 1999.
- RHEE, I. K et. al. **Chromatography**. 915, 217.2001.
- RUFANI M.; FILOCAMO L.; LAPPAS.; MAGGI A. (1997). **Drugs in the future**, 22, 397.
- SOBRAL, M. et. al. **Plantas da Floresta Atlântica**. Instituto de Pesquisas Jardim Botânico do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009. Disponível em: http://www.jbrj.gov.br/publica/livros_pdf/plantas_floresta_atlantica.pdf. Acesso em: 07 de jun. 2018.
- SOBRAL, M. et. al. **Myrtaceae in: Lista de Espécies da Flora do Brasil**. Jardim Botânico do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 10 de jan. 2014. Disponível em: http://www.jbrj.gov.br/publica/livros_pdf/plantas_floresta_atlantica.pdf Acesso em: 10 Jun. 2018.

RELAÇÃO DA ERODIBILIDADE E ATRIBUTOS DO SOLO EM UMA TRANSEÇÃO

Data de aceite: 29/11/2019

Thais Palumbo Silva

Universidade Federal de Santa Maria,
Departamento de Solos.
Santa Maria/RS

Letiéri da Rosa Freitas

Universidade Federal de Santa Maria,
Departamento de Solos.
Santa Maria/RS

Cláudia Liane Rodrigues de Lima

Universidade Federal de Pelotas
Pelotas – Rio Grande do Sul

Maria Cândida Moitinho Nunes

Universidade Federal de Pelotas
Pelotas – Rio Grande do Sul

Jânio dos Santos Barbosa

Universidade Federal de Santa Maria,
Departamento de Ciência Florestal.
Santa Maria/RS

Raí Ferreira Batista

Universidade Federal de Santa Maria,
Departamento de Solos.
Santa Maria/RS

Suélen Matiasso Fachi

Universidade Federal de Santa Maria,
Departamento de Solos.
Santa Maria/RS

RESUMO: Devido ao intenso e inadequado uso

do solo, a erosão hídrica é um dos problemas em áreas agrícolas mais comuns, e o estudo em bacias hidrográficas tem sido um dos principais focos dos pesquisadores da área de conservação do solo. As perdas de solo por erosão hídrica podem ser diferentes em dois locais distintos, mesmo que a chuva, a declividade, comprimento do declive do terreno, cobertura vegetal e o manejo do solo não apresentem diferença, uma vez que alguns solos são mais suscetíveis à desagregação e ao transporte de partículas que outros. A erodibilidade é um exemplo de característica intrínseca do solo, e é compreendida como a suscetibilidade do solo em ser erodido. O presente trabalho teve como objetivo estimar a erodibilidade do solo e relacioná-los com atributos do solo na sub-bacia Micaela, RS. A erodibilidade foi calculada por duas equações. Os valores de erodibilidade para os solos da sub-bacia foram classificados como médios e altos.

PALAVRAS-CHAVE: perda de solo, matéria orgânica, tolerância à perda.

RELATIONS BETWEEN THE ERODIBILITY AND THE SOIL ATTRIBUTES IN THE TRANSECT

ABSTRACT: Due to the intense and inadequate use of the soil, water erosion is one of most

common problems in the agricultural areas, and the study in basins has been one of the main focuses of soil conservation researchers. Soil losses from water erosion may differ at two different locations, even though rainfall, slope, land slope length, vegetation cover and soil management are not different, as some soils are more susceptible to disintegration and the transport of particles than others. Soil erodibility is an example of intrinsic soil characteristics, is understood as the susceptibility of soil to being eroded. The present work aimed to estimate soil erodibility and relate them to soil attributes in the Micaela basin, RS. Soil erodibility was calculated by two equations. The soil erodibility values for the basin were classified as medium and high.

KEYWORDS: soil loss, organic matter, soil loss tolerance.

1 | INTRODUÇÃO

A erosão do solo consiste no processo de desprendimento e transporte das partículas, é um processo preocupante e a principal consequência da degradação dos solos agrícolas. A erosão hídrica é o tipo de erosão mais representativa no Brasil, pelo fato de ser um país tropical, com predominância de precipitações de maiores intensidades e frequências.

A erosão hídrica do solo é afetada pelo clima (energia cinética da chuva e escoamento superficial), pelos atributos do solo, pelas características do relevo, pelo uso e manejo do solo e pelas práticas conservacionistas implantadas. As principais consequências da erosão são a perda de solo e água, onde conseqüentemente ocorre a perda de nutrientes, de matéria orgânica e da estrutura, afetando a capacidade produtiva do solo (MORGAN & NEARING, 2011; SINHA & JOSHI, 2012), além do assoreamento e redução da qualidade dos corpos hídricos.

O estudo da erosão hídrica em bacias hidrográficas tem sido um dos principais focos dos pesquisadores da área de conservação do solo, devido aos inúmeros problemas que pode gerar, principalmente pelo aporte de sedimentos aos cursos d'água (DIDONÉ et al., 2015; CHADLI et al., 2016; GAUBI et al., 2017). A influência do solo na erosão hídrica está relacionada com a sua natureza. Mesmo que a chuva, a declividade, comprimento do declive do terreno, cobertura vegetal e o manejo do solo não apresentem diferença entre dois locais, as perdas de solo por erosão hídrica podem ser diferentes, uma vez que alguns solos são mais suscetíveis à desagregação e ao transporte de partículas que outros. Essa diferença ocorre devido às características intrínsecas do solo, conhecida como erodibilidade (SILVA et al., 2000; CARVALHO et al., 2006), influenciada pelas características químicas, físicas e biológicas do solo.

O fator erodibilidade é compreendido como a suscetibilidade em ser erodido, a qual depende das propriedades intrínsecas de cada solo, como textura, matéria orgânica, estrutura e permeabilidade, principalmente. Ela pode ser obtida tanto por

métodos diretos como indiretos. Devido à morosidade e alto custo para se obter esse fator pelo método direto, foram desenvolvidas equações que permitem a estimativa da erodibilidade em função de atributos dos solos. Devido à extensa ocorrência de erosão nos solos agrícolas, tem-se intensificado os estudos da tolerância à perda que cada solo apresenta. Esse atributo torna-se de extrema importância quando se necessita conhecer o potencial de risco do solo em ser erodido, quando ocorre a perda de produtividade e o depósito de sedimentos em cursos d'água (LI et al., 2009) e, principalmente, quando há a necessidade de implantar práticas conservacionistas para o controle da erosão (JOHNSON, 2005; BAGARELLO & FERRO, 2006).

O presente trabalho teve como objetivo estimar a erodibilidade do solo e relacioná-los com atributos do solo na sub-bacia Micaela, RS.

2 | MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Caracterização da sub-bacia Micaela

A sub-bacia hidrográfica Micaela está inserida na Bacia do Arroio Moreira/Fragata (Figura 1), a qual pertence à grande Bacia Litoral 40, do sistema hidrográfico do Rio Grande do Sul (L40-RS), situada no Sul do Estado, nas coordenadas geográficas 31°37'50,32" de latitude Sul e 52°31'28,15" de longitude Oeste. Apresenta uma área de 37,36 km² e está inserida no município de Pelotas, RS.

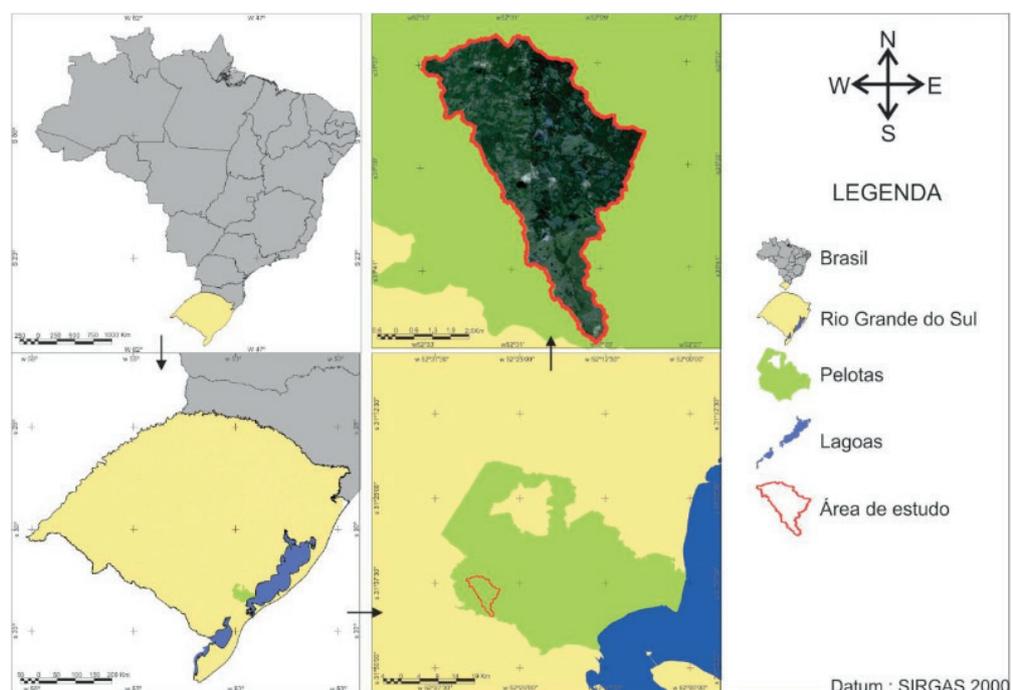


Figura 1. Localização da sub-bacia hidrográfica Micaela no Estado do Rio Grande do Sul e Brasil.

Elaborado por: Stefan Domingues Nachtigall.

No município de Pelotas, de acordo com a classificação climática de Köppen,

o clima é do tipo subtropical úmido (Cfa), com temperatura média de 12,5°C no mês mais frio e de 23,3°C, no mês mais quente. A média anual de precipitação na região é de 1.386 mm. Os meses de fevereiro e julho apresentam as maiores médias mensais, com 189,7 e 129,5 mm, respectivamente. Os meses que apresentam as menores médias mensais são março e maio, com 90,6 e 99,3 mm, respectivamente (SANTOS, 2013).

Os solos com maior representatividade na sub-bacia são: Argissolo Bruno Acinzentado (PBACal); Associação de Neossolo Regolítico, Neossolo Litólico e Argissolo Bruno Acinzentado (RLd1); Argissolo Vermelho-Amarelo Distrófico (PVAd); Planossolo Háplico Distrófico e Gleissolo Háplico (SXe3) e associação de Planossolo com Argissolo Vermelho-Amarelo e Planossolo Háplico Eutrófico solódico com Argissolo Amarelo e Acinzentado (SXe4) (CUNHA & SILVEIRA, 1996) (Figura 2). Os principais sistemas de uso e manejo adotados na sub-bacia são: pastagem de bovinos, cultivo de pêsegue, milho e soja, em sistema convencional e plantio direto, áreas florestais, mata nativa e campos de vegetação espontânea.

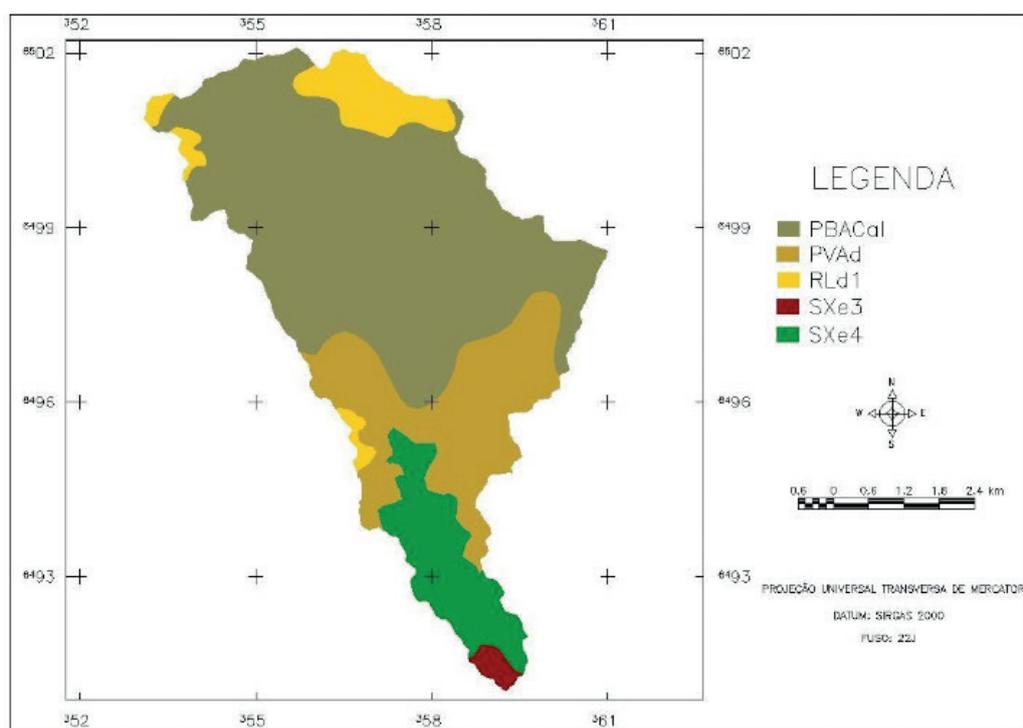


Figura 2. Principais classes de solo da sub-bacia Micaela, RS.

Elaborado por: Stefan Domingues Nachtigall.

2.2 Equações para estimativa da erodibilidade do solo (K)

O fator K, que é a taxa de perda do solo por unidade do índice de erosividade ($\text{Mg h MJ}^{-1} \text{mm}^{-1}$), foi obtido por método indireto. Foram coletadas 33 amostras de estrutura não preservada, georreferenciadas no decorrer de uma transeção, na camada de 0,00 a 0,10 m. Para o cálculo foram determinados o teor de matéria

orgânica, de acordo com Tedesco (1995), e a granulometria, de acordo com Gee e Bauder (1986).

A erodibilidade foi calculada por duas equações, a de Wischmeier et al. (1971), proposta para solos de clima temperado e a de Denardin (1990), proposta para solos de clima temperado e tropical, em que foi feita uma média dos pontos considerados para cada classe e associação de solo, de acordo com a classificação de Cunha & Silveira (1996), na escala de 1:100.000.

A primeira estimativa foi pelo nomograma proposto por Wischmeier et al. (1971), de acordo com a seguinte equação:

$$K = 1,451 \times 10^{-10}(120 - MO)M^{1,14} + 0,0043(S - 2) + 0,0033(P - 2) \quad (1)$$

Onde: K é o valor a ser estimado para a erodibilidade do solo ($Mg \text{ h } Mj^{-1} \text{ mm}^{-1}$); MO, teor de matéria orgânica ($g \text{ kg}^{-1}$); M, soma dos teores de silte ($g \text{ kg}^{-1}$) e areia muito fina ($g \text{ kg}^{-1}$) multiplicados por 1.000 menos o teor de argila ($g \text{ kg}^{-1}$); S e P são referentes à estrutura (muito pequena granular (1); pequena granular (2); média a grande granular (3); e blocos, laminar ou maciça (4)) e à permeabilidade (rápida (1); moderada a rápida (2); moderada (3); lenta a moderada (4); lenta (5) e muito lenta (6)); os parâmetros S e P foram codificados de acordo com Wischmeier et al. (1971). A permeabilidade (P) foi codificada de acordo com a textura em cada ponto, conforme proposto por Renard et al. (1997).

A segunda estimativa foi realizada pela metodologia proposta por Denardin (1990), de acordo com a seguinte equação:

$$K = 0,00000748 \cdot M + 0,00448059 \cdot P - 0,0631175 \cdot DMP + 0,01039567 \cdot R \quad (2)$$

Onde: K é o valor a ser estimado para o fator erodibilidade do solo ($Mg \text{ h } Mj^{-1} \text{ mm}^{-1}$); M (%), variável calculada a partir de valores granulométricos determinados pelo método da pipeta; P é a permeabilidade do perfil de solo codificada conforme Wischmeier et al. (1971); DMP é o diâmetro médio ponderado das partículas menores do que 2,00 mm; R é a relação entre o teor de matéria orgânica (%) e o teor da nova areia, determinado pelo método da pipeta.

Para determinar M, DMP e R, as equações utilizadas foram:

$$M = (\text{novo silte}) \times (\text{novo silte} + \text{nova areia}) \quad (3)$$

Onde: novo silte é a soma do teor de silte mais areia muito fina; a nova areia é a subtração do teor de areia total menos a areia muito fina.

$$DMP = \frac{[(0,65 \times \text{areia grossa}) + (0,15 \times \text{areia fina}) + (0,0117 \times \text{silte}) + (0,00024 \times \text{argila})]}{100} \quad (4)$$

$$R = \text{nova areia} \times \left(\frac{\text{teor de matéria orgânica}}{100} \right) \quad (5)$$

Aerodibilidade foi atribuída de acordo com a classificação proposta por Mannigel et al. (2002), em que apresentam seis classes: extremamente alto para o K maior que 0,06 Mg h Mj⁻¹ mm⁻¹; muito alto para K entre 0,045 e 0,06 Mg h Mj⁻¹ mm⁻¹; alto para K entre 0,03 e 0,045 Mg h Mj⁻¹ mm⁻¹; médio para K entre 0,015 e 0,030 Mg h Mj⁻¹ mm⁻¹; baixo para K entre 0,009 e 0,015 Mg h Mj⁻¹ mm⁻¹; e muito baixo para K menor do que 0,009 Mg h Mj⁻¹ mm⁻¹.

2.3 Relação entre atributos do solo e a erodibilidade

Os atributos do solo foram determinados de acordo com as metodologias da Embrapa (2011), para a densidade, porosidade total, macro e microporosidade; de Dexter & Kroesbergen (1985) e Watts & Dexter (1998), para resistência tênsil e friabilidade; de Tedesco (1995), para matéria orgânica; Kemper & Rosenau (1986), adaptado por Palmeira et al. (1999), para diâmetro médio ponderado dos agregados estáveis em água; e o método da pipeta de Gee & Bauder (1986), para areia, silte, argila e argila dispersa em água. Para relacionar as variáveis e a erodibilidade foi realizada uma regressão linear simples.

3 I RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Erodibilidade do Solo

Para o fator erodibilidade, os valores variaram de 0,025 a 0,034 Mg h Mj⁻¹ mm⁻¹ para a equação de Wischmeier et al. (1971) e de 0,037 a 0,043 Mg h Mj⁻¹ mm⁻¹ para a equação de Denardin (1990). Ambas as estimativas apresentaram o menor valor em Argissolo Vermelho-Amarelo e o maior em associação de Planossolo e Argissolo (Tabela 1).

Solos	Fator K (Mg h Mj ⁻¹ mm ⁻¹)	
	Wischmeier et al. (1971)	Denardin (1990)
PBACal ⁽¹⁾	0,033	0,040
RLd1 ⁽²⁾	0,028	0,037
PVAd ⁽³⁾	0,025	0,037
SXe3 ⁽⁴⁾	0,032	0,039
SXe4 ⁽⁵⁾	0,034	0,043

Tabela 1. Valores de erodibilidade calculados a partir das equações de Wischmeier et al. (1971) e Denardin (1990) para os solos mais representativos da sub-bacia Micaela, RS.

⁽¹⁾Argissolo Bruno-Acinzentado, ⁽²⁾Associação de Neossolo Regolítico, Neossolo Litólico e Argissolo Bruno-Acinzentado, ⁽³⁾Argissolo Vermelho-Amarelo distrófico, ⁽⁴⁾Planossolo Háptico Distrófico e Gleissolo Háptico, ⁽⁵⁾Associação de Planossolo com Argissolo Vermelho-Amarelo e Planossolo Háptico Eutrófico solódico com Argissolo Amarelo e Acinzentado.

O fato do Argissolo Vermelho-Amarelo (PVAd) ter apresentado a menor suscetibilidade a erosão diante aos demais solos estudados, é devido este ser um

solo profundo e possuir maior teor de argila, o que proporciona melhor agregação e conseqüentemente, uma maior infiltração, tornando-o mais resistente a erosão hídrica (STRECK et al., 2008), representando 21,13% da sub-bacia. O solo mais suscetível se encontra em associação de Planossolo e Argissolo (SXE4), representando 10,41% da sub-bacia, este resultado pode ser explicado pela característica do Planossolo ser mal drenado, devido à presença do horizonte B plânico, restringindo a permeabilidade em subsuperfície (STRECK et al., 2008), o qual interfere na infiltração e regime hídrico, aumenta a formação de escoamento superficial, e conseqüentemente, menor resistência a erosão hídrica. De acordo com a Figura 3, observa-se a presença desta associação na área de maior deposição de sedimentos da transeção.

A associação de Neossolo e Argissolo (RLd1) foi a que apresentou a segunda menor erodibilidade, representando 7,31% da sub-bacia, este resultado se deve pela predominância de Argissolos na área, e pelo fato dos Neossolos serem mais pedregosos em superfície, pois segundo Renard et al. (1997), solos com presença de fragmentos rochosos na superfície, reduz significativamente a desagregação das partículas, devido a proteção que este oferece ao impacto da gota de chuva, e evita a formação da crosta superficial, o qual influencia na maior infiltração.

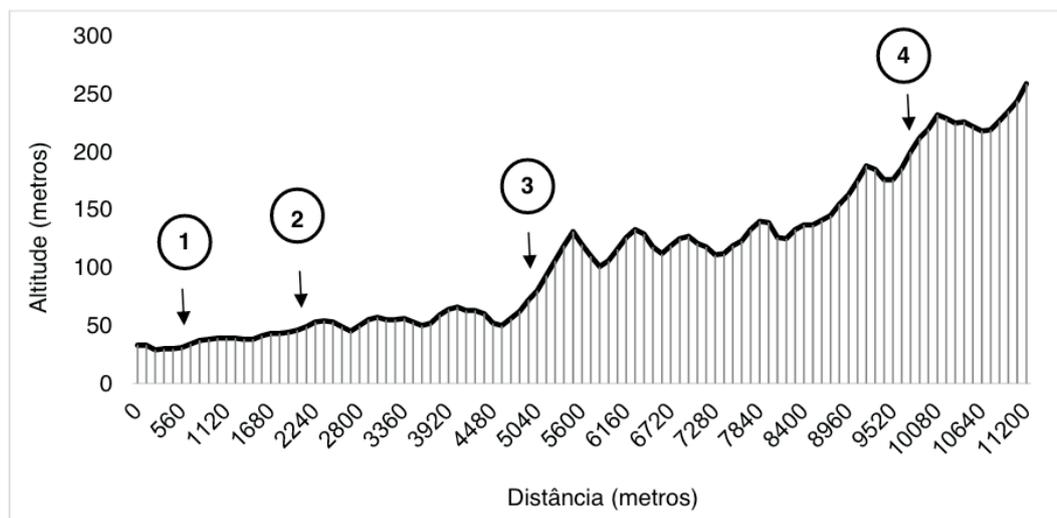
O terceiro menos suscetível, representando 0,98% da área, foi a associação de Planossolo e Gleissolo (SXE3), característicos de áreas de baixadas (Figura 3), e conseqüentemente solos mal drenados, o que proporciona maior formação de escoamento superficial. A quarta classe de menor erodibilidade, representando 60,18% da sub-bacia, é o Argissolo Bruno-Acinzentado, em que de acordo com Streck et al. (2008), é característico de apresentar drenagem moderada a imperfeita, ocorrendo maior formação de escoamento superficial e conseqüente perda de solo. Observa-se também, a presença desta classe de solo na parte mais alta da sub-bacia (Figura 3), onde ocorre um relevo mais acentuado.

Estudos realizados por Levien (1989) apud Denardin (1990), encontraram um valor de $0,032 \text{ Mg h Mj}^{-1} \text{ mm}^{-1}$ para um Argissolo Vermelho determinado em campo, bem semelhante ao encontrado na estimativa pela equação de Denardin (1990) neste estudo. Didoné (2013) também encontrou $0,037 \text{ Mg h Mj}^{-1} \text{ mm}^{-1}$ para um Argissolo Vermelho-Amarelo, utilizando a equação de Roloff & Denardin (1994), e Miqueloni & Bueno (2011) encontraram $0,036 \text{ Mg h Mj}^{-1} \text{ mm}^{-1}$, a partir da equação de Denardin (1990).

Para o Planossolo e Gleissolo, foram encontrados valores de $0,032$ e $0,039 \text{ Mg h Mj}^{-1} \text{ mm}^{-1}$ de acordo com as equações de Wischmeier et al. (1971) e Denardin (1990), respectivamente. Estudos realizados por Lino (2010) verificaram uma estimativa de $0,0371$ e $0,041 \text{ Mg h Mj}^{-1} \text{ mm}^{-1}$ para Gleissolo e Planossolo, não diferindo muito dos valores encontrados nesse estudo.

De acordo com a classificação de erodibilidade, proposta por Mannigel et al.

(2002), os resultados obtidos para os solos pela equação de Denardin (1990) são considerados altos. Para os valores obtidos pela equação de Wischmeier et al. (1971), a associação de Neossolo e Argissolo e o Argissolo Vermelho-Amarelo são classificados como médio e as demais classes de solo como alta. Vale salientar que estudos de erodibilidade em campo para as classes de Planossolos, Gleissolos e Neossolos são praticamente inexistentes na literatura.



Até o nº 1: Planossolo e Gleissolo; [nº1 até nº 2]: Planossolo e Argissolo; [nº2 até nº 3]: Argissolo Vermelho-Amarelo; [nº 3 até nº 4]: Neossolo e Argissolo; e acima do nº 4: Argissolo Bruno-Acinzentado.

Figura 3. Gráfico de altitude e seus respectivos solos na transeção da sub-bacia Micaela, RS.

Para o cálculo da perda de solo da sub-bacia foi utilizado o fator K calculado pela equação de Denardin (1990), pois os valores se identificaram mais com os de literatura, e principalmente, pelo fato do Argissolo Vermelho-Amarelo ter se assemelhado com o valor encontrado por Levien (1989) apud Denardin (1990) em campo (Figura 4).

Segundo Pruski (2009), quanto mais protegida pela cobertura vegetal estiver a superfície do solo contra a ação da chuva, menor será a sua propensão à ocorrência de erosão, pois além de aumentar a quantidade de água interceptada, a vegetação tende a minimizar o efeito da energia de impacto das gotas de chuva, reduzindo a destruição dos agregados, a obstrução dos poros e o selamento superficial do solo. Além disso, a vegetação e os resíduos vegetais funcionam como obstáculos ao escoamento superficial, diminuindo o volume e a velocidade da enxurrada (MARTINS et al., 2010).

3.2 Relação entre atributos do solo e a erodibilidade

Os atributos físicos e a matéria orgânica relacionados com a erodibilidade são capazes de explicar as variações do valor de K dos solos da sub-bacia, indicando

os atributos que mais influenciaram na erodibilidade, contribuindo para a redução de tempo e custo para a determinação desse fator (Tabela 2).

K_Wischmeier et al. (1971)		K_Denardin (1990)	
Equação	R ²	Equação	R ²
$K = -0,0061 (Ds) + 0,0367$	0,073	$K = -0,0207 (Ds) + 0,0702$	0,323
$K = 0,0001(PT) + 0,0229$	0,038	$K = 0,0005 (PT) + 0,0207$	0,217
$K = -0,0002 (Ma) + 0,0299$	0,034	$K = 0,0003 (Ma) + 0,0386$	0,027
$K = 0,0003 (Mi) + 0,0172$	0,170	$K = 0,0006 (Mi) + 0,0218$	0,203
$K = 6E-05 (RT) + 0,0229$	0,345	$K = 4E-05 (RT) + 0,038$	0,048
$K = 0,0064 (F) + 0,0246$	0,054	$K = 0,0148 (F) + 0,0329$	0,111
$K = -3E-05 (MOS) + 0,0293$	0,006	$K = 0,006 (MOS) + 0,0207$	0,671
$K = -0,0006 (DMP) + 0,0303$	0,014	$K = 0,0012 (DMP) + 0,0373$	0,018
$K = -2E-05 (AREIA) + 0,0424$	0,264	$K = -0,0005 (AREIA) + 0,0704$	0,432
$K = 5E-05 (SILTE) + 0,0159$	0,496	$K = 0,0006 (SILTE) + 0,0271$	0,253
$K = 6E-06 (ARG) + 0,0271$	0,008	$K = 0,0005 (ARG) + 0,0313$	0,241
$K = 3E-05 (ADA) + 0,0259$	0,03	$K = 8E-05 (ADA) + 0,0349$	0,089

Tabela 2. Relação linear simples entre os atributos físicos do solo e a matéria orgânica com a erodibilidade (K) dos solos na transeção da sub-bacia Micaela, RS.

Ds: densidade do solo; PT: porosidade total; Ma: macroporosidade; Mi: microporosidade; RT: resistência tênsil; F: friabilidade; MOS: matéria orgânica; DMP: diâmetro médio ponderado; ARG: argila; ADA: argila dispersa em água.

Pode-se observar que no K calculado pela equação de Wischmeier et al. (1971), o menor coeficiente de determinação se encontra na relação com a MOS e o maior, no silte. Na erodibilidade calculada pela equação de Denardin (1990), o menor coeficiente de determinação está na relação com o DMP e o maior na relação com a MOS, que está intimamente ligada à agregação do solo, a qual resulta em maior resistência deste a erosão. A argila apresenta um baixo R² em ambas as equações da erodibilidade, o que pode ser explicado pelo fato de serem solos mais arenosos, com baixo teor de argila, e a grande variabilidade espacial do local de estudo, com a presença de diferentes solos, usos e posições no relevo, como observado por Wischmeier et al. (1971) e Lima & Andrade (2001), em estudos com Latossolos e Argissolos.

Entre as duas equações para o cálculo da erodibilidade, observa-se que os atributos extrínsecos do solo não apresentaram uma significativa relação. Apesar da RT ter apresentado um maior R² na de Wischmeier et al. (1971) e a densidade do solo na de Denardin (1990), comparado com as demais. Estes atributos estão ligados ao arranjo estrutural do solo, o qual afeta a resistência à erosão. Lima & Andrade (2001) também observaram maior relação entre a densidade e erodibilidade, pois quando se tem menor Ds, apresenta maior porosidade total, favorecendo a infiltração da

água e diminuindo a erodibilidade.

4 | CONCLUSÕES

A erodibilidade das principais classes de solo presentes na sub-bacia é classificada como média e alta, sendo solos suscetíveis à erosão hídrica. Apenas a matéria orgânica apresentou uma significativa relação com a erodibilidade do solo neste estudo.

REFERÊNCIAS

- BAGARELLO, V. & FERRO, V. **Erosione e conservazione del suolo**. McGraw-Hill, Milano, Italy, 2006.
- CARVALHO, J.C.C.; SALES, M.M.; SOUZA, N.M. & MELO, M.T.S. **Processos erosivos no centro oeste brasileiro**. Brasília: FINATEC, 2006.
- CHADLI, K. **Estimation of soil loss using RUSLE model for Sebou watershed (Morocco)**. Modeling Earth Systems Environment, v.2, p.51, 2016.
- CUNHA, N.G. & SILVEIRA, R.J.C. **Estudo dos solos do município de Pelotas**. EMBRAPA CPACT (Documentos, 11/96). Pelotas, 54p., 1996.
- DENARDIN, J.E. **Erodibilidade do solo estimada por meio de parâmetros físicos e químicos**. Tese (Doutorado em Agronomia/Solos e Nutrição de Plantas) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 81f, 1990.
- DEXTER, A.R. & KROESBERGEN, B. **Methodology for determination of tensile strength of soil aggregates**. Journal of Agricultural Engineering Research, v.31, p.139-147, 1985.
- DIDONÉ, E.J. **Erosão bruta e produção de sedimentos em bacia hidrográfica sob plantio direto no planalto do Rio Grande do Sul**. Dissertação (Mestrado em Ciência do Solo) – Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, RS, 228 p., 2013.
- DIDONÉ, E.J.; MINELLA, J.P.G. & MERTEN, G.H. **Quantifying soil erosion and sediment yield in a catchment in Southern Brazil and implications for land conservation**. Journal of Soils and Sediments, v.15, p.2334-2346, 2015.
- EMBRAPA - Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. **Manual de Métodos de Análise do Solo**. 3.ed. Rio de Janeiro: Embrapa CNPS, 2011. 230p.
- GAUBI, I.; CHAABANI, A.; MAMMOU, A.B. & HAMZA, B.M. **A GIS-based soil erosion prediction using the Revised Universal Soil Loss Equation (RUSLE) (Lebna watershed, Cap Bon, Tunisia)**. Natural Hazards, v.86, p.219–239, 2017.
- GEE, G.W. & BAUDER, J.W. **Particle size analysis**. In: KLUTE, A. (Ed.). Methods of Soil Analysis. Part 1. Physical and mineralogical methods. 2. ed. Madison: American Society of Agronomy, 1986. 411p.
- JOHNSON, L.C. **Soil loss tolerance: fact or myth**. Journal Soil and Water Conservation, v.60, p.155-60, 2005.

- KEMPER, W. D. & ROSENAU, R. C. **Aggregate stability and size distribution**. In: KLUTE, A., ed. *Methods of soil analysis*. 2.ed. Madison, American Society of Agronomy, Soil Science Society of America, p.425-441, 1986.
- LI, L.; DU, S.; WU, L. & LIU, G. **An overview of soil loss tolerance**. *Catena*, v.78, p.93-9, 2009.
- LIMA, P.M.P. & ANDRADE, H. **Erodibilidade entressulcos e atributos de solos com B textural e B latossólico do sul de Minas Gerais**. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v.25, p.463-474, 2001.
- MANNIGEL, A.R.; CARVALHO, M.P.; MORETI, D. & MEDEIROS, L.R. **Fator erodibilidade e tolerância de perda dos solos do Estado de São Paulo**. *Acta Scientiarum*, v.24, p.1335-1340, 2002.
- MARTINS, S.G.; SILVA, M.L.N.; AVANZI, J.C.; CURI, N. & FONSECA, S. **Fator cobertura e manejo do solo e perdas de solo e água em cultivo de eucalipto e em Mata Atlântica nos Tabuleiros Costeiros do estado do Espírito Santo**. *The Science Forum*, v.38, p.517-526, 2010.
- MIQUELONI, D.P. & BUENO, C.R.P. **Análise multivariada e variabilidade espacial na estimativa da erodibilidade de um argissolo vermelho-amarelo**. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v.35, p.2175-2182, 2011.
- MORGAN, R.P.C. & NEARING, M.A. (Eds.). **Handbook of erosion modeling**. West Sussex: Wiley-Blackwell, 2011.
- PALMEIRA, P.R.T., PAULETTO, E.A., TEIXEIRA, C.F.A., GOMES, A.S. & SILVA, J.B. **Agregação de um Planossolo submetido a diferentes sistemas de cultivo**. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v.23, p.189-195, 1999.
- PRUSKI, F.F. **Processo físico de ocorrência da erosão hídrica**. In: PRUSKI, F.F., ed. *Conservação de solo e água: Práticas mecânicas para o controle da erosão hídrica*. 2.ed. Viçosa, MG, Universidade Federal de Viçosa, p.24-39, 2009.
- RENARD, K.G.; FOSTER, G.R.; WEESIES, G.A.; MCCOOL, D.K. & YODER, D.C. **Predicting soil erosion by water: a guide to conservation planning with the Revised Universal Soil Loss Equation**. Washington: U.S. Department of Agriculture, 1997. 384p.
- ROLOFF, G. & DENARDIN, J.E. **Estimativa simplificada da erodibilidade do solo**. In: *Reunião Brasileira de Conservação de solo e água*, 10. Florianópolis, 1994. Resumos. Florianópolis SBCS, p.150-151, 1994.
- SANTOS, J.P. **Erosividade determinada por desagregação de chuva diária no lado brasileiro da Bacia da Lagoa Mirim**. Dissertação (Mestrado em Manejo e Conservação do Solo e Água), Universidade Federal de Pelotas, 89p., 2013.
- SILVA, M.L.N.; CURI, N.; LIMA, J.M. & FERREIRA, M.M. **Avaliação de métodos indiretos de determinação da erodibilidade de Latossolos brasileiros**. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, v.35, p.1207-1220, 2000.
- SINHA, D. & JOSHI, V. **Application of Universal Soil Loss Equation (USLE) to recently reclaimed Badlands along the Adula and Mahalungi Rivers, Pravara Basin, Maharashtra**. *Journal Geological Society of India*, v.80, p.341-350, 2012.
- STRECK, E.V.; KAMPF, N.; DALMOLIN, R.S.D.; KLAMT, E.; NASCIMENTO, P.C.; SCHNEIDER, P.; GIASSON, E. & PINTO, L.F.S. **Solos do Rio Grande do Sul**. 2 edição. Porto Alegre: EMATER/RS, 2008. 222p.
- TEDESCO, M.J.; GIANELLO, C.; BISSANI, C.A.; BOHNEN, H. & VOLKWEISS, S.J. **Análise de solo, plantas e outros materiais**. 2.ed., (Boletim Técnico, 5), Universidade Federal do Rio Grande do Sul,

Porto Alegre, 1995. 147p.

WATTS, C.W. & DEXTER, A.R. **Soil friability: theory, measurement and the effects of management and organic carbon content.** European Journal of Soil Science, v.49, p.73-84, 1998.

WISCHMEIER, W.H.; JOHNSON, C.B. & CROSS, B.V. **A soil erodibility nomograph for farmland and construction sites.** Journal of Soil and Water Conservation, v.26, p.189-193, 1971.

SONDAS GAMA PORTÁTEIS INTRAOPERATIVAS: IMPACTO DA METROLOGIA NA SUA APLICAÇÃO NO DIAGNÓSTICO DE CÂNCER ATRAVÉS DE LINFONODO SENTINELA

Data de aceite: 29/11/2019

Samara Silva de Carvalho Rodrigues

Divisão de Física Médica, Instituto de Radioproteção e Dosimetria, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

Sérgio Augusto L. Souza

Serviço de Medicina Nuclear, Hospital Universitário Clementino Fraga Filho, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

Lídia Vasconcellos de Sá

Divisão de Física Médica, Instituto de Radioproteção e Dosimetria, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

RESUMO: Na oncologia, a detecção precoce do câncer pode aumentar a probabilidade de sucesso do tratamento e/ou melhora na qualidade de vida do paciente. Neste contexto, o mapeamento de linfonodos sentinela é um dos principais atores no diagnóstico precoce, e a caracterização dos equipamentos utilizados nesta técnica é de fundamental importância para garantir sua efetividade, estabelecendo melhor uso e limitações. Este trabalho apresenta aspectos metrológicos sobre a utilização da sonda gama intraoperativa no mapeamento de linfonodo sentinela.

PALAVRAS-CHAVE: Sonda gama, Medicina nuclear, Reprodutibilidade.

GAMMA PROBE: METROLOGY INFLUENCE ON ITS APPLICATION IN CANCER DIAGNOSIS THROUGH SENTINEL LYMPH NODE

ABSTRACT: In oncology, early cancer detection may increase the likelihood of successful treatment and/or improvement of the patient's quality of life. In this context, the sentinel lymph node mapping is one of the main actors in the early diagnosis, and the characterization the equipment used in this technique is of fundamental importance to guarantee its effectiveness, establishing better use and possible limitations. This paper presents metrological aspects on the use of the intraoperative gamma probe in sentinel lymph node mapping.

KEYWORDS: Gamma probe, Nuclear medicine, Reproducibility.

1 | INTRODUÇÃO

Na oncologia, a detecção precoce do câncer pode aumentar as expectativas de cura do paciente e/ou melhorar sua qualidade de vida. Neste contexto, a técnica de detecção do linfonodo sentinela (LNS) é um dos principais atores no diagnóstico precoce, uma vez que este é o linfonodo ao qual as células

cancerígenas têm maior probabilidade de se espalhar, a partir do tumor primário. Portanto, a detecção de metástase se torna viável através do mapeamento deste. [1]

Inicialmente, o mapeamento do LNS foi aplicado à detecção de melanoma [2] e, recentemente, esta técnica tem sido aplicada em áreas como detecção de cânceres ginecológicos, mamários e esofágicos [3]. Porém, o crescimento das aplicações do mapeamento implica no conhecimento e caracterização, seus benefícios e limitações, dos detectores disponíveis para este mapeamento. Neste trabalho, o uso da sonda gama intraoperativa é analisado, que apesar de requerer um radiofármaco para ser detectado, tem manipulação relativamente simples e se encontra disponível na rede do Sistema Único de Saúde (SUS) em estados como Rio de Janeiro, São Paulo e Paraná.

De maneira geral, os protocolos de detecção externa de radiação gama em medicina nuclear estão bem definidos para câmaras gama, que são equipamentos fixos no ambiente do serviço de medicina nuclear. Já para atender as particularidades das sondas gama portáteis, o ajuste e mesmo desenvolvimento de protocolos ficam a cargo do médico e do físico médico. [4] Justamente nesta lacuna, onde os protocolos não estão bem estabelecidos, surgem aplicações como mapeamento de linfonodos sentinela para detecção de metástases. Estudos sobre a eficácia deste método [5] e aspectos como testes de verificação do detector [6] têm sido publicados. Entretanto, até a presente data, não há estudos que explicitem a relação entre os protocolos a serem executados, isto é, qual radiofármaco a ser usado, atividade a ser administrada, localização e tipo de câncer a ser detectado, e as características físicas do detector usado (limites de detecção e reprodutibilidade, por exemplo).

É sabido que fatores como pureza radionuclídica, especificidade, atividade específica, entre outros também podem influenciar na qualidade do procedimento de mapeamento do LNS, porém, este trabalho não tratará destes aspectos.

Este trabalho faz uma revisão de publicações que tratam do uso da sonda gama para diagnóstico de cânceres através do mapeamento dos linfonodos sentinelas, ressaltando a ausência de padronização para tais aplicações.

2 | MATERIAIS E MÉTODOS

Em 2014 a Agência Internacional de Energia Atômica (International Atomic Energy Agency -IAEA) publicou o guia para cintilografia intraoperatória guiada direcionada para tumores [4], onde há recomendações para aplicações com uso de sondas gama. Nesta publicação, equipamentos portáteis são referenciados, porém cintiladores e semicondutores são tratados da mesma forma, não sendo descritos os limites operacionais e especificações técnicas destes diferentes detectores, nem como estas propriedades devam ser correlacionado às aplicações da técnica .

Neste cenário, realizou-se um estudo dos principais casos de aplicação da sonda gama intraoperativa no mapeamento do LNS - melanoma e câncer de mama, abordando a propriedade de reprodutibilidade para identificar aspectos que possam ser otimizados futuramente.

Para este estudo foi realizada a revisão de literatura através do acervo digital disponível na plataforma de periódicos CAPES, no site da IAEA, nas Normas da Associação Americana de Fabricantes de Componentes Eletrônicos (*National Electrical Manufactures Association - NEMA*) e da Comissão Internacional de Eletrotécnica (*International Eletrotechnical Commission - IEC*).

Foram selecionados artigos científicos publicados nos meios supracitados, incluindo Normas e guias de uso. O período de tempo abordado foi de 1993 a 2013.

2.1 A sonda gama

A sonda gama consiste em um detector do tipo cintilador ou semiconductor, usado de maneira intraoperativa, capaz de detectar um radionuclídeo. Seu volume sensível é composto de um cristal de cintilação ou semiconductor, tendo uma eletrônica associada para exibição dos resultados, geralmente denominada unidade de controle. A Figura 1 exibe dois tipos de sondas gama e sua unidade de controle.

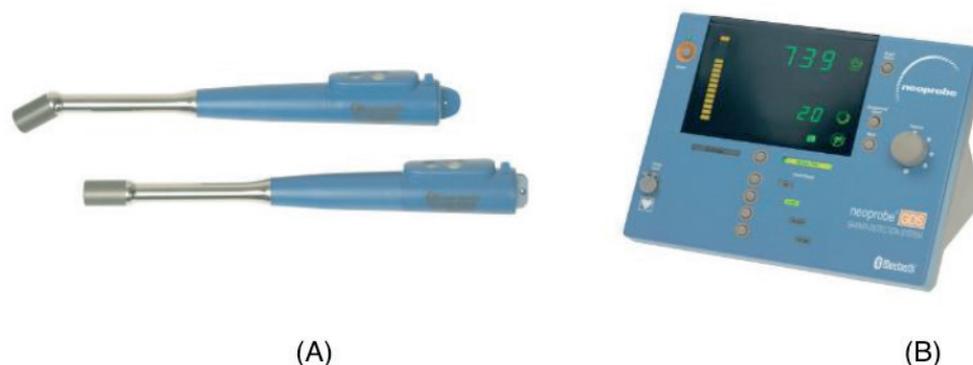


Figura 1: Exemplos de sondas gama

À esquerda (A) dois exemplos de sondas gama portáteis com volumes de detecção diferentes, sendo a extremidade metálica onde se localiza o detector. À direita (B), a unidade de controle usada como eletrônica associada do detector e como saída de dados. Fonte: Adaptado de NEOPROBE, 2012 [7]

Os detectores cintiladores e semicondutores possuem diferenças em suas propriedades físicas, bem como no padrão de interação com os fótons.

Como o diagnóstico de câncer através da medicina nuclear envolve não apenas o conhecimento do detector, mas também do radiofármaco utilizado, sua especificidade, biodistribuição e biocinética, é importante também entender os aspectos que possam definir as condições de reprodutibilidade de uso do equipamento, analisada no

presente estudo.

3 | RESULTADOS

3.1 Diagnóstico de metástase em melanoma

As primeiras aplicações da técnica de linfonodo sentinela (LNS) como ferramenta de detecção de metástases datam do final da década de 1970. Nestas descrições ainda não se incluía o uso da sonda gama, mas sim uma câmara gama como maneira de obtenção de imagens destes linfonodos acometidos.

Em 1997, BOSTICK realizou uma estimativa comparativa entre a eficácia de detecção de metástase por dois métodos : -o primeiro combinando o uso de sonda gama com um corante azul (*blue dye*), e o segundo com uso apenas do corante. Foi mostrado, então, que a sonda gama é fator determinante para obtenção da informação da existência ou não de metástase com maior precisão. Isto porque - o autor indica que a contagem exibida no sítio - onde há a metástase - deve ser duas vezes superior a contagem na superfície da pele. Dando à sonda um caráter binário no diagnóstico: há ou não há metástase. [8]

Entretanto, esta relação de fator dois, presença e ausência de metástase, não discrimina sua abrangência de aplicação em relação ao tipo de detector. Através de pesquisa bibliográfica em artigos deste mesmo período de tempo, sabe-se que as sondas gama disponíveis eram do tipo cristal cintilador, como o iodeto de céσιο (CsI). Porém, não há evidência de que comercialmente havia somente este tipo de detector.

3.2 Diagnóstico de metástase em câncer de mama

O mapeamento de LNS e diagnóstico de metástases em câncer de mama é a aplicação de sondas gama mais difundida. Isto devido à anatomia da região, que possui uma concentração considerável de linfonodos, e ao fato destes estarem em uma região de fácil acesso.

Se para o melanoma há relatos de uma relação de fator dois entre ausência e presença de metástase, para o caso do câncer de mama esta relação é função do tempo, sinal sonoro emitido e número de contagens observadas. KRAG (1993) então definiu que um linfonodo é considerado como LNS quando a contagem obtida neste seja 30 vezes maior do que a contagem de radiação de fundo (*background*), e para localização do LNS usa-se o sinal sonoro emitido à medida que o detector se aproxima do sítio onde há nível mais elevado de radiofármaco captado. [9]

Analisando a determinação do LNS, conforme descrito anteriormente, pode-se notar que parâmetros como eficiência de detecção e dependência energética, se não forem bem avaliados, podem induzir a falsos negativos ou a leituras de baixa qualidade, isto é, com altos valores de incerteza.

Em 2013, a Sociedade Europeia de Medicina Nuclear (EANM) publicou um Guia prático para linfocintilografia e localização de LNS em câncer de mama [10]. Nele, fica explícito o reconhecimento da necessidade de que o instrumento empregado deva ser capaz de detectar baixas atividades, já que o LNS pode estar em diferentes profundidades do tecido humano. Adicionalmente, a grande quantidade de tipos de sondas é levada em consideração, mas o estudo e a determinação dos impactos de cada parâmetro é estabelecida como sendo de responsabilidade de órgãos certificadores.

4 | DISCUSSÃO

Embora a tecnologia tenha avançado a passos largos, quando se consideram aspectos metrológicos dos equipamentos e procedimentos de âmbito cirúrgico há pouquíssimas publicações. A grande maioria dos artigos publicados sobre estes equipamentos são encontrados em jornais das áreas cirúrgica e oncológica onde, geralmente, não são feitas análises de qualidade e eficiência de detecção dos equipamentos.

Sabe-se que o mapeamento de LNS é uma ferramenta bastante poderosa na detecção da presença de metástases. Porém, a determinação de um linfonodo como LNS passa pelo uso de um detector, que por vezes tem suas propriedades negligenciadas, ou até mesmo desconhecidas no meio médico. Fato este que pode influenciar nos números de falsos positivos, gerando, em última instância, um diagnóstico incorreto.

A metrologia como área da ciência que busca entender e mensurar incertezas, tem seu impacto bem definido entre as relações de comércio entre nações e colaborações entre instituições de pesquisa. Porém, a interdisciplinaridade entre as ciências biológicas/médicas e a metrologia é um desafio a ser superado, tanto na esfera conceitual, como na prática e na área tecnológica. Faz-se necessário adequar conceitos inserindo componentes de ambas as áreas, afinal, o resultado da medição em questão será a composição de todos os fatores de influência.

As sondas gama intraoperativas devem atender requisitos de desempenho como alta eficiência de detecção, boa colimação e, ainda, requisitos clínicos como capacidade de passar por processos de esterilização. Novamente, é preciso considerar a influência de processos como estes no desempenho final do equipamento. Embora os fabricantes afirmem seguir as recomendações de fabricação de componentes elétricos, a adequação no uso clínico fica a cargo do usuário final: o médico.

A figura do físico médico dentro do serviço de medicina nuclear contribui para que os equipamentos passem por verificações periódicas, com objetivo de detectar possíveis variações de desempenho. A sonda gama possui um agravante, que é

a ausência de um protocolo completo de verificação periódica, que considere as especificidades de cada modelo (seja este um detector tipo cintilador ou semiconductor). Neste cenário, o trabalho do físico médico seria tanto de execução de testes, como de investigação de protocolos e sua aplicabilidade no âmbito do serviço de medicina nuclear. Trabalho este que pode ser inviabilizado pelos recursos físicos disponíveis para o estudo e também pelo tempo de trabalho a ser dedicado ao mesmo.

5 | CONCLUSÕES

A metrologia pode contribuir substancialmente para o estabelecimento de uma metodologia de análise aplicada às sondas gama. O conceito de reprodutibilidade, em particular, é adequado para as aplicações no ambiente cirúrgico e, através de estudos preliminares, relações de desempenho podem ser identificadas e documentadas.

Uma maneira de avaliação do impacto metrológico é estabelecer um parâmetro de análise que seja comum à detecção de qualquer tipo de câncer. Um forte candidato é o valor de contagem da sonda gama (sensibilidade) em função da profundidade do linfonodo a ser detectado, por exemplo.

Adicionalmente, a otimização de todo processo pode ser iniciada com um estudo sobre o valor de atividade injetada para detecção de cada tipo de câncer. Possibilitando assim, correlacionar aspectos como: tipo de câncer; atividade administrada para detecção do mesmo; resposta da sonda gama-contagem; fornecendo condições de comparação e rastreabilidade das medidas.

Este trabalho é parte de tema de dissertação da autora, as etapas futuras incluem estudo da literatura pertinente, execução de testes, análise de dados obtidos e análise de incertezas tipo A e tipo B da sonda gama intraoperativa, e correlações anteriormente descritas.

6 | AGRADECIMENTOS

A equipe do serviço de Medicina Nuclear do Hospital Universitário Clementino Fraga Filho (HUCFF) da Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ) que tem possibilitado o acompanhamento dos procedimentos que utilizam a sonda gama no centro cirúrgico, bem como contribuído nas discussões relativas a este trabalho.

REFERÊNCIAS

[1] TAKEUCHI, Hiroya MD. *et al.* **Validation of Radio-Guided Sentinel Lymph Node Navigation in Esophageal Cancer.** *Annals of Surgery.* Vol. 249. 2009

[2] BORGSTEIN, Paul J. *et al.* **Sentinel lymph node biopsy in breast cancer: guidelines and pitfalls of lymphoscintigraphy and gamma probe detection.** *Journal of the American College of*

Surgeons, v. 186, n. 3, p. 275-283, 1998.

- [3] HUTTEMAN, Merlijn et al. **Optimization of near-infrared fluorescent sentinel lymph node mapping for vulvar cancer.** American journal of obstetrics and gynecology, v. 206, n. 1, p. 89. e1-89. e5, 2012.
- [4] INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. **Guided Intraoperative Scintigraphic Tumour Targeting (GOSTT) Implementing Advanced Hybrid Molecular Imaging and Non-imaging Probes for Advanced Cancer Management.** Vienna: International Atomic Energy Agency, 2014.
- [5] GIAMMARILE, Francesco et al. **The EANM clinical and technical guidelines for lymphoscintigraphy and sentinel node localization in gynaecological cancers.** European journal of nuclear medicine and molecular imaging, v. 41, n. 7, p. 1463-1477, 2014.
- [6] ITIKAWA, Emerson N. et al. **Characterization of resolution, sensitivity, and shielding of a gamma-probe for sentinel lymph node localization: an experimental study.** Nuclear medicine communications, v. 38, n. 10, p. 837-842, 2017.
- [7] CARE WISE. **C-Trak Automatic Analyzer Gamma Probe System.** Disponível : <<https://carewise.com/c-trak-automatic-analyzer>> Acesso em 19 jul. 2018
- [8] BOSTICK, Peter et al. **Intraoperative lymphatic mapping for early-stage melanoma of the head and neck.** The American journal of surgery, v. 174, n. 5, p. 536-539, 1997.
- [9] KRAG, D. N. et al. **Surgical resection and radiolocalization of the sentinel lymph node in breast cancer using a gamma probe.** Surgical oncology, v. 2, n. 6, p. 335-340, 1993.
- [10] GIAMMARILE, Francesco et al. **The EANM and SNMMI practice guideline for lymphoscintigraphy and sentinel node localization in breast cancer.** European journal of nuclear medicine and molecular imaging, v. 40, n. 12, p. 1932-1947, 2013.

UM APLICATIVO INTELIGENTE PARA ROTEIRIZAÇÃO DE VEÍCULOS

Data de aceite: 29/11/2019

Camila Campos Colares das Dores

Universidade Estadual do Ceará, Centro de Ciências e Tecnologia
Fortaleza-CE

Gerardo Valdisio Rodrigues Viana

Universidade Estadual do Ceará, Centro de Ciências e Tecnologia
Fortaleza-CE

José Braga Lima Júnior

Universidade Estadual do Ceará, Centro de Ciências e Tecnologia
Fortaleza-CE

RESUMO: O problema de roteirização encontra-se entre os mais estudados em otimização combinatória atualmente devido à crescente necessidade de redução de custos associados à logística. Várias abordagens têm sido desenvolvidas com o propósito de se resolver instâncias cada vez maiores desse problema. As abordagens exatas são particularmente interessantes pois através delas são conhecidas as soluções ótimas para o problema. A proposta deste trabalho é melhorar o tempo de resposta das ferramentas gratuitas existentes, oferecendo uma nova ferramenta que atenda a casos com maior quantidade de instâncias, resolvendo-os de forma exata.

PALAVRAS-CHAVE: Roteirização. Caixeiro Viajante .Algoritmo exato.

A SMART VEHICLE ROUTING APP

ABSTRACT: The routing problem is currently among the most studied in combinatorial optimization due to the growing need for cost reduction associated with logistics. Several approaches have been developed with the purpose of solving larger instances of this problem. The exact approaches are particularly interesting because through them the optimal solutions to the problem are known. The purpose of this paper is to improve the response time of existing free tools by offering a new tool that addresses cases with more instances and solves them exactly.

KEYWORDS: Routing. Salesman Problem. Exact Algorithm.

1 | INTRODUÇÃO

Devido à crescente competitividade empresarial, é importante que as organizações desenvolvam meios mais eficientes e eficazes para obtenção de diferencial competitivo. Esses meios podem ser caracterizados pela criação de um produto/serviço inovador, tecnologia mais avançada, entre outros. O diferencial

competitivo pode ser definido como, por exemplo, redução em custos, rapidez na entrega, melhoria na qualidade do produto/serviço, atendimento personalizado para o cliente, soluções inovadoras para a resolução de problemas, entre outros.

Porém, para que esse diferencial seja alcançado, são necessários estratégia, planejamento, foco, participação e envolvimento de pessoas e de diversos setores da organização, entre eles a logística.

O transporte trata-se de uma das ramificações da logística, sendo importante elaborar formas para otimizar seus processos, mitigando os gargalos e melhorando seu desempenho.

No tocante à tecnologia associada à logística, estudos relacionados à aplicabilidade de algoritmos na tomada de decisão de um problema logístico são de grande interesse atualmente, podendo dessa forma auxiliar no alcance de resultados/desempenhos mais eficientes e eficazes de uma forma inovadora.

O termo roteirização, embora não encontrado nos dicionários de língua portuguesa, é a forma que vem sendo utilizada como equivalente ao inglês *routing* (ou *routeing*) para designar o processo de determinação de um ou mais roteiros ou sequências de paradas a serem cumpridos por veículos de uma frota, objetivando visitar um conjunto de pontos geograficamente dispersos, em locais pré-determinados, que necessitam de atendimento. O termo roteamento de veículos também é utilizado alternativamente por alguns autores (CUNHA, 1997).

O primeiro problema de roteirização a ser estudado foi o do Caixeiro Viajante (do inglês *Traveling Salesman Problem* ou TSP), que consiste em encontrar o roteiro ou sequência de cidades a serem visitadas por um caixeiro viajante que minimize a distância total percorrida e assegure que cada cidade seja visitada exatamente uma vez. Trata-se de um problema de fácil compreensão e descrição, contudo, de grande dificuldade de solução, uma vez que pertence à categoria dos NP-difícil, ou seja, a sua dificuldade em solução aumenta exponencialmente quanto maior for o tamanho do problema (KARP, 1975).

De acordo com Goldbarg e Luna (2000), o Problema do Caixeiro Viajante (PCV) é um dos mais notórios e tradicionais problemas de programação matemática. É um problema de roteamento que lida na maioria das vezes com passeios sobre pontos de demanda. Esses pontos podem ser representados por cidades, postos de trabalho, depósitos, etc.

Willian Rowan Hamilton, em 1857, propôs um jogo chamado *Around the World*. O objetivo do jogo era encontrar um roteiro, através dos vértices do dodecaedro, que iniciasse e terminasse em uma mesma cidade, sem nunca repetir uma visita. Associando o jogo de Hamilton a um grafo $G = (V, E)$ onde $V = \{1, \dots, n\}$ é o conjunto de vértices e $E = \{1, \dots, m\}$ é o conjunto de arestas de G , e c_{ij} são custos associados com cada aresta ligando os vértices i e j , o problema consiste em localizar o menor

ciclo hamiltoniano do grafo G. Os nós do grafo representam as cidades e o objetivo é visitar todas as cidades passando apenas uma vez por cada cidade, retornando ao ponto de origem. Este percurso deve ser feito de forma a minimizar a distância total percorrida.

Reinelt (1990) criou uma biblioteca contendo várias instâncias do PCV que são até hoje testadas e discutidas na literatura. Essa biblioteca é conhecida como TSPLIB e contém mais de 100 exemplos com tamanhos que variam de 14 até 85.900 cidades.

Desde abril de 2004, restam apenas três instâncias na biblioteca TSPLIB que ainda não foram resolvidas. Apesar das instâncias ainda não solucionadas, é notável o avanço que se tem alcançado na solução do PCV nos últimos anos: de 1954, quando Dantzig, Fulkerson e Johnson (1954) resolveram uma instância com 42 cidades até 2004 quando Applegate, Bixby, Chvátal, Cook e Helsgaun (2004) solucionaram uma instância com 24.978 e provaram que não existe um percurso menor. Essa instância é, atualmente, a maior instância do Problema do Caixeiro Viajante (PCV) já resolvida.

Além da própria roteirização, aplicações práticas do PCV encontram-se na confecção de placas de circuitos impressos (Reinelt, 1994), análise da estrutura de cristais (BLAND; SHALCROSS, 1987), rede de gás, manipulação de materiais em um armazém (RATLIFF; ROSENTHAL, 1981), sequenciamento de tarefas, na definição de planos de rotas (HOFMANN; PADBERG, 2005), fabricação de *chips* (KORTE, 1989), mapeamento de genoma (GUYON *et al.*, 2003), sequenciamento de DNA (GONNET *et al.*, 2000), dentre outras.

2 | METODOLOGIA

Pesquisando-se na internet, foram encontradas algumas ferramentas gratuitas que resolvem o Problema do Caixeiro Viajante de forma exata. Entretanto, tais ferramentas possuem uma restrição de, no máximo, 7 pontos de entrega/coleta (totalizando 8 caso o ponto de origem / destino final seja considerado). Tal limite é insuficiente para atender a demanda diária de pedidos de entrega de muitas micro e pequenas empresas. Existem ainda ferramentas pagas que resolvem este problema de forma aproximada (não exata) para quantidades maiores de pontos de entrega/coleta. Tais softwares, entretanto, possuem custo muito elevado, inviabilizando sua aquisição por empresas de micro ou pequeno porte. Dessa forma, propôs-se melhorar o tempo de resposta das ferramentas gratuitas existentes, oferecendo uma nova ferramenta que atenda a casos com maior quantidade de instâncias, resolvendo-os de forma exata.

A ferramenta foi desenvolvida na linguagem PHP sendo, portanto, uma

ferramenta web e, como tal, pode ser acessada a partir de qualquer dispositivo que possui navegador web e conexão com a internet.

A entrada (dados) da ferramenta consiste em 1 endereço correspondente à origem (ponto de partida/destino final) e todos os endereços que precisam ser visitados, i.e., todos os pontos de entrega, fornecidos em qualquer ordem. A saída da ferramenta consiste numa rota desenhada num mapa, contendo indicações para o caminho de menor custo (em km) a ser realizado pelo entregador.

Todas as API's utilizadas pela ferramenta são disponibilizadas de forma gratuita pela Google. Para exibir os mapas e desenhar as rotas, foi utilizada a ferramenta Maps JavaScript API. Esta API possibilita que os mapas sejam estilizados conforme a necessidade da aplicação. Para traçar rotas entre dois pontos e obter-se a descrição textual dessas rotas utilizou-se a Directions API. A API Google Places possibilita a disponibilização do recurso de auto-completar endereços e locais. Por fim, a API Distance Matrix fornece a distância e o tempo de viagem para uma matriz de origens e destinos.

A estratégia de solução do problema é conhecida como método da força bruta: todas as possíveis combinações de rotas são geradas e seus custos calculados. A rota escolhida é aquela que possui menor custo.

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

A ferramenta, apesar de resolver o problema de forma exata e possuir complexidade da ordem de $O(n!)$, possui performance aceitável para até 10 pontos de entrega/coleta (11, considerando-se o ponto de origem/destino). Para 9 pontos de entrega/coleta, sua execução dura cerca de 30s e para 10 pontos de entrega/coleta, sua execução dura cerca de 4min. Considerando-se a demanda das micro e pequenas empresas, as quais normalmente realizam suas entregas em motos ou carros de passeio, cuja capacidade de carga é reduzida, a limitação de até 10 entregas não representa impacto em sua logística.

4 | CONSIDERAÇÕES FINAIS

Este trabalho apresentou uma ferramenta computacional que recebe uma lista de até 11 endereços (sendo 1 a origem e até 10 a serem visitados) e calcula, de forma exata, a melhor rota em km de modo que o entregador, saindo da origem, passe por todos os pontos e retorne à mesma origem.

O tempo de execução é aceitável, sendo de, no máximo 30s para até 10 endereços (1 origem e 9 destinos), e não ultrapassando 4 minutos para o caso com 11 endereços. Dessa forma, trata-se de uma ferramenta útil para micro e pequenas empresas que possuem o processo de entrega como parte de suas operações.

A praticidade proporcionada pela ferramenta possibilita que os gestores dessas empresas otimizem seu tempo, direcionando seus esforços para outras áreas e problemas urgentes de suas empresas.

Como sugestão de trabalhos futuros, pensa-se em incluir alguma heurística à ferramenta, de modo que rotas com mais de 11 endereços possam ser calculadas em tempo hábil.

REFERÊNCIAS

APPLEGATE, D.; BIXBY, R.; CHVÁTAL, V.; COOK, W.; HELSGAUN, K. **Optimal tour of Sweden**. 2004. Disponível em <<http://www.tsp.gatech.edu/sweden/>>. Acesso em: 28 jun. 2018.

BLAND, R. E.; SHALLCROSS, D. F. **Relatório técnico Large Traveling Salesman Problem Arising from Experiments in X-ray Crystallography: a Preliminary Report on Computation**. Nova Iorque: Cornell University, 1987.

CUNHA, C B. **Uma contribuição para o problema de roteirização de veículos com restrições operacionais**. 1997. 222f. Tese (Doutorado em Engenharia de Transportes) - Centro de Ciências Exatas, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1997.

DANTZIG, G. B.; FULKERSON, D. R.; JOHNSON, S. M. **Solution of a Large-Scale Traveling Salesman Problem**. Operations Research, Inglaterra, v. 2, p. 393-410. 1954.

GOLDBARG, M. C.; LUNA, H. P. L. **Otimização combinatória e programação linear: modelos e algoritmos**. Rio de Janeiro, RJ: Campus, 2000.

GONNET, G.; KOROTENSKY, C.; BENNER, S. **Evaluation measures of multiple sequence alignments**. Journal of Computational Biology, Nova Iorque, v. 7, n. 2, p. 261-276. 2000.

GUYON, R.; LORENTZEN, T. D.; HITTE, C.; KIM, L.; CADIEU, E.; PARKER, H. G.; QUIGNON, P.; et al. **A 1-Mb resolution radiation hybrid map of the canine genome**. In: PROCEEDINGS OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE UNITED STATES OF AMERICA. Anais... Nova Iorque, 2003. p. 5296-5301.

HOFFMAN, K.; PADBERG, M. **Traveling Salesman Problem**. Disponível em <<https://pt.scribd.com/document/261356361/TSP-Hoffman-Padberg-Rinaldi>>. Acesso em: 28 jun. 2018.

KARP, R. M. **On the Computational Complexity of Combinatorial Problems**. Networks, Massachusets, v. 5, p. 45-68. 1975.

KORTE, B. H. **Applications of combinatorial optimization**. Mathematical Programming. Nova Iorque, v. 2, p. 1-55. 1989

RATLIFF, H. D.; ROSENTHAL, A.S. **Relatório técnico Order-Picking in a Rectangular Warehouse: A Solvable Case for the Traveling Salesman Problem**. Atlanta: Georgia Institute of Technology, 1981.

REINELT, G. **TSPLIB: biblioteca de instâncias para o PCV**. Disponível em <<https://www.iwr.uni-heidelberg.de/groups/comopt/software/TSPLIB95/>>. Acesso em: 28 jun. 2018.

REINELT, G. **The Traveling Salesman Computational Solutions for TSP Applications**. Berlin: Springer-Verlag, 1994.

UMA REFLEXÃO SOBRE A FÍSICA DENTRO DO CONTEXTO INTERDISCIPLINAR

Data de aceite: 29/11/2019

Lázaro Luis de Lima Sousa

Universidade Federal Rural do Semi-Árido
Mossoró – Rio Grande do Norte

Luciana Angélica da Silva Nunes

Universidade Federal Rural do Semi-Árido
Mossoró – Rio Grande do Norte

Jusciane da Costa e Silva

Universidade Federal Rural do Semi-Árido
Mossoró – Rio Grande do Norte

Nayra Maria da Costa Lima

NEaD da Universidade Federal Rural do Semi-Árido
Mossoró – Rio Grande do Norte

RESUMO: Alavancar o ensino é um objeto de crescente interesse do professor que deve acompanhar as questões sociais aos quais seus discentes estão inseridos. Ações interdisciplinares são objetos de estudos e de interesse para que o indivíduo tenha maior conhecimento e preparação para entender o mundo ao seu redor. A Física como ciência está bem assistida e disponível para isso. Ela agrega conceitos que permeiam outras áreas de exatas como a Matemática e a Química, além de manter-se em constante atualização pelas tecnologias disponíveis. Por outro lado, estar interdisciplinar não é fácil. Não

existe metodologias prontas ou amplamente discutidas, ainda sim é papel do docente estar sempre reconhecendo as potencialidades de uma relação de aprendizado entre outras áreas desprendidas de ações descoordenadas e isoladas.

PALAVRAS-CHAVE: Interdisciplinaridade, Física, multiconhecimento

1 | INTRODUÇÃO

Ao longo da história, os avanços alcançados pelo homem são derivados das aplicações de seu conhecimento em benefício próprio. O surgimento das ciências foi o grande combustível, e elas continuam sendo o grande desafio para uma sociedade tornar-se mais desenvolvida.

Apesar de historicamente a Ciência ser uma prática universal, no sentido de não haver diferenciação entre áreas, as ações eram limitadas e contidas. Muitas vezes, ela foi acompanhada de conflitos relacionados às crenças e às organizações sociais de suas épocas, o que em alguns casos não permitiu que ela avançasse livremente.

Foi no desenvolvimento das áreas – inicialmente eram poucas – que grupos de pesquisadores puderam trabalhar em

suas ideias e convicções, partindo de ações em conjunto e, quanto mais o tempo passava, mais elas necessitavam de reconhecimento individual, como ciências que prosperariam isoladas e conjecturadas em suas estruturas, o que geravam novas subdivisões.

Atualmente existem muitas áreas de conhecimento. Isso pode ser justificado pelo fato de que à medida que a sociedade científica prospera, e novas tecnologias são descobertas, um maior aprendizado sobre a natureza é alcançado, mesmo que de forma isolada.

A criação de metodologias que visem o aprendizado de forma motivadora é um grande desafio por parte do docente, maior ainda se for inserido dentro das ciências exatas numa perspectiva interdisciplinar.

A Física é uma ciência que agrega conceitos multidisciplinares. Ainda sim, o caminho para interações com objetivos comuns entre outras áreas é alvo de estudos constantes, justificado pela ausência de metodologias bem definidas e pelas quantidades de vínculos que poderiam ocorrer nas interações. É uma questão de análise combinatória: quantas relações poderiam existir sendo a Física uma das ciências integrantes?

Com tudo isso, o docente é, então, ainda norteado pelos interesses próprios aplicados diretamente aos discentes com questões sociais bem definidas. E como figura atuante, ele deverá partir de sua convicção individual e de conhecimentos agregados à Física, para moldar-se aos pressupostos cooperativistas na busca de um caminho comum ao aprendizado composto por ações em conjunto com outras áreas.

Apesar de a interdisciplinaridade estar bem definida em seus objetivos, está longe de existir um caminho bem determinado por ela para a sua realização. Inclusive, há certa confusão entre conceitos que se misturam em práticas multi-inter- e transdisciplinares, o que reacende a discussão sobre o papel de uma ciência específica de forma isolada.

2 | O RECONHECIMENTO PEDAGÓGICO MULTIDISCIPLINAR

Na contemporaneidade, os conhecimentos científicos são produtos de um intercâmbio de saberes que os transformam num complexo sistema de relações curriculares, e que vêm sendo investigados por estudiosos dos mais variados âmbitos. Entretanto, esse estudo que ocorre nas mais diversas áreas, em especial da Física, demanda que se tenha um conhecimento multidisciplinar, amadurecido e enriquecido com uma gama de informações necessárias ao avanço da Ciência.

Antes de tudo, para se compreender a essência desse conhecimento multidisciplinar é fundamental entender a definição de cada um desses termos

separadamente. A palavra “*conhecimento*” equivale à ação ou ato de conhecer, ter a ideia ou noção de algo. Já o termo “*multidisciplinar*” corresponde a uma ação com várias disciplinas/áreas do campo científico.

Logo, algo que poderia contribuir para a constituição deste tipo de conhecimento seria o estudo baseado numa estrutura curricular pautada no método tradicionalista das instituições de ensino, caracterizando-se, na atual conjuntura, como um “*currículo fragmentado*”.

Ao longo da história da educação, mais especificamente entre os anos de 1960 e 1970, ocorreram movimentos liderados por grupos de teóricos e pesquisadores em que visavam à integração dessa forma de conhecimento fragmentado, bem como de elucidação de dúvidas e questionamentos originados da perplexidade do indivíduo diante de sua existência no mundo.

É a partir de tais inquietações que surge a expressão “*multidisciplinaridade*”, que vem sendo caracterizada como uma maneira de refletir o conhecimento, por meio da justaposição de áreas/disciplinas diversas, que foram ao longo dos anos segregadas em grandes áreas e subáreas, na busca de análises da realidade de forma mais abrangente.

Sobre a multidisciplinaridade, Menezes (2015) a traduz e acrescenta como sendo a ação de recorrer às informações das mais diversificadas áreas para estudar um determinado elemento, não havendo uma preocupação de interligar as diferentes áreas entre si. Assim, cada uma contribui nesse processo com conhecimentos próprios do seu campo de saber, sem a necessidade de estabelecer uma obrigatoriedade de integração entre elas.

O cerne da multidisciplinaridade encontra-se na ideia de que o conhecimento pode ser separado em partes, consequência da visão cartesiana e depois cientificista na qual cada área é um tipo de saber específico e possui um objeto determinado e reconhecido, bem como conhecimentos e saberes relativos a este objeto e métodos próprios. Ela constitui-se, então, a partir de uma determinada subdivisão de um domínio específico do conhecimento.

Tal perspectiva remete à colaboração entre as várias áreas do saber, no sentido de tornar mais claro o contexto no qual se apresenta um determinado problema, podendo auxiliar na solução do mesmo, além de contribuir para a formação integral do indivíduo à medida que o leva a ter um olhar diferenciado, uma visão mais ampla ou mais detalhada do conjunto de outras disciplinas e outras áreas do saber (NOBRE *et al.*, 2012).

Tendo em vista toda a abrangência e interação da Física de forma epistemológica com as diferentes áreas, o desenvolvimento do ensino/aprendizagem dessa disciplina merece uma especial atenção, ou seja, um desenvolvimento que possibilite ao aprendiz construir competências relacionadas às múltiplas inteligências, de maneira

que o mesmo lhe proporcionará inúmeros conhecimentos para toda a sua vida (SILVA e TAVARES, 2005). Diante de tal cenário, começou-se a refletir uma tentativa de estabelecer interconexões entre as disciplinas que daria origem à denominada interdisciplinaridade.

A partir do exposto até então, pode-se concluir que o conhecimento das diversas disciplinas ou áreas exerce um importante papel na investigação científica, sendo que esses saberes agrupam uma série de contribuições a fim de abordar um elemento, ou um fenômeno. Em outras palavras, o saber multidisciplinar é um alicerce fundamental e imprescindível para a compreensão de fatos ou fenômenos que afligem a sociedade, sendo necessário para que os estudiosos possam alcançar os resultados almejados e continuem a produzir ciência.

3 | A FÍSICA COMO CIÊNCIA INDIVIDUAL E O MULTI-CONHECIMENTO

Física é a ciência que investiga as leis do universo no que diz respeito à matéria e a energia, e por isso ela estuda a natureza e seus fenômenos em seus aspectos mais gerais (FEYNMAN, 1965). Este é o conceito mais comum encontrado em qualquer livro da área.

Por estudar a natureza, a Física usa de leis e formulações matemáticas para representá-la. É uma ciência conhecedora de seus atuais limites, e por isso permite sua evolução de forma contínua e controlada. Estes limites estão fortemente relacionados à tecnologia disponibilizada ou ao conhecimento presente, por outro lado, a natureza se mostra infinita. É o que possibilita o desafio da crescente expansão dos conceitos físicos e suas aplicações.

Em pleno século XXI, a definição de Física vai muito mais além de sua concepção inicial. Ela está intimamente ligada ao desenvolvimento sociológico e tecnológico, além de sua multidisciplinaridade e interdisciplinaridade com diversas áreas como Química, Biologia, Medicina, Engenharia, dentre outras.

Suas contribuições na Química foram as mais diversas, como por exemplo, os modelos atômicos, os fenômenos que explicaram as ligações químicas entre moléculas e átomos, a distribuição eletrônica, com contribuições na formação da tabela periódica.

Na área biológica, na década de 1930, os físicos aplicaram seus conhecimentos na microbiologia, dando início a Biologia Molecular. Na medicina, a Física pôde contribuir no desenvolvimento do laser, que são utilizados em cirurgias. A ressonância magnética e o tratamento do câncer através do conhecimento da física nuclear, também são frutos de como a Física pode enveredar outras áreas.

A integração entre as diversas áreas de conhecimento acontecem em vários níveis pedagógicos, sob diferentes perspectivas e formatos, o que faz as ciências se

comportarem entre si de forma multidisciplinar, ou interdisciplinar ou transdisciplinar.

A multidisciplinaridade nas exatas possibilita uma articulação entre as áreas promovendo o conhecimento global, no qual são exploradas as informações de caráter científico e tecnológico de forma atualizado sobre um determinado conteúdo de forma aplicada, sem se preocupar em entrelaçar essas áreas entre si, podendo chegar a uma relação interdisciplinar.

No contexto educacional ou na Física aplicada, a relação com outras áreas contribui com informações importantes em seus campos de conhecimento, sem que haja integração real entre elas. Segundo Almeida Filho (1997) a principal característica é a justaposição de ideias.

No ensino, o entrelaçamento entre áreas é pouco explorado nas escolas brasileiras. Isso é motivado pela dependência de ações próprias essenciais na evolução do aprendizado limitado. Não há expansão na forma coordenada e interligada, provocando uma divisão entre áreas e disciplinas. Os estudos individuais e próprios de conceitos em determinada área não buscam interações diretas com outras áreas sejam correlatas ou não.

Vale salientar que a multidisciplinaridade está no primeiro nível de integração entre as disciplinas, se comparada à interdisciplinaridade e a transdisciplinaridade.

A interdisciplinaridade nas ciências exatas ocorre pela intercessão entre duas ou mais áreas, com um interesse comum e necessário para o desenvolvimento de todas elas, onde uma ciência pode ser justificada pelo auxílio de outra, e muitas vezes, usa o viés tecnológico, que é um dos grandes motivadores atuais.

A tecnologia desperta o interesse e motiva o desenvolvimento do indivíduo, e de certa forma, o prepara melhor para atuar em sociedade. Usando-a de forma interdisciplinar, promove um diálogo aplicado não fragmentado.

Por exemplo, ao falar de Energia na Física, o professor poderá agregar conceitos aplicados diretamente em Química e, justificá-la como necessária para que uma reação ocorra.

Outro exemplo interdisciplinar em que a Física é atuante perante outras áreas, é o estudo sobre as relações de produção de energia e o meio ambiente, comumente apresentado nos conteúdos de Geografia.

Hoje é possível a criação de sensores de baixo custo para estudo das condições de plantio de uma muda, nas medidas de umidade, temperatura e luminosidade o que interliga os conceitos de Física, Informática e Fruticultura (DE FREITAS, 2016).

É possível que a Física, devido sua extensão, atua de forma transdisciplinar, onde as divisões por disciplinas deixam de existir, e assim não existe saberes mais importante que o outro.

Segundo Nogueira (2001),

...a finalidade a ser atingida na transdisciplinaridade insere-se na busca atual de um novo paradigma para as ciências da educação, buscando novas referências teóricas entre diferentes campos disciplinares.

A Física tem um papel fundamental no entendimento das outras ciências e do mundo, sendo assim considerada uma ciência central. É natural que ações interdisciplinares acabem sendo praticadas. O conceito de interdisciplinaridade oportuniza uma nova representação do problema, com ponto de vista mais universal, interligando diferentes áreas e propondo uma ciência mais absoluta. Além disso, praticando-a é possível abordar problemas relativos ao cotidiano, confrontando as perspectivas provenientes de diversas formações e diferentes pontos de vistas.

Na sociedade contemporânea a interdisciplinaridade torna-se um fator indispensável no ensino e na pesquisa, abreviando as fragmentações e integrando as diversas áreas de conhecimento em um eixo comum. Hoje, para que ocorra o próximo passo evolutivo educacional ou tecnológico, estar interdisciplinar é necessário.

Por outro lado, ainda é possível encontrar resistência na integração das exatas e outras áreas. A interdisciplinaridade é uma via de mão dupla. É importante que ambas as partes estejam cientes de seus papéis. A ação ocorre em conjunto.

A Física por ser uma ciência básica pode facilmente está multi- ou interdisciplinar com outras áreas. E no cenário educacional, onde o aprendizado é contínuo e, diante da visão discente, a interdisciplinaridade pode ser a chave para melhor compreensão do ambiente ao seu redor. O aluno pode não ser educado com meios interdisciplinares, mas sua rotina e o seu ambiente são completamente inseridos neste contexto.

Nesta perspectiva, os alunos submetidos a essas metodologias podem ter uma visão mais ampla e de fácil assimilação sobre os conteúdos de diferentes áreas. É um ensino mais integrado, que busca entender questionamentos pertinentes interligando áreas de conhecimento. Diminuindo o ensino fragmentando que afastada o entendimento sobre os acontecimentos que nos rodeiam.

A interdisciplinaridade no ensino das ciências exatas é importante para que haja mudança na forma ultrapassada de fragmentar as disciplinas, a forma como elas são apresentadas, sem nenhuma conexão entre elas. Distanciando o interesse dos alunos em entender os fenômenos ao seu redor, ou seja, não proporciona um ensino de qualidade.

4 | A INTERDISCIPLINARIDADE E O PAPEL DA FÍSICA NA EDUCAÇÃO

Um dos grandes questionamentos dentro da interdisciplinaridade é o de como conectar áreas distintas, ou definir qual o objetivo de uma área específica dentro de um sistema de cooperação mútua. O argumento da necessidade de métodos

interdisciplinares não traz informações de como isso seria possível (MOZENA, 2014)

Não existe forma correta e única de promover a interação entre duas áreas distintas de tal forma que haja interdisciplinaridade entre elas. Ainda sim é possível apontar seguimentos para que isso ocorra. No âmbito educacional, estas etapas são propostas pelo professor, que possivelmente não tenha sido preparado dentro destes paradigmas e, quando possível, pela colaboração de alunos.

O professor como grande mediador do conhecimento e do aprendizado em sala de aula, precisa conhecer como outras áreas estão sendo desenvolvidas dentro do ambiente escolar. O discente é submetido às várias metodologias de ensino, que muitas vezes são diversificadas, mas ainda sim aplicadas a somente uma ciência.

Ações coordenadas é um passo para que o professor possa compreender como outras disciplinas estão atuando na formação acadêmica de seus discentes. A interdisciplinaridade educacional começa quando o docente amplia sua percepção sobre o conhecimento alheio à sua própria formação. Deve haver trocas de informações.

A Física com ciência da área de exatas tem influências das áreas de Matemática e Química, porém sua atuação pode ir além das áreas ditas correlatas de primeira ordem, àquelas que têm alguns assuntos em comum no âmbito multidisciplinar. Ensinar conceitos físicos pela justificativa de aplicação em outras áreas, ou pelos menos justificar certas aprendizagens tiveram contribuições de outras áreas é importante na introdução dos conceitos multi- ou interdisciplinares (SILVA, 2007).

Sejam grandes ou pequenas contribuições, ainda sim as ciências estão interligadas entre si. Dar este crédito é necessário, até mesmo para que o professor pratique em aula a forma de descrição da Física como ciência integradora.

No âmbito tecnológico, criar metodologias que tragam o caráter inovador pode ser uma das formas de adentrar no regime interdisciplinar, associando-se às áreas que podem traçar objetivos em comum. Para isso, o professor deverá quebrar as barreiras geradas pela ação de preparar sua aula de forma isolada e linear. Aqui propõe a interdisciplinaridade como uma ação conjunta.

O Ensino de Física, ao longo dos anos, vem forçando o professor a atualizar-se constantemente, a acompanhar o desenvolvimento social onde o aluno se torna elemento ativo no aprendizado. Por trazer elementos presentes em outras áreas, principalmente, na matematização de problemas, acaba provocando grande resistência por parte discente no processo ensino-aprendizagem.

Muitos elementos são utilizados para motivação e popularização da Física. É o caso da experimentação e o uso de mídias, que trazem o apelo visual como ação pedagógica de conduzir o aprendizado, trazendo situações problemas em que os discentes pratiquem seus aprendizados em uma aplicação direta.

Acredita-se que atividades experimentais têm uma grande potencialidade para

ações interdisciplinares com outras áreas tendo a Física como elemento ativo que age como um elo entre a aplicação, a atualização e o saber cognitivo entre áreas. Outra ciência deve ser vista perante a Física como uma parcela da natureza, cabe ao professor a iniciativa sobre a percepção interativa, que pode partir inclusive no sentido inverso.

5 | CONCLUSÃO

Não à interdisciplinaridade sem a necessidade do individuo de contribuir em conjunto com outras áreas. A Física é uma grande parceira nesta ação, considerado seu objetivo de estudo da natureza. É na ação coordenada e bem configurada pedagogicamente ao criar funções bem declaradas, que o avanço no aprendizado pode ser considerado interdisciplinar. Haverá algumas dificuldades a ser enfrentada de frente pelo docente, decorrente dos caminhos ainda inexplorados sobre as muitas relações entre as ciências, ainda sim, a Física é capaz de moldar-se e acompanhar tal desenvolvimento.

REFERÊNCIAS

ALMEIDA FILHO, N. **Transdisciplinaridade** e Saúde Coletiva. *Ciência & Saúde Coletiva*. II (1-2), 1997.

DE FREITAS, S. K. M., **Física da alface? – uma proposta para o ensino de física aplicada aos cursos técnicos de informática e fruticultura**. Dissertação de Mestrado, UFERSA, Mossoró – RN, p. 155, 2016.

FEYNMAN, R. P.; LEIGHTON, R. B.; SANDS, M. **The feynman lectures on physics**; vol. I. *American Journal of Physics*, v. 33, n. 9, p. 750-752, 1965.

MENEZES, E. T.; SANTOS, Thais Helena dos. Verbetes multidisciplinaridade. ***Dicionário Interativo da Educação Brasileira - Educabrazil***. São Paulo: Midiamix, 2015.

MOZENA, Erika Regina; OSTERMANN, Fernanda. **Uma revisão bibliográfica sobre a interdisciplinaridade no ensino de ciências da natureza**. Ensaio (Belo Horizonte): pesquisa em educação em ciências. Vol. 16, n. 2 (maio/ago. 2014), p. 185-206, 2014.

NOBRE, I. A. M. *et al.*, **Os Processos de Multi, Inter e Transdisciplinaridade em um Curso voltado para a Formação Continuada de Professores em Informática na Educação**. Anais do Workshop de Informática na Escola, nov. 2012. ISSN 2316-6541.

NOGUEIRA, N. R., **Pedagogia dos projetos: uma jornada Interdisciplinar rumo ao desenvolvimento das múltiplas inteligências**. São Paulo. Érica, p.189, 2001.

SILVA, I. B.; TAVARES, O. A. de O. **Uma pedagogia multidisciplinar, interdisciplinar ou transdisciplinar para o ensino/aprendizagem da Física**. *Revista HOLOS*, v.1, p. 4-12, dez. 2007. ISSN: 1807-1600.

USO DE QUITOSANA E DERIVADO CARBOXIMETILADO COMO AGENTES DE REMOÇÃO DE COR E TURBIDEZ DE ÁGUAS

Data de aceite: 29/11/2019

Raimundo Nonato Lima Júnior,

Universidade Estadual do Ceará – *campus* do Itaperí,

Mestrado Acadêmico em Recursos Naturais (MARENA)

Fortaleza – Ceará

Flávia Oliveira Monteiro da Silva Abreu,

Universidade Estadual do Ceará – *campus* do Itaperí,

Mestrado Acadêmico em Recursos Naturais (MARENA)

Fortaleza – Ceará

RESUMO: Neste trabalho estudou-se a ação coagulante da quitosana (QUI) e de um derivado carboximetilado (CMQUI), ambos na forma ácida, sobre águas de alta turbidez. CMQUI foi produzida através da reação de síntese de éteres de Williamson. Os biopolímeros foram acidificados com HCl para produção da espécie ativa protonada. Os testes coagulantes foram realizados em equipamento *Jar-Test* utilizando água bruta sintética previamente caracterizada. Observou-se eficiências de remoção de turbidez e cor aparente acima de 99% para os biocoagulantes, aplicando-se dosagens de 6 a 10 vezes menores do que aquelas necessárias para o sulfato de alumínio para obtenção de

resultados equivalentes. Desta forma, conclui-se que a QUI e a CMQUI são promissoras como coagulantes de águas turbulentas para aplicações *in natura*.

PALAVRAS-CHAVE: Biocoagulantes. Quitosana. Tratamento de águas.

USE OF CHITOSAN AND CARBOXYMETHYLATED DERIVATIVE AS COLOR REMOVAL AND WATER TURBIDITY AGENTS

ABSTRACT: In this work, we studied a coagulant action of chitosan (QUI) and a carboxymethylated derivative (CMQUI), both in acid form, on high turbidity waters. CMQUI was produced by the Williamson's ether synthesis reaction. The biopolymers were acidified with HCl to produce the protonated active species. Coagulant tests were performed on the Jar-Test equipment using synthetic raw water. Turbidity and color removal efficiencies above 99% were observed for biocoagulants, applying dosages 6 to 10 times lower than those used for aluminum sulfate to obtain equivalent results. Thus, it is concluded that QUI and CMQUI are promising as turbulent water coagulants for *in natura* applications.

KEYWORDS: Biocoagulants. Chitosan Water treatment.

1 | INTRODUÇÃO

Um dos principais parâmetros físico-químicos avaliados no tratamento e na qualidade das águas naturais é a turbidez, caracterizada pela presença de materiais em suspensão (argila, silte, lodo, matéria orgânica e micro-organismos em excesso) que provocam a absorção e/ou dispersão da luz. Este parâmetro pode ser drasticamente aumentado em decorrência de fenômenos naturais, tais como enchentes, tempestades e tufões, ou em consequência de atividades antropogênicas, como lançamentos de esgotos domésticos e industriais e derramamentos de rejeitos de mineração em corpos hídricos (HU et al., 2013).

A turbidez das águas pode ser classificada em baixa (menor que 50 NTU), média (50-100 NTU), alta (100-200 NTU) e muito alta (acima de 300 NTU). Nas águas naturais, elevados níveis de turbidez podem interferir nas reações fotossintéticas essenciais ao equilíbrio do ecossistema. A eficiência e segurança dos processos de potabilização de águas destinadas ao abastecimento público é tal qual menores forem os níveis de turbidez residual, principalmente do ponto de vista microbiológico (RICHTER; AZEVEDO NETO, 1991; ALTAHER, 2012).

Sais inorgânicos, tais como sulfato de alumínio, cloreto férrico, sulfato ferroso e policloreto de alumínio, são utilizados rotineiramente como coagulantes para tratamento de águas. No entanto, o aumento da complexidade dos poluentes presentes nas águas naturais destinadas ao consumo humano e o receio da exposição ao residual metálico nas águas estimularam o desenvolvimento de novas tecnologias de tratamento, como o desenvolvimento dos biocoagulantes, concebidos como produtos naturais, geralmente de baixa toxicidade, capazes de atuar na remoção de partículas dissolvidas e em suspensão presentes na água.

A quitosana é um copolímero linear formado por unidades de D-glucosamina e N-acetil-D-glucosamina, obtido através da reação de desacetilação em meio alcalino da quitina, um dos polissacarídeos mais abundantes do planeta. O crescente interesse pelo uso da quitosana como coagulante para o tratamento de águas (de abastecimento e residuais) baseia-se nas diversas vantagens operacionais e ambientais que podem ser obtidas, como a eficiência em águas frias, uso em menores dosagens, quando comparado aos coagulantes inorgânicos e produção de um menor volume de lodo, mais denso e biodegradável (LIMA JÚNIOR; ABREU, 2018). A carboximetilquitosana (CMQUI) é um polissacarídeo derivado da quitosana, obtido através de reações de substituição de hidrogênios por grupos carboximéticos ($-\text{CH}_2\text{COOH}$); destaca-se frente à quitosana por apresentar solubilidade em meio aquoso numa ampla faixa de pH, consequência direta da inserção dos novos grupamentos químicos.

O presente trabalho teve como objetivo estudar a ação coagulante de quitosana e carboximetilquitosana sobre águas com turbidez muito alta (acima de 300 NTU),

contrastando os resultados de turbidez e cor aparente residuais com aqueles obtidos para o sulfato de alumínio, utilizado como coagulante de referência.

2 | METODOLOGIA

Carboximetilquitosana (CMQUI) foi obtida conforme metodologia descrita por Abreu (2008), através da reação de síntese éteres de Williamson, onde 1g de quitosana (Polymar-Brasil), suspensa em isopropanol, reagiu com 6g de ácido monocloracético ($C_2H_3O_2Cl$) em meio fortemente alcalino (NaOH), durante 4h a uma temperatura de 60° C e sob agitação constante. O produto obtido foi lavado sucessivamente com etanol (80% e 90%) e metanol P.A. e seco em estufa à 60°C durante 24h.

O grau de desacetilação da quitosana e o grau de substituição da carboximetilquitosana foram determinados por titulação, conforme metodologia descrita por Abreu (2008).

Soluções coagulantes de quitosana e carboximetilquitosana foram preparadas pela dissolução prévia de 500 mg de cada composto em 50mL de HCl 0,1M, sendo mantidas em agitação por 18h. Após esse período, cada mistura foi transferida para um balão volumétrico de 100mL e aferida com o mesmo ácido, originando uma solução estoque de 5.000 mg.L⁻¹. Soluções aquosas de sulfato de alumínio foram preparadas na mesma concentração das anteriores, partindo-se do reagente sólido de grau analítico.

Os ensaios de coagulação/floculação foram realizados em equipamento *Jar-Test* marca Milan, modelo JT 102, provido de 03 cubas de acrílico. Em cada ensaio, o biocoagulante avaliado foi adicionado a 1L de água bruta sintética (preparada pela dispersão de sedimento rico em silte em água destilada), que foi submetida à mistura rápida a 200 rpm por 2 min, e posterior mistura lenta a 40 rpm por 20 min. Logo após, o sistema foi desligado e deixado em repouso para sedimentação da mistura por um período de 20 min. Amostras do sobrenadante (2 cm abaixo da superfície) foram removidas cuidadosamente para avaliação físico-química e mensuração da eficiência de cada processo. Turbidez e cor aparente foram utilizados como parâmetros de eficiência operacional, sendo analisados em termos de remoção percentual.

3 | RESULTADOS E DISCUSSÕES

A síntese da carboximetilquitosana mostrou-se eficaz na formação de um derivado de maior solubilidade em meio aquoso. O grau de desacetilação da quitosana determinado por titulação foi de 71%, o que a confere solubilidade em meio ácido pela protonação dos grupos amino. A Carboximetilquitosana, apresentou 56% de grau de substituição por titulação. Essa inserção de novos grupamentos químicos

em mais de 50% dos sítios reacionais da quitosana, constituídos de hidrogênios presentes em hidroxilas e em grupos amino primários, promoveram um consequente aumento da massa final do produto.

Quanto aos testes da capacidade coagulante dos produtos, a Figura 1 mostra os resultados comparativos obtidos utilizando quitosana, carboximetilquitosana e sulfato de alumínio como agentes de remoção de turbidez (Fig. 1a) e cor aparente (Fig. 1b). Os biocoagulantes demonstraram os melhores resultados, com dosagens ótimas de 4 à 5 mg.L⁻¹ para a quitosana e de 6 à 7 mg.L⁻¹ para a carboximetilquitosana. Para o Al₂(SO₄)₃, rendimentos equivalentes só foram obtidos utilizando dosagens de 90 mg.L⁻¹. O comportamento gráfico observado para cada coagulante mostra que quitosana e carboximetilquitosana exibem resultados máximos de eficiência operacional consumindo quantidades de 6 à 10 vezes menores do que aquelas necessárias para o sulfato de alumínio, aliando alta eficiência e baixo consumo de material.

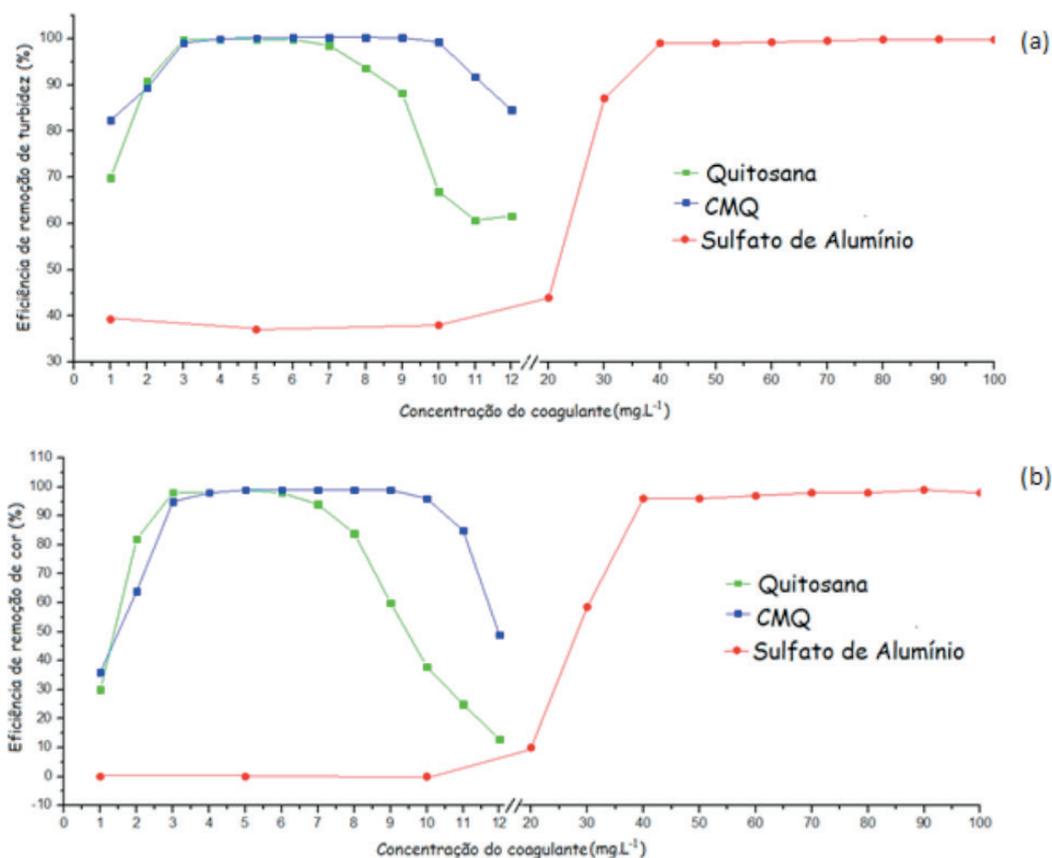


Figura 1. Comparação entre quitosana, carboximetilquitosana e sulfato de alumínio como coagulantes na eficiência de remoção de: TURBIDEZ (a) e COR APARENTE (b)

A maior eficiência dos biocoagulantes está associada à estrutura química e aos mecanismos de ação de cada um deles. A dissolução inicial em meio ácido permite a protonação dos grupos amino presentes ao longo das estruturas da quitosana e carboximetilquitosana, tornando-os polieletrólitos catiônicos capazes de neutralizar/

reduzir as cargas superficiais das partículas em suspensão (que comumente apresentam carga superficial negativa), permitindo sua agregação, com consequente formação de flocos densos, que sedimentam rapidamente. A formação de pontes intracadeias permite ainda a criação de uma rede adsorvente que colabora para a remoção do particulado presente no meio (RENAULT et al., 2009; LEE; ROBINSON; CHONG, 2014). A queda na eficiência coagulante da quitosana, observada a partir de concentrações de 8,0 mg.L⁻¹, pode estar associada com o excesso de cargas positivas adicionadas ao meio (-NH₃⁺), que contribuem para a reestabilização do material em suspensão. Para a carboximetilquitosana, observa-se uma ampla faixa de concentrações com altos índices de eficiência coagulante (3-10 mg.L⁻¹); a reestabilização, resultado da reversão de cargas superficiais do material em suspensão, só começa a ocorrer a partir de dosagens de 11 mg.L⁻¹, sendo possível utilizar dosagens maiores/menores sem perdas significativas de eficiência.

4 | CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os resultados do presente estudo mostraram as vantagens das aplicações de quitosana e carboximetilquitosana como coagulantes para águas de alta turbidez. Turbidez e cor aparente residuais mínimas foram obtidas sem filtração da água; ao utilizar este processo, é possível, em teoria, diminuir ainda mais os valores finais destes parâmetros, adequando-os ao que preconizam os padrões de balneabilidade e potabilidade da água estabelecidos em diferentes nações.

REFERÊNCIAS

ABREU, Flávia Oliveira Monteiro da Silva. **Síntese e caracterização de hidrogéis biodegradáveis à base de quitosana com morfologia controlada com potencial aplicação como carreadores de fármacos**. 182 f. Tese (Doutorado) - Programa de Pós-graduação em Engenharia Minas, Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2008.

ALTAHER, Hossam. **The use of chitosan as a coagulant in the pre-treatment of turbid sea water**. *Journal of Hazardous Materials*, v. 233-234, p.97-102, set. 2012. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.06.061>.

HU, Ching-yao *et al.* **Treatment of highly turbid water using chitosan and aluminum salts**. *Separation and Purification Technology*, v. 104, p.322-326, fev. 2013. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2012.11.016>.

LEE, Chai Siah.; ROBINSON, John.; CHONG, Mei Fong. **A review on application of flocculants in wastewater treatment**. *Process Safety and Environmental Protection*, v. 92, n. 6, p.489-508, nov. 2014. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.psep.2014.04.010>.

LIMA JÚNIOR, Raimundo N.; ABREU, Flávia O. M. da S. **Natural Products Used as Coagulants and Flocculants for Public Water Supply: A Review of Benefits and Potentialities**. *Revista Virtual de Química*, v. 10, n. 3, p.709-735, 2018. Sociedade Brasileira de Química (SBQ). <http://dx.doi.org/10.21577/1984-6835.20180052>.

RENAULT, F. *et al.* **Chitosan for coagulation/flocculation processes – An eco-friendly approach.** *European Polymer Journal*, v. 45, n. 5, p.1337-1348, maio 2009. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2008.12.027>.

RICHTER, Carlos A.; AZEVEDO NETO, José M. de. **Tratamento de Água: Tecnologia atualizada.** São Paulo: Blucher, 1991.

USO DO MCMC PARA ESTIMAÇÃO DOS PARÂMETROS DOS PROCESSOS ARFIMA (p,d,q)

Data de aceite: 29/11/2019

Cleber Bisognin

UFSM - Universidade Federal de Santa Maria
Departamento de Estatística
Santa Maria – RS

Letícia Menegotto

UFRGS - Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Programa de Pós-Graduação em Epidemiologia
Porto Alegre - RS

RESUMO: Neste trabalho estamos interessados em estudar os processos ARFIMA (p,d,q) , mais especificamente comparamos alguns métodos de estimação dos parâmetros destes processos. Utilizamos o estimador proposto por Fox e Taquq (1986) e Whittle (1951), o estimador proposto por Beran (1995), o estimador proposto por Shimotsu e Phillips (2005). Além disso, também propomos, para os processos ARFIMA (p,d,q) , um novo estimador utilizando o método MCMC. Para comparação dos estimadores utilizamos o viés e erro quadrático médio. Na maioria dos casos estudados e simulados o estimador MCMC apresentou desempenho tão bom quanto ou melhor comparado com os estimadores Whittle, Beran e LW.

PALAVRAS-CHAVE: Processos ARFIMA, Longa Dependência, Estimação, Simulações

de Monte Carlo.

USE OF MCMC TO ESTIMATE THE PARAMETERS OF ARFIMA (p,d,q) PROCESS

ABSTRACT: In this work we are interested in studying the ARFIMA (p,d,q) processes, more specifically we compare some methods of estimating the parameters of these processes. We use the estimator proposed by Fox and Taquq (1986) and Whittle (1951), the estimator proposed by Beran (1995), the estimator proposed by Shimotsu and Phillips (2005). In addition, we also propose for the ARFIMA (p,d,q) processes a new estimator using the MCMC method. To compare the estimators we used the bias and mean square error. In most cases studied and simulated the MCMC estimator performed as well as or better compared to the Whittle, Beran and LW estimators.

KEYWORDS: ARFIMA process, Long Memory, Estimation, Monte Carlo Simulation.

1 | INTRODUÇÃO

O principal objetivo de se estudar uma série temporal é encontrar um modelo que nos possibilite fazer previsões sobre os futuros valores dessa série. Um dos modelos, amplamente utilizado com este objetivo,

é o proposto por G. E. P. Box e G. M. Jenkins na década de 70, que sugerem descrever uma série temporal na forma de polinômios: são os chamados modelos auto regressivo integrado média móvel, denotado por ARIMA (p,d,q) . A metodologia proposta consiste em identificar (estimar) os parâmetros do modelo e, posteriormente, analisar a adequação desse ajuste através da análise dos resíduos.

Neste trabalho estamos interessados em estudar séries temporais que apresentam a característica de longa dependência. A longa dependência é uma característica onde valores observados, de uma série temporal, em momentos distantes, são correlacionados. Esta característica foi identificada inicialmente por Hurst (1956) em seus estudos sobre a influência dos níveis do Rio Nilo na fertilidade de suas margens. Também podemos encontrar esta característica em séries temporais de diversas áreas como Economia, Genoma, entre outras. Vários processos foram propostos a fim de modelar séries temporais com esta característica. Mandelbrot e Ness (1968) apresentaram o fractional Brownian motion e o fractional Gaussian noise process. Hosking (1981) apresentou uma generalização do modelo ARIMA (p,d,q) , o chamado modelo autoregressivo fracionário integrado de média móvel, denotado por ARFIMA (p,d,q) . No caso dos modelos ARIMA (p,d,q) , o parâmetro $d \in \mathbb{N}$, para os modelos ARFIMA (p,d,q) , o parâmetro $d \in \mathbb{R}$. Neste trabalho, estamos interessados em estudar os modelos ARFIMA (p,d,q) com o parâmetro $d \in (0; 0,5)$. Quando $d \in (0; 0,5)$, o modelo ARFIMA (p,d,q) é utilizado para analisar séries temporais com longa dependência, quando $d \in (-0,5; 0)$ estamos na região de curta dependência e quando $d \in (0,5; 1)$, estamos na região de dependência intermediária.

2 | PROCESSOS ARFIMA (p,d,q)

Nesta seção definimos os processos Auto regressivos fracionariamente integrados de médias móveis denotados por ARFIMA (p,d,q) e apresentamos algumas de suas propriedades.

Definição 2.1. Seja $\{X_t\}_{t \in \mathbb{Z}}$ um processo estocástico que satisfaz a equação

$$\phi(B)(1 - B)^d(X_t - \mu) = \theta(B)\varepsilon_t, \text{ para } t \in \mathbb{Z} \quad (1)$$

onde μ é a média do processo, $\{\varepsilon_t\}_{t \in \mathbb{Z}}$ é um processo ruído branco, B é o operador defasagem ou de retardo, isto é, $B^k X_t = X_{t-k}$, d é o parâmetro ou grau de diferenciação, $\phi(\cdot)$ e $\theta(\cdot)$ são polinômios de ordem p e q , respectivamente dados por

$$\phi(z) = \sum_{\ell=1}^p (-\phi_\ell)z^\ell, \quad \theta(z) = \sum_{m=1}^q (-\theta_m)z^m, \quad (2)$$

com $\phi_i, 1 \leq i \leq p$, e $\theta_j, 1 \leq j \leq q$ pertencentes aos reais e $\phi_0 = 1 = \theta_0$.

Então o processo $\{X_t\}_{t \in \mathbb{Z}}$ é chamado de processo auto-regressivo fracionalmente integrado de média móvel de ordem (p, d, q) , denotado por ARFIMA (p, d, q) .

A seguir vamos apresentar propriedades fundamentais dos modelos ARFIMA (p, d, q) . A prova do teorema a seguir pode ser encontrada em Brockwell e Davis (1991). Sem perda de generalidade utilizamos $\mu = 0$.

Teorema 2.1. Seja $\{X_t\}_{t \in \mathbb{Z}}$ um processo ARFIMA (p, d, q) , dado pela Definição 2.1. Suponha que $d \in (-0,5; 0,5)$ e que as equações $\phi(z) = 0$ e $\theta(z) = 0$ não possuem raízes em comum e as suas raízes estão fora do círculo unitário. Então valem as seguintes afirmações.

(i) O processo estocástico $\{X_t\}_{t \in \mathbb{Z}}$ é estacionário e invertível e possui representações auto regressiva e média móvel infinitas dadas, respectivamente, por

$$\sum_{k \geq 0} \pi_k X_{t-k} = \varepsilon_t \text{ e } X_t = \sum_{k \geq 0} \psi_k \varepsilon_{t-k}$$

onde π_k e ψ_k são, respectivamente, os coeficientes de \mathcal{B}^k nas expansões

$$\pi(B) = \frac{\phi(B)}{\theta(B)} (1 - B)^d \text{ e } \psi(B) = \frac{\theta(B)}{\phi(B)} (1 - B)^{-d}.$$

(ii) A função densidade espectral do $\{X_t\}_{t \in \mathbb{Z}}$ é dada por

$$f_X(\omega) = \frac{\sigma_\varepsilon^2 |\theta(e^{-i\omega})|^2}{2\pi |\phi(e^{-i\omega})|^2} \left[2 \operatorname{sen} \left(\frac{\omega}{2} \right) \right]^{-2d}, \text{ para todo } 0 < \omega \leq \pi. \quad (3)$$

Além disso, $\lim_{\omega \rightarrow 0} f_X(\omega) = \frac{\sigma_\varepsilon^2 |\theta(1)|^2}{2\pi |\phi(1)|^2} |\omega|^{-2d}$.

(iii) Quando $0 < d < 0,5$, as funções de autocovariância e autocorrelação assintóticas do processo $\{X_t\}_{t \in \mathbb{Z}}$ são dadas, respectivamente, por (quando $|k| \rightarrow \infty$)

$$\gamma_X(k) \sim c_\gamma(d, \phi, \theta) |k|^{2d-1},$$

onde

$$c_\gamma(d, \phi, \theta) = \frac{\sigma_\varepsilon^2 |\theta(1)|^2}{\pi |\phi(1)|^2} \Gamma(1 - 2d) \operatorname{sen}(\pi d)$$

e

$$\rho_X(k) \sim c_\rho(d, \phi, \theta) |k|^{2d-1},$$

onde

$$c_\rho(d, \phi, \theta) = \frac{c_\gamma(d, \phi, \theta)}{\int_{-\pi}^{\pi} f_X(\omega) d\omega}.$$

Maiores detalhes sobre os processos ARFIMA (p,d,q) podem ser encontrados em Hosking (1981) e Brockwell e Davis (1991).

3 I ESTIMAÇÃO DE PARÂMETROS

Na literatura de séries temporais com propriedade de longa dependência existem diversos métodos para a estimação dos parâmetros. Em geral, os estimadores podem ser semi-paramétricos e paramétricos. Neste trabalho utilizaremos o estimador proposto por Fox e Taqqu (1986) e Whittle (1951) no qual utiliza o método da função de máxima verossimilhança aproximada e é denotado por *Whittle*, o estimador proposto por Beran (1995) que utiliza a representação autoregressiva infinita do processo e o estimador proposto por Shimotsu e Phillips (2005) que utiliza o comportamento da função densidade espectral próximo da origem, denotado por LW (*Local Whittle*). Também propomos um novo estimador utilizando o método MCMC para estimar os parâmetros do processo ARFIMA (p,d,q) via estimador de Whittle. Por serem estimadores bastante conhecidos na literatura de séries temporais com longa dependência apresentamos apenas o estimador MCMC.

3.1 Estimador Whittle MCMC

Neste método para calcular o estimador de verossimilhança utilizando a aproximação de Whittle utilizamos o método de Monte Carlo baseado em Cadeias de Markov. Seja C uma constante tal que $C = \int_{-\pi}^{\pi} I_n(\lambda) d\lambda$. Assim, temos que a equação

$$\sigma_n^2(\boldsymbol{\eta}) = \int_{-\pi}^{\pi} \frac{I_n(\lambda)}{f_X(\lambda, \boldsymbol{\eta})} d\lambda, \quad (4)$$

pode ser escrita como

$$\sigma_n^2(\boldsymbol{\eta}) = C \int_{-\pi}^{\pi} \frac{f(\lambda)}{f_X(\lambda, \boldsymbol{\eta})} d\lambda = CE \left(\frac{1}{f_X(\lambda, \boldsymbol{\eta})} \right), \quad (5)$$

onde $f(\lambda) = \frac{1}{C} I_n(\lambda)$ é a função densidade em $[-\pi, \pi]$, $I_n(\cdot)$ é a função periodograma e $f_X(\lambda, \cdot)$ é a função densidade espectral dos processos ARFIMA (p,d,q) dada pela Equação 3. O valor esperado na Equação 5 pode ser aproximado pela média empírica

$$\bar{\sigma}_n^2(\boldsymbol{\eta}) = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N \frac{1}{f_X(\lambda_j, \boldsymbol{\eta})}, \quad (6)$$

onde N é suficientemente grande para satisfazer a lei dos grandes números.

Aqui consideramos $N = 10000$ e o algoritmo de Metropolis-Hastings para gerar a amostra $(\lambda_1, \dots, \lambda_N)$ como segue

- i) Gerar λ_k para $k \in \{1, \dots, N\}$;
- ii) Gerar Y_k de uma distribuição uniforme no intervalo $[-\pi, \pi]$ e denote o valor obtido por y_k , para $k \in \{1, \dots, N\}$;
- iii) Tome

$$\lambda_{k+1} = \begin{cases} y_k, & \text{com probabilidade } p(\lambda_k, y_k), \\ \lambda_k, & \text{com probabilidade } 1 - p(\lambda_k, y_k), \end{cases}$$

onde $p(\lambda_k, y_k) = \min \left\{ \frac{f(y_k)}{f(\lambda_k)}, 1 \right\} = \min \left\{ \frac{I_n(y_k)}{I_n(\lambda_k)}, 1 \right\}$. Então, o estimador para $\boldsymbol{\eta}$, denotado por MCMC, é o valor $\hat{\boldsymbol{\eta}}$ o qual minimiza a Equação 6 com respeito a $\boldsymbol{\eta}$. Maiores detalhes sobre o algoritmo de Metropolis-Hastings ver Gilks et al. (1998). Ndongo et al. (2010) consideram este método para estimar os parâmetros dos processos ARFISMA $(0, d, 0) \times (0, D, 0) - S\alpha S$.

4 | SIMULAÇÕES DE MONTE CARLO

Nesta subseção apresentamos os resultados de simulações de Monte Carlo, mais especificamente da estimação dos parâmetros do processo ARFIMA (p, d, q) . Todas as simulações realizadas neste trabalho foram realizadas através do *R Core Team (2018)*. Cada estatística provém de $re = 500$ replicações com $n \in \{250, 500, 1000\}$, $d \in \{0,05; 0,3; 0,45\}$, $p \in \{0; 1\}$, $q \in \{0; 1\}$, $\phi_1 \in \{-0,5; 0; 5\}$ e $\theta_1 \in \{-0,5; 0,5\}$. No caso do estimador de Shimotsu e Phillips (2005), necessitamos especificar o número de frequências de Fourier serão utilizadas na estimação dos parâmetros. O número de frequências utilizadas é dado por $m = n^\beta$. Nestas simulações utilizamos $\beta \in \{0,60; 0,65; 0,70; 0,75; 0,80; 0,85\}$. As Tabelas 1 a 6 apresentam os resultados de simulação de Monte Carlo na estimação dos parâmetros dos processos ARFIMA (p, d, q) utilizando os estimadores LW, Whittle, Beran e MCMC. Para vias de comparação são utilizadas as medidas: média, vício e EQM.

β	n	d=0,05			d=0,3			d=0,45		
		Média	Vício	EQM	Média	Vício	EQM	Média	Vício	EQM
0,60	250	0,1094	0,0594	0,0098	0,2878	-0,0122	0,0137	0,4213	-0,0287	0,0098
	500	0,0888	0,0388	0,0052	0,2969	-0,0031	0,0081	0,4376	-0,0124	0,0052
	1000	0,0746	0,0246	0,0031	0,2994	-0,0006	0,0052	0,4452	-0,0048	0,0029
0,65	250	0,0948	0,0448	0,0063	0,2896	-0,0104	0,0104	0,4260	-0,0240	0,0070
	500	0,0819	0,0319	0,0040	0,2970	-0,0030	0,0062	0,4418	-0,0082	0,0039
	1000	0,0663	0,0163	0,0021	0,3001	0,0001	0,0032	0,4468	-0,0032	0,0024
0,70	250	0,0830	0,0330	0,0043	0,2874	-0,0126	0,0078	0,4289	-0,0211	0,0056
	500	0,0727	0,0227	0,0028	0,2967	-0,0033	0,0041	0,4422	-0,0078	0,0030
	1000	0,0621	0,0121	0,0015	0,3003	0,0003	0,0021	0,4477	-0,0023	0,0019
0,75	250	0,0760	0,0260	0,0032	0,2869	-0,0131	0,0056	0,4305	-0,0195	0,0044
	500	0,0644	0,0144	0,0018	0,2948	-0,0052	0,0029	0,4423	-0,0077	0,0023
	1000	0,0561	0,0061	0,0011	0,2980	-0,0020	0,0016	0,4469	-0,0031	0,0015
0,80	250	0,0683	0,0183	0,0023	0,2819	-0,0181	0,0044	0,4264	-0,0236	0,0039
	500	0,0594	0,0094	0,0014	0,2902	-0,0098	0,0021	0,4387	-0,0113	0,0019
	1000	0,0524	0,0024	0,0008	0,2935	-0,0065	0,0012	0,4429	-0,0071	0,0011
0,85	250	0,0595	0,0095	0,0015	0,2716	-0,0284	0,0037	0,4121	-0,0379	0,0043
	500	0,0540	0,0040	0,0010	0,2807	-0,0193	0,0018	0,4257	-0,0243	0,0021
	1000	0,0490	-0,0010	0,0006	0,2865	-0,0135	0,0010	0,4315	-0,0185	0,0012

Tabela 1: Resultados de estimação para um processo ARFIMA (p,d,q) utilizando o estimador LW, quando $p = 0 = q$, $d \in \{0,05; 0,3; 0,45\}$, $\beta \in \{0,60; 0,65; 0,70; 0,75; 0,80; 0,85\}$ e $n \in \{250, 500, 1000\}$.

n	Whittle			Beran			MCMC		
	Média	Vício	EQM	Média	Vício	EQM	Média	Vício	EQM
d=0,05									
250	0,0632	0,0132	0,0017	0,0475	-0,0025	0,0006	0,0611	0,0111	0,0015
500	0,0556	0,0056	0,0010	0,0481	-0,0019	0,0003	0,0562	0,0062	0,0010
1000	0,0496	-0,0004	0,0005	0,0461	-0,0039	0,0005	0,0500	0,0000	0,0006
d=0,3									
250	0,2954	-0,0046	0,0031	0,2798	-0,0202	0,0034	0,2981	-0,0019	0,0028
500	0,2993	-0,0007	0,0014	0,2906	-0,0094	0,0015	0,2992	-0,0008	0,0015
1000	0,3009	0,0009	0,0007	0,2960	-0,0040	0,0007	0,3011	0,0011	0,0008
d=0,45									
250	0,4442	-0,0058	0,0024	0,4304	-0,0196	0,0030	0,4508	0,0008	0,0023
500	0,4519	0,0019	0,0012	0,4429	-0,0071	0,0013	0,4539	0,0039	0,0013
1000	0,4533	0,0033	0,0007	0,4473	-0,0027	0,0007	0,4535	0,0035	0,0008

Tabela 2: Resultados de estimação para um processo ARFIMA (p,d,q) utilizando os estimadores Whittle, Beran e MCMC quando $p = 0 = q$, $d \in \{0,05; 0,3; 0,45\}$ e $n \in \{250, 500, 1000\}$.

	Whittle			Beran			MCMC		
	$\hat{\phi}_1$	\hat{d}	$\hat{\theta}_1$	$\hat{\phi}_1$	\hat{d}	$\hat{\theta}_1$	$\hat{\phi}_1$	\hat{d}	$\hat{\theta}_1$
n=250									
Média	-0,5023	0,2505	0,4359	-0,5024	0,2265	0,4252	-0,5023	0,2709	0,4543
Vício	-0,0023	-0,0495	-0,0641	-0,0024	-0,0735	-0,0748	-0,0023	-0,0291	-0,0457
EQM	0,0052	0,0167	0,0256	0,0053	0,0231	0,0314	0,0051	0,0144	0,0227
n=500									
Média	-0,4974	0,2730	0,4694	-0,4997	0,2452	0,4472	-0,4977	0,2838	0,4780
Vício	0,0026	-0,0270	-0,0306	0,0003	-0,0548	-0,0528	0,0023	-0,0162	-0,0220
EQM	0,0028	0,0107	0,0148	0,0028	0,0142	0,0180	0,0031	0,0108	0,0148
n=1000									
Média	-0,4999	0,2881	0,4865	-0,5013	0,2668	0,4679	-0,5016	0,2931	0,4897
Vício	0,0001	-0,0119	-0,0135	-0,0013	-0,0332	-0,0321	-0,0016	-0,0069	-0,0103
EQM	0,0012	0,0057	0,0075	0,0017	0,0067	0,0090	0,0015	0,0062	0,0087

Tabela 3: Resultados de estimação para um processo ARFIMA (p,d,q) utilizando os estimadores Whittle, Beran e MCMC quando $p = 1 = q$, $d = 0,3$, $\phi_1 = -0,5$, $\theta_1 = 0,5$ e $n \in \{250, 500, 1000\}$.

	Whittle		Beran		MCMC	
	$\hat{\phi}_1$	\hat{d}	$\hat{\phi}_1$	\hat{d}	$\hat{\phi}_1$	\hat{d}
$\phi_1 = 0,5$						
n=250						
Média	0,5081	0,2809	0,4295	0,2620	0,5083	0,2850
Vício	0,0081	-0,0191	-0,0705	-0,0380	0,0083	-0,0150
EQM	0,0169	0,0165	0,1366	0,0245	0,0164	0,0146
n=500						
Média	0,4985	0,2929	0,4122	0,2800	0,4982	0,2950
Vício	-0,0015	-0,0071	-0,0878	-0,0200	-0,0018	-0,0050
EQM	0,0122	0,0119	0,1410	0,0190	0,0134	0,0113
n=1000						
Média	0,5066	0,2896	0,4576	0,2856	0,5032	0,2945
Vício	0,0066	-0,0104	-0,0424	-0,0144	0,0032	-0,0055
EQM	0,0081	0,0075	0,0659	0,0126	0,0089	0,0075
$\phi_1 = -0,5$						
n=250						
Média	-0,4944	0,2937	-0,4855	0,2724	-0,4947	0,2980
Vício	0,0056	-0,0063	0,0145	-0,0276	0,0053	-0,0020
EQM	0,0046	0,0046	0,0049	0,0054	0,0046	0,0043
n=500						
Média	-0,4948	0,2947	-0,4898	0,2830	-0,4949	0,2969
Vício	0,0052	-0,0053	0,0102	-0,0170	0,0051	-0,0031
EQM	0,0024	0,0022	0,0025	0,0025	0,0026	0,0022
n=1000						

Média	-0,4993	0,2994	-0,4971	0,2904	-0,4992	0,2998
Vício	0,0007	-0,0006	0,0029	-0,0096	0,0008	-0,0002
EQM	0,0011	0,0009	0,0010	0,0010	0,0013	0,0011

Tabela 4: Resultados de estimação para um processo ARFIMA (p,d,q) utilizando os estimadores Whittle, Beran e MCMC quando $p = 1, q = 0, d = 0,3, \phi_1 \in \{-0,5; 0,5\}$ e $n \in \{250, 500, 1000\}$.

	Whittle		Beran		MCMC	
	\hat{d}	$\hat{\theta}_1$	\hat{d}	$\hat{\theta}_1$	\hat{d}	$\hat{\theta}_1$
$\theta_1 = 0,5$						
n=250						
Média	0,2606	0,4577	0,2266	0,4335	0,2672	0,4610
Vício	-0,0394	-0,0423	-0,0734	-0,0665	-0,0328	-0,0390
EQM	0,0163	0,0191	0,0223	0,0252	0,0142	0,0173
n=500						
Média	0,2821	0,4777	0,2551	0,4569	0,2852	0,4798
Vício	-0,0179	-0,0223	-0,0449	-0,0431	-0,0148	-0,0202
EQM	0,0110	0,0126	0,0142	0,0172	0,0089	0,0109
n=1000						
Média	0,2932	0,4921	0,2717	0,4740	0,2921	0,4898
Vício	-0,0068	-0,0079	-0,0283	-0,0260	-0,0079	-0,0102
EQM	0,0059	0,0069	0,0068	0,0082	0,0056	0,0068
$\theta_1 = -0,5$						
n=250						
Média	0,2998	-0,4959	0,2961	-0,4342	0,3013	-0,4942
Vício	-0,0002	0,0041	-0,0039	0,0658	0,0013	0,0058
EQM	0,0042	0,0051	0,0076	0,0766	0,0044	0,0060
n=500						
Média	0,2991	-0,4980	0,3059	-0,4360	0,3020	-0,4983
Vício	-0,0009	0,0020	0,0059	0,0640	0,0020	0,0017
EQM	0,0023	0,0025	0,0055	0,0657	0,0025	0,0033
n=1000						
Média	0,2993	-0,4993	0,3120	-0,4264	0,2992	-0,5015
Vício	-0,0007	0,0007	0,0120	0,0736	-0,0008	-0,0015
EQM	0,0010	0,0012	0,0046	0,0729	0,0013	0,0020

Tabela 5: Resultados de estimação para um processo ARFIMA utilizando os estimadores Whittle, Beran e MCMC quando $p = 0, q = 1, d = 0,3, \theta_1 \in \{-0,5; 0,5\}$ e $n \in \{250, 500, 1000\}$.

	Whittle			Beran			MCMC		
	$\hat{\phi}_1$	\hat{d}	$\hat{\theta}_1$	$\hat{\phi}_1$	\hat{d}	$\hat{\theta}_1$	$\hat{\phi}_1$	\hat{d}	$\hat{\theta}_1$
n=250									
Média	0,5111	0,2711	-0,4890	0,3556	0,2885	-0,4681	0,5124	0,2755	-0,4876
Vício	0,0111	-0,0289	0,0110	-0,1444	-0,0115	0,0319	0,0124	-0,0245	0,0124
EQM	0,0196	0,0187	0,0062	0,2045	0,0272	0,0774	0,0186	0,0140	0,0112
n=500									
Média	0,5127	0,2759	-0,4927	0,3890	0,2884	-0,4866	0,5002	0,2867	-0,5040
Vício	0,0127	-0,0241	0,0073	-0,1110	-0,0116	0,0134	0,0002	-0,0133	-0,0040
EQM	0,0144	0,0130	0,0029	0,1590	0,0213	0,0450	0,0176	0,0111	0,0095
n=1000									
Média	0,5086	0,2856	-0,4978	0,4327	0,2848	-0,4703	0,4950	0,2966	-0,5076
Vício	0,0086	-0,0144	0,0022	-0,0673	-0,0152	0,0297	-0,0050	-0,0034	-0,0076
EQM	0,0077	0,0071	0,0013	0,1189	0,0144	0,0533	0,0114	0,0072	0,0071

Tabela 6: Resultados de estimação para um processo ARFIMA (p,d,q) utilizando os estimadores Whittle, Beran e MCMC quando $p = 1 = q$, $d = 0,3$, $\phi_1 = 0,5$, $\theta_1 = -0,5$ e $n \in \{250, 500, 1000\}$.

5 | CONCLUSÕES

No casos da estimação do parâmetro d dos processos ARFIMA (p,d,q) , com $p = 0 = q$, o estimador LW (*Local Whittle*), ver Tabela 1, obteve os melhores resultados $d = 0,05$ quando $\beta \in \{0,8; 0,85\}$, independente do tamanho de n . Para $d = 0,3$ todas as simulações apresentam bons resultados. Para $d = 0,45$, as estimativas apresentam um vício maior, independente do tamanho amostral e de β . Comparando as estimativas de LW com os outros estimadores, quando $\beta \in \{0,8; 0,85\}$, as estimativas são equivalentes e apresentem semelhante EQM's.

Para os processos ARFIMA (p,d,q) , com $p = 0 = q$, ver Tabela 2, comparando o estimador MCMC com os estimadores Beran, Whittle, em relação ao EQM, o estimador MCMC possui EQM muito semelhante aos estimadores Whittle e Beran. Em relação ao vício, na maioria dos casos possui o vício um pouco menor em relação ao Whittle. Em comparação com o estimador Beran, para d pequeno possui vício um pouco maior, mas quando d cresce, o estimador MCMC possui menor vício.

Para os processos ARFIMA (p,d,q) , com $p = 1 = q$, nos casos em que $\phi_1 = -0,5$ e $\theta_1 = 0,5$, ver Tabela 3, o estimador MCMC apresenta melhores resultados, no sentido de menor vício, EQM, que o estimador BERAN, para todos os tamanhos amostrais, resultados melhores que o estimador Whittle para amostras de tamanho $n \in \{250, 500\}$ e resultados semelhantes aos do Whittle quando $n = 1000$.

Analisando a estimação dos parâmetros dos processos ARFIMA (p,d,q) , com $p = 1$, $q = 0$ e $d = 0,3$, nos casos em que $\phi_1 = 0,5$, ver Tabela 4, o estimador MCMC

apresenta melhores resultados, no sentido de menor vício, e EQM, que o estimador Beran, para todos os tamanhos amostrais, e resultados semelhantes aos do Whittle para todos os tamanhos amostrais. Para $\phi_1 = -0,5$, o estimador MCMC apresenta melhores resultados que Beran para todos os tamanhos amostrais no sentido de menor vício, e resultados parecidos aos obtidos com o estimador de Whittle em todos os quesitos e em todos os tamanhos amostrais.

Para os processos ARFIMA (p,d,q) , com $p = 0$, $q = 1$ e $d = 0,3$, nos casos em que $\theta_1 = 0,5$, ver Tabela 5, o estimador MCMC apresenta melhores resultados, no sentido de menor vício e EQM, que o estimador Beran, para todos os tamanhos amostrais. Quando comparado com o estimador de Whittle, MCMC é melhor estimador no sentido de menor vício, EQM e variância quando $n \in \{250, 500\}$ e resultados semelhantes aos do Whittle quando $n = 1000$. Quando $\theta_1 = -0,5$, o estimador MCMC é melhor em todos os sentidos e tamanhos amostrais que o Beran, e possui resultados parecidos com os de Whittle para todos os tamanhos amostrais.

Para os processos ARFIMA (p,d,q) , com $p = 1 = q$, nos casos em que $\phi_1 \in \{-0,5; 0,5\}$ e $\theta_1 \in \{-0,5; 0,5\}$, ver Tabela 3 e 6, o estimador MCMC, em geral, apresenta melhores resultados, no sentido de menor vício e EQM, que o estimador Beran, para todos os tamanhos amostrais e resultados semelhantes que o estimador Whittle para amostras de todos os tamanhos.

REFERÊNCIAS

BERAN, Jan. **Maximum likelihood estimation of the differencing parameter for invertible short and long memory autoregressive integrated moving average models**. Journal of the Royal Statistical Society: Series B (Methodological), v. 57, n. 4, p. 659-672, 1995.

BROCKWELL, Peter J.; DAVIS, Richard A.; FIENBERG, Stephen E. **Time Series: Theory and Methods**. Springer Science & Business Media, 1991.

FOX, Robert; TAQQU, Murad S. **Large-sample properties of parameter estimates for strongly dependent stationary Gaussian time series**. The Annals of Statistics, p. 517-532, 1986.

HOSKING, J. R. M. **Fractional differencing**. Biometrika 68 165–176. Mathematical Reviews (MathSciNet): MR614953 Zentralblatt MATH, v. 464, 1981.

R CORE TEAM (2018). R: A language and environment for statistical computing. R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria. URL <https://www.R-project.org/>.

SHIMOTSU, Katsumi et al. **Exact local Whittle estimation of fractional integration**. The Annals of Statistics, v. 33, n. 4, p. 1890-1933, 2005.

UTILIZAÇÃO DE MATERIAIS ALTERNATIVOS EM PRÁTICAS DE QUÍMICA ORGÂNICA I

Data de aceite: 29/11/2019

Maria Claudia Teixeira Vieira Rodrigues

Universidade Estadual do Ceará, CECITEC/
Química
Tauá-Ceará

Franciglauber Silva Bezerra

Universidade Estadual do Ceará, CECITEC/
Química
Tauá-Ceará

Maria da Conceição Lobo Lima

Universidade Estadual do Ceará, CECITEC/
Química
Tauá-Ceará

Djane Ventura de Azevedo

Universidade Estadual do Ceará, CECITEC/
Biologia
Tauá-Ceará

Luisa Célia Melo Pacheco

Universidade Estadual do Ceará, CECITEC/
Química
Tauá-Ceará

Francisco André Andrade de Aguiar

Universidade Estadual do Ceará, CECITEC/
Química
Tauá-Ceará

RESUMO: A disciplina de Química Orgânica no CECITEC sendo de cunho experimental, ela é tratada como uma área teórica, devido

à escassez de reagentes e materiais que viabilizem as práticas. Uma excelente opção seria juntar a teoria com a prática, por isso este trabalho buscou alguns experimentos que podem ser utilizados na disciplina de química orgânica e de acordo com os mesmos adaptá-los com materiais alternativos de fácil obtenção, baixo custo e mais viáveis, com isso proporcionando uma visão mais motivadora para os alunos, estimulando-os a investigar, analisar e interpretar todos os conceitos representados nas aulas experimentais na tentativa de aperfeiçoar o processo de ensino aprendizagem da química orgânica.

PALAVRAS-CHAVE: Materiais alternativos. Práticas de química orgânica. Ensino de química.

USE OF ALTERNATIVE MATERIALS IN ORGANIC CHEMISTRY PRACTICES I

ABSTRACT: The discipline of Organic Chemistry at CECITEC is experimental in nature, and is treated as a theoretical area, due to the scarcity of reagents and materials that enable the practices. An excellent option would be to combine theory with practice, so this work sought some experiments that can be used in the discipline of organic chemistry and according to them adapt them with easily obtainable, low cost and more viable alternative

materials this way provides a more motivating insight for students, encouraging them to investigate, analyze and interpret all concepts represented in the experimental classes in an attempt to improve the organic chemistry teaching learning process.

KEYWORDS: Alternative Materials. Organic Chemistry Practices. Chemistry teaching.

1 | INTRODUÇÃO

O ensino de química orgânica necessita demonstrar a importância da inserção das aulas práticas, pois é a partir da experimentação que provoca o interesse dos educandos fazendo que desenvolvam suas capacidades por meio da busca de instruções do que lhe é desconhecido, proporcionando ao aluno o entendimento dos assuntos teóricos (FERREIRA; FREITAS, 2016).

Segundo Guedes (2017), ensinar em qualquer campo de conhecimento é um desafio. Contudo, o ensino-aprendizagem da química orgânica é uma das que apresenta maior dificuldade, e cada vez fica mais complicado devido a onda de informações e como estas chegam ao educando. Uma estratégia para essa problemática seria as aulas práticas, mas com a falta dos materiais necessários não é possível as mesmas acontecerem, então uma outra estratégia seria a utilização de materiais alternativos para as mesmas serem realizadas.

Segundo Dias (2016), a utilização de materiais alternativos para a experimentação é um enorme aliado, porque é de fácil aquisição e são viáveis, possibilitando uma série de atividades que podem ser desenvolvidas e aplicadas. Por isso que, ela é considerada um grande instrumento de conexão entre a teoria e a prática.

Deste modo, o presente trabalho teve como o objetivo a utilização de materiais alternativos para as práticas de química orgânica I, com o intuito de ajudar os alunos para a melhor compreensão dos assuntos desta disciplina e também despertando o interesse deles por essa área da química.

2 | METODOLOGIA

Para a obtenção dos reagentes necessários para as práticas com materiais alternativos, foi utilizado a ementa da disciplina de Química Orgânica I que foram feitas as pesquisas necessárias de acordo com o solicitado no currículo disciplinar.

Depois desse levantamento sobre as práticas do currículo disciplinar, foi utilizada duas práticas que pudessem dar um enfoque em materiais alternativos visando o aprendizado de dois assuntos da ementa da disciplina: Teoria Estrutural e Reações Orgânicas. Após o teste de algumas práticas pretende-se elaborar um manual de roteiros de práticas utilizando os materiais alternativos.

No experimento sobre a teoria estrutural a prática empregada foi o estudo

das interações através das forças intermoleculares. Neste experimento foi utilizado gasolina comercial (mistura de etanol/gasolina) e água destilada. Foi medido em uma proveta 10 mL de água e 10 mL de gasolina em outra proveta. Os dois líquidos foram misturados em uma proveta de 25 mL formando duas fases.

Depois disso, a mistura foi colocada em um funil de decantação para separar a gasolina da água.

No assunto de reações químicas a prática abordada foi saponificação, nela foi usada óleo de frituras e uma solução de NaOH 72%, bem como uma solução 23% de sal de cozinha (NaCl) para o tratamento do sabão.

Foi filtrado 13,72 g do óleo de fritura com funil e algodão. Depois de filtrar o óleo em um béquer, foi adicionado 6 mL de NaOH 72% e foi levado para a chapa aquecedora utilizando agitador magnético para homogeneização. Depois de formado o sabão, foi realizado a recristalização de uma parte do sabão (2,12 g) com a solução de NaCl (SALTING-OUT).

Por último foi feito a comparação em dois tubos de ensaio, do sabão tratado e não tratado pela realização do teste de alcalinidade.

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

Após adicionada a água destilada na gasolina, no experimento de interações intermoleculares, foi observado que formou uma mistura heterogênea e que o volume da água tinha aumentado, isto ocorreu devido a polaridade da água, do etanol e da gasolina. A gasolina possui características apolares, já a água polar e o álcool é uma molécula que possui afinidade com ambas. O etanol com a gasolina ocorre interação de Forças de London e com a água ocorre ligações de hidrogênio. Como neste caso, a água tem uma interação mais forte com o etanol do que com a gasolina, ela retirou o álcool da gasolina, aumentando assim o seu volume. Ocorrendo assim uma extração de substâncias entre líquidos imiscíveis.

Na saponificação do óleo de fritura (misturas de ácidos graxos) com NaOH concentrado, observa-se uma reação ácido-base que tem como produto sal (sabão) e água. A recristalização do sabão como tratamento, consistiu em solubilização de parte do sabão produzido, em água com aquecimento. A realização do SALTING-OUT acelerou o processo de recristalização pela interação sal-sal. No momento que foi realizado o SALTING-OUT do sabão dissolvido foi observado bem os cristais se formando.

No teste de alcalinidade foi observado que no primeiro tubo que continha o sabão não tratado o pH observado foi entre 11 e 12 ou seja, muito alcalino. E no segundo tubo que era o sabão tratado o pH observado foi 7 ou seja, neutro. Dessa forma observa-se a importância de se tratar o sabão antes de seu uso doméstico.

4 | CONSIDERAÇÕES FINAIS

O experimento da teoria estrutural é aplicável devido que os materiais são de fácil obtenção e que é um experimento rápido de se realizar, sendo um experimento simples ele é de suma importância, pois nele será absorvido bem os conteúdos abordados anteriormente em sala de aula.

Já na prática sobre reações orgânicas, os alunos vão entender melhor o que ocorre em uma reação de ácidos graxos e NaOH (hidróxido de sódio), lembrando o que são moléculas apolares e polares visto no assunto de teoria estrutural e que ao ocorrer a reação entre o óleo e o NaOH, será produzido sal e água bem como excesso de base. Mostrando-se a importância dos processos de separação de misturas no tratamento de produtos de reações, como neste caso a recristalização que foi utilizada e conferida pelo teste de alcalinidade, pela diferença de pH.

REFERÊNCIAS

DIAS, Edelson de Jesus Sá. **Experimentos De Química Orgânica Utilizando Materiais Alternativos Para Aplicação No Ensino Médio**. 2016. 65 f. Trabalho de conclusão de curso (Licenciatura em Química)- CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA CURSO DE QUÍMICA, Universidade Federal do Maranhão, São Luis-ma, 2016. Disponível em: <<https://monografias.ufma.br/jspui/bitstream/123456789/1422/1/EdelsonDias.pdf>>. Acesso em: 24 fev. 2018.

FERREIRA, Rayse M.; FREITAS, Arlan S. **A Função Metodológica Do Laboratório De Química No Processo De Ensino E Aprendizagem Para O Ensino Médio Em Duas Escolas Da Rede Pública Estadual Em São Luis-MA**. 2016. 10 f. Trabalho de conclusão de curso (Licenciatura em química) - Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Maranhão, Florianópolis-SC, 2016. Disponível em: <<http://www.eneq2016.ufsc.br/anais/resumos/R0336-1.pdf>>. Acesso em: 24 fev. 2018.

GUEDES, Luciano Dias Dos Santos. **Experimentos Com Materiais Alternativos: Sugestão Para Dinamizar A Aprendizagem De Eletromagnetismo**. 2017. 82 f. dissertação (Mestrado em física) - Universidade Federal de Goiás - Polo Catalão no Curso de Mestrado Profissional de Ensino de Física (MNPEF), Catalão-GO, 2017. Disponível em: <<https://repositorio.bc.ufg.br/tede/bitstream/tede/6940/5/Disserta%C3%A7%C3%A3o%20-%20Luciano%20Dias%20Dos%20Santos%20Guedes%20-%202017.pdf>>. Acesso em: 20 abr. 2018.

SOBRE O ORGANIZADOR

Alexandre Igor Azevedo Pereira - é Engenheiro Agrônomo, Mestre e Doutor em Entomologia pela Universidade Federal de Viçosa. Professor desde 2010 no Instituto Federal Goiano e desde 2012. Gerente de Pesquisa no Campus Urutaí. Orientador nos Programas de Mestrado em Proteção de Plantas (Campus Urutaí) e Olericultura (Campus Morrinhos) ambos do IF Goiano. Alexandre Igor atuou em 2014 como professor visitante no John Abbott College e na McGill University em Montreal (Canadá) em projetos de Pesquisa Aplicada. Se comunica em Português, Inglês e Francês. Trabalhou no Ministério da Educação (Brasília) como assessor técnico dos Institutos Federais em ações envolvendo políticas públicas para capacitação de servidores federais brasileiros na Finlândia, Inglaterra, Alemanha e Canadá. Atualmente, desenvolve projetos de Pesquisa Básica e Aplicada com agroindústrias e propriedades agrícolas situadas no estado de Goiás nas áreas de Entomologia, Controle Biológico, Manejo Integrado de Pragas, Amostragem, Fitotecnia e Fitossanidade de plantas cultivadas no bioma Cerrado.

ÍNDICE REMISSIVO

A

Acetilcolinesterase 185, 187, 190, 192
Adsorção 22, 23, 24, 25, 26, 79, 81, 82, 88, 100, 101, 102, 103, 104, 105, 107, 108, 109, 110, 111
Algoritmo exato 213
Análise estatística 87, 88, 90
Análise química 9
Antioxidante 27, 29, 31, 32, 33, 36, 37, 55, 72, 93, 94, 96, 98, 159, 185, 187, 189, 191, 192, 193
Astrobiologia 40, 43, 44, 45, 46, 47, 48, 49, 50, 51
Astronomia 40, 42, 43, 45, 46, 51, 135
Automedicação 136, 137, 140, 141, 142, 143, 144, 146, 147, 148
Azo-composto 66, 74

B

Biocoagulantes 226, 227, 229
Biocombustível 53, 54, 61, 75, 76, 77
Biodiesel 8, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 37, 38, 53, 54, 55, 56, 58, 60, 61, 62, 63, 64, 73, 75, 76, 77, 78, 79, 84, 85, 86, 178, 182, 183
Biohidrogel 158, 159, 160, 161
Biossurfactante 176, 179, 180, 181, 182, 183

C

Cádmio 22, 23, 25
Caixeiro viajante 213, 214, 215
Carboximetilação 22, 23
Catálise 53, 55, 56, 62, 75, 76, 77, 78, 79, 82, 83, 84
Combustível alternativo 54, 149
Composição centesimal 94, 95, 98
Constituintes químicos e bioquímicos 94
Contextualização 136, 137, 138, 139, 147, 148
Curso de extensão 40, 46

E

Eletrólise da água 149, 150, 151, 152, 153, 154, 155, 156, 157
Emulsões 87, 88, 89, 90, 91, 159
Encapsulamento 20, 87
Energia limpa e renovável 149
Ensino-aprendizagem 113, 116, 121, 137, 138, 145, 224, 243
Ensino de química 1, 122, 136, 137, 138, 139, 141, 143, 145, 147, 148, 242, 243
Ensino fundamental I 113, 114, 115, 116, 117, 119, 120, 121
Epicarpo de uva 100
Estabilidade oxidativa 27, 28, 31, 32, 36, 37
Estimação 232, 235, 236, 237, 238, 239, 240

F

Física 44, 47, 69, 88, 122, 135, 193, 206, 218, 219, 220, 221, 222, 223, 224, 225, 245
Físico-química 1, 3, 21, 88, 228
Fitoquímicos 95, 98, 185, 186, 187, 188, 189
Folhas de jambo 185, 188, 191, 192, 193
Fontes alternativas 150, 176, 181
Formação de professores 40
Fungicida 65, 66, 69, 73

G

Granitoides 164, 165, 166, 168, 170, 173
Granito santo ferreira 164, 165, 166, 167, 169, 171

H

Hidrogênio 7, 24, 69, 110, 145, 149, 150, 151, 152, 153, 154, 155, 156, 157, 159, 244

I

Interdisciplinaridade 42, 51, 136, 137, 139, 143, 145, 146, 210, 218, 219, 221, 222, 223, 224, 225

J

Júpiter 124, 125, 126, 127, 129, 130, 131, 132, 134, 135

L

Leucogranitos 164
Licopeno 17, 18, 19, 20
Longa dependência 232, 233, 235
Ludicidade 113, 114, 115, 116, 121, 122

M

Magnetometria 124, 125, 126, 128, 129
Materiais alternativos 242, 243, 245
Material didático digital 1, 3, 7
Matéria orgânica 80, 194, 195, 197, 198, 199, 201, 202, 203, 227
Medicina nuclear 206, 207, 208, 210, 211
Microcápsulas 17, 18, 19, 20
Mistura de álcoois 53, 56
Multiconhecimento 218

N

Nanoemulsão 158, 160, 161, 162

O

Óleo de soja 28, 53, 56, 58, 59, 60, 62, 75, 76, 79, 82, 83, 180, 181, 182
Óleo de urucum 158, 159, 162

P

Perda de solo 194, 195, 200, 201
Petrografia 164, 166, 170
Pinhão-manso 27, 28, 30, 37
Planetário 40, 46, 51
Práticas de química orgânica 62, 242, 243
Processos arfima 232
Propriedades físico-químicas 53, 61

Q

Quitosana 22, 23, 24, 25, 26, 87, 88, 89, 90, 91, 162, 226, 227, 228, 229, 230

R

Raio-x 9, 11, 14
Rancimat 27, 28, 31, 38
Remoção de cor 100, 105, 106, 107, 108, 226
Reprodutibilidade 206, 207, 208, 211
Roteirização 213, 214, 215, 217

S

Simulações de monte carlo 232, 236
Sistema júpiter 124, 127, 129
Solo 9, 11, 12, 15, 184, 194, 195, 196, 197, 198, 199, 200, 201, 202, 203, 204
Solução aquosa 29, 100, 105, 106, 111, 189
Sonda gama 206, 207, 208, 209, 210, 211
Stevia rebaudiana 93, 94, 95, 96, 99

T

Tensão superficial 1, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 176, 177, 179, 180, 181, 182
Tipo de álcool 56, 57, 76
Tolerância à perda 194, 196
Tratamento de águas 101, 226, 227

