

A Diversidade de Debates na Pesquisa em Química 2

Jéssica Verger Nardeli
(Organizadora)

A Diversidade de Debates na Pesquisa em Química 2

Jéssica Verger Nardeli
(Organizadora)

 **Atena**
Editora

Ano 2020

2020 by Atena Editora

Copyright © Atena Editora

Copyright do Texto © 2020 Os autores

Copyright da Edição © 2020 Atena Editora

Editora Chefe: Profª Drª Antonella Carvalho de Oliveira

Diagramação: Natália Sandrini de Azevedo

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

Profª Drª Angeli Rose do Nascimento – Universidade Federal do Estado do Rio de Janeiro

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. Carlos Antonio de Souza Moraes – Universidade Federal Fluminense

Profª Drª Cristina Gaio – Universidade de Lisboa

Profª Drª Denise Rocha – Universidade Federal do Ceará

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

Prof. Dr. Gustavo Henrique Cepolini Ferreira – Universidade Estadual de Montes Claros

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

Prof. Dr. Luis Ricardo Fernando da Costa – Universidade Estadual de Montes Claros

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 Pietrobon – 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. William Cleber Domingues Silva – Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro
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
Prof. Dr. Cleberton Correia Santos – Universidade Federal da Grande Dourados
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
Prof. Dr. Fágner Cavalcante Patrocínio dos Santos – Universidade Federal do Ceará
Profª Drª Girlene Santos de Souza – Universidade Federal do Recôncavo da Bahia
Prof. Dr. Júlio César Ribeiro – Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro
Profª Drª Lina Raquel Santos Araújo – Universidade Estadual do Ceará
Prof. Dr. Pedro Manuel Villa – Universidade Federal de Viçosa
Profª Drª Raissa Rachel Salustriano da Silva Matos – Universidade Federal do Maranhão
Prof. Dr. Ronilson Freitas de Souza – Universidade do Estado do Pará
Profª Drª Talita de Santos Matos – Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro
Prof. Dr. Tiago da Silva Teófilo – Universidade Federal Rural do Semi-Árido
Prof. Dr. Valdemar Antonio Paffaro Junior – Universidade Federal de Alfenas

Ciências Biológicas e da Saúde

Prof. Dr. André Ribeiro da Silva – Universidade de Brasília
Profª Drª Anelise Levay Murari – Universidade Federal de Pelotas
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 Eleuza Rodrigues Machado – Faculdade Anhanguera de Brasília
Profª Drª Elane Schwinden Prudêncio – Universidade Federal de Santa Catarina
Profª Drª Eysler Gonçalves Maia Brasil – Universidade da Integração Internacional da Lusofonia Afro-Brasileira
Prof. Dr. Ferlando Lima Santos – Universidade Federal do Recôncavo da Bahia
Prof. Dr. Fernando José Guedes da Silva Júnior – Universidade Federal do Piauí
Profª Drª Gabriela Vieira do Amaral – Universidade de Vassouras
Prof. Dr. Gianfábio Pimentel Franco – Universidade Federal de Santa Maria
Profª Drª Iara Lúcia Tescarollo – Universidade São Francisco
Prof. Dr. Igor Luiz Vieira de Lima Santos – Universidade Federal de Campina Grande
Prof. Dr. José Max Barbosa de Oliveira Junior – Universidade Federal do Oeste do Pará
Prof. Dr. Luís Paulo Souza e Souza – Universidade Federal do Amazonas
Profª Drª Magnólia de Araújo Campos – Universidade Federal de Campina Grande
Prof. Dr. Marcus Fernando da Silva Praxedes – Universidade Federal do Recôncavo da Bahia
Profª Drª Mylena Andréa Oliveira Torres – Universidade Ceuma
Profª Drª Natiéli Piovesan – Instituto Federaci do Rio Grande do Norte
Prof. Dr. Paulo Inada – Universidade Estadual de Maringá
Profª Drª Renata Mendes de Freitas – Universidade Federal de Juiz de Fora
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
Prof. Dr. Carlos Eduardo Sanches de Andrade – Universidade Federal de Goiás
Prof^a Dr^a 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
Prof^a Dr^a Luciana do Nascimento Mendes – Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Norte
Prof. Dr. Marcelo Marques – Universidade Estadual de Maringá
Prof^a Dr^a Neiva Maria de Almeida – Universidade Federal da Paraíba
Prof^a Dr^a Natiéli Piovesan – Instituto Federal do Rio Grande do Norte
Prof. Dr. Takeshy Tachizawa – Faculdade de Campo Limpo Paulista

Conselho Técnico Científico

Prof. Me. Abrãao Carvalho Nogueira – Universidade Federal do Espírito Santo
Prof. Me. Adalberto Zorzo – Centro Estadual de Educação Tecnológica Paula Souza
Prof. Me. Adalto Moreira Braz – Universidade Federal de Goiás
Prof. Dr. Adaylson Wagner Sousa de Vasconcelos – Ordem dos Advogados do Brasil/Seccional Paraíba
Prof. Me. André Flávio Gonçalves Silva – Universidade Federal do Maranhão
Prof^a Dr^a Andreza Lopes – Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento Acadêmico
Prof^a Dr^a Andrezza Miguel da Silva – Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia
Prof. Dr. Antonio Hot Pereira de Faria – Polícia Militar de Minas Gerais
Prof^a Ma. Bianca Camargo Martins – UniCesumar
Prof^a Ma. Carolina Shimomura Nanya – Universidade Federal de São Carlos
Prof. Me. Carlos Antônio dos Santos – Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro
Prof. Ma. Cláudia de Araújo Marques – Faculdade de Música do Espírito Santo
Prof^a Dr^a Cláudia Taís Siqueira Cagliari – Centro Universitário Dinâmica das Cataratas
Prof. Me. Daniel da Silva Miranda – Universidade Federal do Pará
Prof^a Ma. Daniela da Silva Rodrigues – Universidade de Brasília
Prof^a Ma. Dayane de Melo Barros – Universidade Federal de Pernambuco
Prof. Me. Douglas Santos Mezacas – Universidade Estadual de Goiás
Prof. Dr. Edwaldo Costa – Marinha do Brasil
Prof. Me. Eduardo Gomes de Oliveira – Faculdades Unificadas Doctum de Cataguases
Prof. Me. Eliel Constantino da Silva – Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita
Prof. Me. Euvaldo de Sousa Costa Junior – Prefeitura Municipal de São João do Piauí
Prof^a Ma. Fabiana Coelho Couto Rocha Corrêa – Centro Universitário Estácio Juiz de Fora
Prof. Dr. Fabiano Lemos Pereira – Prefeitura Municipal de Macaé
Prof. Me. Felipe da Costa Negrão – Universidade Federal do Amazonas
Prof^a Dr^a Germana Ponce de Leon Ramírez – Centro Universitário Adventista de São Paulo
Prof. Me. Gevair Campos – Instituto Mineiro de Agropecuária
Prof. Dr. Guilherme Renato Gomes – Universidade Norte do Paraná
Prof. Me. Gustavo Krahl – Universidade do Oeste de Santa Catarina
Prof. Me. Helton Rangel Coutinho Junior – Tribunal de Justiça do Estado do Rio de Janeiro
Prof^a Ma. Jaqueline Oliveira Rezende – Universidade Federal de Uberlândia
Prof. Me. Javier Antonio Albornoz – University of Miami and Miami Dade College
Prof^a Ma. Jéssica Verger Nardeli – Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho
Prof. Me. Jhonatan da Silva Lima – Universidade Federal do Pará
Prof. Me. José Luiz Leonardo de Araujo Pimenta – Instituto Nacional de Investigación Agropecuaria Uruguay
Prof. Me. José Messias Ribeiro Júnior – Instituto Federal de Educação Tecnológica de Pernambuco

Profª Ma. Juliana Thaisa Rodrigues Pacheco – Universidade Estadual de Ponta Grossa
 Profª Drª Kamilly Souza do Vale – Núcleo de Pesquisas Fenomenológicas/UFPA
 Profª Drª Karina de Araújo Dias – Prefeitura Municipal de Florianópolis
 Prof. Dr. Lázaro Castro Silva Nascimento – Laboratório de Fenomenologia & Subjetividade/UFPR
 Prof. Me. Leonardo Tullio – Universidade Estadual de Ponta Grossa
 Profª Ma. Lilian Coelho de Freitas – Instituto Federal do Pará
 Profª Ma. Liliani Aparecida Sereno Fontes de Medeiros – Consórcio CEDERJ
 Profª Drª Lívia do Carmo Silva – Universidade Federal de Goiás
 Prof. Me. Lucio Marques Vieira Souza – Secretaria de Estado da Educação, do Esporte e da Cultura de Sergipe
 Prof. Me. Luis Henrique Almeida Castro – Universidade Federal da Grande Dourados
 Prof. Dr. Luan Vinicius Bernardelli – Universidade Estadual do Paraná
 Prof. Dr. Michel da Costa – Universidade Metropolitana de Santos
 Prof. Dr. Marcelo Máximo Purificação – Fundação Integrada Municipal de Ensino Superior
 Prof. Me. Marcos Aurelio Alves e Silva – Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de São Paulo
 Profª Ma. Marileila Marques Toledo – Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri
 Prof. Me. Ricardo Sérgio da Silva – Universidade Federal de Pernambuco
 Prof. Me. Rafael Henrique Silva – Hospital Universitário da Universidade Federal da Grande Dourados
 Profª Ma. Renata Luciane Polsaque Young Blood – UniSecal
 Profª Ma. Solange Aparecida de Souza Monteiro – Instituto Federal de São Paulo
 Prof. Me. Tallys Newton Fernandes de Matos – Faculdade Regional Jaguaribana
 Prof. Dr. Welleson Feitosa Gazel – Universidade Paulista

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP) (eDOC BRASIL, Belo Horizonte/MG)	
D618	<p>A diversidade de debates na pesquisa em química 2 [recurso eletrônico] / Organizadora Jéssica Verger Nardeli. – Ponta Grossa, PR: Atena Editora, 2020.</p> <p>Formato: PDF Requisitos de sistemas: Adobe Acrobat Reader Modo de acesso: World Wide Web Inclui bibliografia ISBN 978-65-5706-036-0 DOI 10.22533/at.ed.360202105</p> <p>1. Química – Pesquisa – Brasil. 2. Pesquisa – Metodologia. I.Nardeli, Jéssica Verger.</p> <p style="text-align: right;">CDD 540.7</p>
Elaborado por Maurício Amormino Júnior – CRB6/2422	

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

APRESENTAÇÃO

A coleção “A Diversidade de Debates na Pesquisa em Química 2” é uma obra que tem um conjunto fundamental de conhecimentos direcionados a industriais, pesquisadores, engenheiros, técnicos, acadêmicos e, é claro, estudantes. A coleção abordará de forma categorizada pesquisas que transitam nos vários caminhos da química de forma aplicada, inovadora, contextualizada e didática objetivando a divulgação científica por meio de trabalhos com diferentes funcionalidades que compõem seus capítulos.

O objetivo central foi apresentar de forma categorizada e clara estudos relacionados a revestimentos inteligentes – *smart coatings*; técnicas eletroquímicas; modificação de superfície; processo foto-Fenton; dessulfurização adsortiva de diesel; otimização de sensores; contaminantes orgânicos; degradação de compostos; nanotubos de carbono hidrofílicos; oxidação parcial do metano; produção de etanol; tratamento de efluente aquoso; produção de biogás; processo oxidativo avançado; partição de íons metálicos; ensino de polímeros; reutilização de óleo industrial; análise complexométrica de alumínio e modelagem molecular. Em todos esses trabalhos a linha condutora foi o aspecto relacionado à caracterização, aplicação, otimização de procedimentos e metodologias, entre outras abordagens importantes na área de química, ensino e engenharia química. A diversidade de Debates na pesquisa em Química tem sido um fator importante para a contribuição em diferentes áreas.

Temas diversos e interessantes são, deste modo, discutidos aqui com a proposta de fundamentar o conhecimento de acadêmicos, mestres e todos aqueles que de alguma forma se interessam pela área de química tecnológica, bacharel e licenciatura. Possuir um material que demonstre evolução de diferentes metodologias, abordagens, aplicações de processos, caracterização com diferentes técnicas (eletroquímica, microscopia, espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier e raios-X) substanciais é muito relevante, assim como abordar temas atuais e de interesse tanto no meio acadêmico como social.

Portanto, esta obra é oportuna e visa fornecer uma infinidade de estudos fundamentados nos resultados experimentais obtidos pelos diversos pesquisadores, professores e acadêmicos que desenvolveram seus trabalhos que aqui serão apresentados de maneira concisa e didática.

Jéssica Verger Nardeli

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1	1
SMART COATING FOR CORROSION PROTECTION OF ALUMINIUM ALLOYS: GLOBAL AND LOCALIZED STUDY OF ANTI- CORROSION PERFORMANCE	
Jéssica Verger Nardeli Cecílio Sadao Fugivara Fátima Montemor Assis Vicente Benedetti	
DOI 10.22533/at.ed.3602021051	
CAPÍTULO 2	13
FACTORIAL EXPERIMENTAL DESIGN APPLIED FOR OPTIMIZATION OF TARTRAZINE REMOVAL BY PHOTO-FENTON PROCESS USING Cu_2FeSn_4 CATALYST	
Julia da Silveira Salla Vitória Segabinazzi Foletto Jivago Schumacher de Oliveira Gabriela Carvalho Collazzo Evandro Stoffels Mallmann Edson Luiz Foletto	
DOI 10.22533/at.ed.3602021052	
CAPÍTULO 3	23
TRANSFORMACIÓN DE ÁCIDO FERÚLICO CON HONGOS AISLADOS DE BAGAZO DE CAÑA	
Miguel Ávila Jiménez Myriam Gisela Gutiérrez Rueda Julia Aguilar Pliego María del Rocío Cruz Colín María Teresa Castañeda Briones	
DOI 10.22533/at.ed.3602021053	
CAPÍTULO 4	32
APLICAÇÃO DE MATERIAIS MCM-41 E SBA-15 COMO SINTETIZADOS E MODIFICADOS COM ÍONS NÍQUEL E PRATA NA DESSULFURIZAÇÃO ADSORTIVA DE DIESEL	
Clenildo de Longe Rafael Viana Sales Anne Beatriz Figueira Câmara Adriano Santos de Sousa Leila Maria Aguilera Campos Maritza Montoya Urbina Tatiana de Campos Bicudo Luciene Santos de Carvalho	
DOI 10.22533/at.ed.3602021054	
CAPÍTULO 5	43
AVALIAÇÃO DO SENSOR BASEADO GRAFENO E COBRE PARA DETECÇÃO DE GLIFOSATO E AMPA	
Sarah Setznagl Ivana Cesarino	
DOI 10.22533/at.ed.3602021055	

CAPÍTULO 6	57
COMPORTAMENTO DE CONTAMINANTES ORGÂNICOS EM SUBSUPERFÍCIE	
Vivian Maria de Arruda Magalhães	
Oswaldo Chiavone Filho	
Marilda Mendonça Guazzelli Ramos Vianna	
DOI 10.22533/at.ed.3602021056	
CAPÍTULO 7	76
INVESTIGAÇÃO DA DEGRADAÇÃO DO FENOL EM MEIO AQUOSO UTILIZANDO PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO E IRRADIAÇÃO SOLAR	
Julia da Silveira Salla	
Humberto Neves Maia de Oliveira	
André Luís Novais Mota	
Cláudio Augusto Oller do Nascimento	
Edson Luiz Foletto	
Oswaldo Chiavone-Filho	
DOI 10.22533/at.ed.3602021057	
CAPÍTULO 8	89
PRODUÇÃO DE NANOTUBOS DE CARBONO HIDROFÍLICOS	
Leila Cottet	
Luís Otávio de Brito Benetoli	
Nito Angelo Debacher	
DOI 10.22533/at.ed.3602021058	
CAPÍTULO 9	98
ÓXIDOS DO TIPO PEROVSKITA $Nd_{0,95}FeO_3$ E $Nd_{0,95}CrO_3$ PARA PRODUÇÃO DE GÁS DE SÍNTESE ATRAVÉS DA OXIDAÇÃO PARCIAL DO METANO	
Karina Tamião de Campos Roseno	
Rodrigo Brackmann	
Rita Maria de Brito Alves	
Reinaldo Giudici	
Martin Schmal	
DOI 10.22533/at.ed.3602021059	
CAPÍTULO 10	107
PRODUÇÃO DE ETANOL UTILIZANDO BAGAÇO DE SORGO BIOMASSA	
Cristian Jacques Bolner de Lima	
Charles Nunes de Lima	
Fernanda Maria da Silva Costa	
Érik Ramos da Silva de Oliveira	
Monique Virões Barbosa dos Santos	
DOI 10.22533/at.ed.36020210510	
CAPÍTULO 11	118
UTILIZAÇÃO DAS CINZAS PESADAS DE TERMOELÉTRICA COMO CATALISADOR EM REAÇÃO FOTO-FENTON PARA REMOÇÃO DE CORANTE TÊXTIL EM EFLUENTE AQUOSO	
Fernanda Caroline Drumm	
Patrícia Grassi	
Jivago Schumacher de Oliveira	
Julia da Silveira Salla	
Sérgio Luiz Jahn	
Edson Luiz Foletto	
DOI 10.22533/at.ed.36020210511	

CAPÍTULO 12 128

AVALIAÇÃO DA PRODUÇÃO DE ETANOL A PARTIR DA SELEÇÃO DE UM CULTIVAR DE SORGO SACARINO NO ESTADO DE MATO GROSSO

Cristian Jacques Bolner de Lima
Fernanda Maria da Silva Costa
Érik Ramos da Silva de Oliveira
Francieli Fernandes
Charles Souza da Silva
Juniele Gonçalves Amador
Monique Virões Barbosa dos Santos

DOI 10.22533/at.ed.36020210512

CAPÍTULO 13 141

PRODUÇÃO DE BIOGÁS A PARTIR DA BIODIGESTÃO ANAERÓBICA DO LODO DA ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE ESGOTOS (ETE) DA UFRN

Oscar Eduardo Reyes Cavalcanti
Ana Beatriz de Gois Lima
Thalita Gomes Ferreira
Nathalia Souza Teixeira
Rosangela Dala Possa
Leila Maria Aguilera Campos
Maritza Montoya Urbina
Adriano Santos de Sousa
Luciene Santos de Carvalho

DOI 10.22533/at.ed.36020210513

CAPÍTULO 14 154

REMEDIAÇÃO DE SOLO CONTAMINADO COM NAFTALENO: ESTUDO COMPARATIVO DA APLICAÇÃO DE PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS HOMOGÊNEO E HETEROGÊNEO

Vivian Maria de Arruda Magalhães
Gabriela Paupitz Mendes
Rayanne Macêdo Aranha
Oswaldo Chiavone Filho
Marilda Mendonça Guazzelli Ramos Vianna

DOI 10.22533/at.ed.36020210514

CAPÍTULO 15 170

SISTEMA AQUOSO BIFÁSICO: CONCEITOS, PROPRIEDADES E APLICAÇÕES NA PARTIÇÃO DE ÍONS METÁLICOS

Ednilton Moreira Gama
Roberta Pereira Matos
Guilherme Dias Rodrigues

DOI 10.22533/at.ed.36020210515

CAPÍTULO 16 179

UTILIZAÇÃO DE ANALOGIAS E ATIVIDADES CONTEXTUALIZADAS: UMA PERSPECTIVA DE APRIMORAMENTO DE COMPETÊNCIAS PARA O ENSINO DE POLÍMEROS

Amanda Rebelo de Azevedo
Vinicius Fernandes Moreira

DOI 10.22533/at.ed.36020210516

CAPÍTULO 17 201

PRODUÇÃO DE SABÃO UTILIZANDO ÓLEO RESIDUAL ORIUNDO DE PROCESSAMENTO DE MÁQUINAS DE FRANGO

Gisele Carvalho Conceição
Thayssa Sales Cardoso
Diego Ribeiro Nunes
Ronald Almeida dos Santos
Sérgio Vinicius Machado dos Santos
Emanoel Oliveira de Aviz
Arlesson Pereira da Silva
Ronald Vieira Garcia
Josiney Farias de Araújo
Simonny do Carmo Simões Rolo de Deus
Ricardo Jorge Amorim de Deus
Manolo Cleiton Costa de Freitas
Leandro Marques Correia

DOI 10.22533/at.ed.36020210517

CAPÍTULO 18 221

ANÁLISE COMPLEXOMÉTRICA DE ALUMÍNIO EM ARROZ COZIDO EM PANEAS DE ALUMÍNIO E/OU INOX, EM RESTAURANTES DE SÃO LUÍS – MA

Elis Cristina de Sousa Ferreira
Ricardo Santos Silva
Anna Karolyne Lages Leal
Raissa Soares Penha Ferreira
Maria do Socorro Nahuz Lourenço

DOI 10.22533/at.ed.36020210518

CAPÍTULO 19 231

A PRIMEIRA MODELAGEM MOLECULAR POR HOMOLOGIA DA PROTEÍNA VP4 DO VÍRUS CHANGUINOLA

Bruno Rafael Costa Guimarães
Raul Alexandre Maciel Campos
Jânio di Paula Cavalleiro de Macêdo dos Santos
Adriano Santos da Rocha
Alan Sena Pinheiro
Jorddy Neves Cruz
Sandro Patroca da Silva
Davi Henrique Trindade Amador
Miguel Braga
Renato Araújo da Costa
Elaine Cristina Medeiros da Rocha
João Augusto Pereira da Rocha

DOI 10.22533/at.ed.36020210519

CAPÍTULO 20 249

POESIA COMO SIGNO ARTÍSTICO EM AULAS DE QUÍMICA

Elaine da Silva Ramos
Carlos Eduardo Laburú

DOI 10.22533/at.ed.36020210520

CAPÍTULO 21 261

ALBERTO MAGNO IN CHEMICAL TEACHING: THE COMICS AS A LEARNING METHOD

Ednalva Dantas Rodrigues da Silva Duarte
Ismael Montero Fernández

Cecilia Araujo

DOI 10.22533/at.ed.36020210521

CAPÍTULO 22 269

ESTUDO QUÍMICO DE PINTURAS RUPESTRES DO SÍTIO ARQUEOLÓGICO TOCA DA BAIXA DO CAJUEIRO POR FRX PORTÁTIL E SUAS IMPLICAÇÕES PARA A CONSERVAÇÃO

Maria Conceição Soares Meneses Lage

Wilkins Oliveira de Barros

Iasmin Maria Rodrigues de Sales Vieira

Anibal Gustavo Sousa Oliveira

Andressa Carvalho Lima

Benedito Batista Farias Filho

DOI 10.22533/at.ed.36020210522

SOBRE A ORGANIZADORA..... 281

ÍNDICE REMISSIVO 282

SMART COATING FOR CORROSION PROTECTION OF ALUMINIUM ALLOYS: GLOBAL AND LOCALIZED STUDY OF ANTI-CORROSION PERFORMANCE

Data de aceite: 04/05/2020

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0243-6639>

Data de submissão: 05/02/2020

Jéssica Verger Nardeli

Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” – UNESP, Instituto de Química,
Departamento de Físico-Química
Araraquara – São Paulo

Currículo Lattes: <http://lattes.cnpq.br/1394679914888559>

ORCID: <http://orcid.org/0000-0003-4240-3863>

Cecílio Sadao Fugivara

Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” – UNESP, Instituto de Química,
Departamento de Físico-Química
Araraquara – São Paulo

Currículo Lattes: <http://lattes.cnpq.br/2797127887030838>

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2288-2601>

Fátima Montemor

Centro de Química Estrutural-CQE, DEQ, Instituto Superior Técnico, Universidade de Lisboa
Lisboa – Portugal

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7835-6814>

Assis Vicente Benedetti

Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” – UNESP, Instituto de Química,
Departamento de Físico-Química
Araraquara – São Paulo

Currículo Lattes: <http://lattes.cnpq.br/1769008264876945>

ABSTRACT: The development of smart coating based on vegetable oils in the presence of additives have been a good alternative for corrosion protection of different metallic substrates. The AA2024 alloy is a prime material for application in aircraft parts and many others industrial parts, however, this alloy is susceptible to corrosion because the presence of sensitive S-phase, composed by copper and magnesium. The development of the coatings was based on researches of our group using tannin (natural inhibitor) for modification of the polymeric structure of polyurethane. The coatings were characterized by attenuated total reflectance Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR-ATR), contact angle, and measurements of thickness. The barrier properties and corrosion protection ability were assessed by open circuit potential (E_{OCP}) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). The self-healing ability of the coatings was studied by localized impedance spectroscopy (LEIS) in the presence of scratch on coating the surface. The results demonstrate that the modified coating provides effective corrosion protection due to damaged polymer healing and the electrochemical and surface

analysis contribute to the interpretation of the corrosion inhibition mechanism.

KEYWORDS: smart coating, corrosion protection, localized impedance, coatings development.

REVESTIMENTO INTELIGENTE PARA PROTEÇÃO CONTRA CORROSÃO DE LIGAS DE ALUMÍNIO: ESTUDO GLOBAL E LOCALIZADO DO DESEMPENHO ANTICORROSÃO

RESUMO: O desenvolvimento de revestimento inteligente à base de óleos vegetais na presença de aditivos têm sido uma boa alternativa para proteção contra corrosão de diferentes substratos metálicos. A liga AA2024 é um material primordial para aplicação em peças de aeronaves e outras peças industriais, no entanto, é suscetível à corrosão devido à presença da fase-S, composta por cobre e magnésio. O desenvolvimento dos revestimentos foi baseado em pesquisas do nosso grupo, utilizando tanino (inibidor natural) para modificação da estrutura polimérica do poliuretano. Os revestimentos foram caracterizados por espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier com refletância total atenuada (FTIR-ATR), ângulo de contato e medidas da espessura. As propriedades de barreira e a capacidade de proteção contra corrosão foram avaliadas por medida de potencial em circuito aberto (EOCP) e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS). A capacidade de autocura dos revestimentos foi estudada por espectroscopia de impedância localizada (LEIS) na presença de defeitos artificiais na superfície do revestimento. Os resultados demonstram que o revestimento modificado fornece proteção eficaz contra a corrosão devido à cura do polímero danificado e as análises eletroquímica e de superfície contribuem na interpretação do mecanismo de inibição da corrosão.

PALAVRAS-CHAVE: revestimento inteligente, proteção contra corrosão, impedância localizada, desenvolvimento de revestimentos.

1 | INTRODUCTION

Corrosion is a natural phenomenon, in which occurs the material deterioration due to reactions with species present in the environment. Corrosion is a continuous process (JONES, 2020; MELCHERS, 2019), and thus the choice of a coating must be judicious to last throughout the expected life cycle of the system.

The aluminium alloys used in the aerospace industry have been constantly improved over the past century and now constitute about 80% of the weight of modern aircraft (DORIN; VAHID; LAMB, 2018; YASAKAU et al., 2008). However, one of the major concerns of the airline industries is the ageing of the aircraft associated with corrosion. For protecting aluminum alloys and other metallic surface against

corrosion, it is crucial to understand the fundamental aspects of the corrosion processes affecting the material.

In this context, the search for self-healing polymers has increased due to the need to extend the useful life of materials that are susceptible to corrosion. Self-healing is defined: “*Self-healing can be defined as the ability of a material to heal (recover/repair) damages automatically and autonomously, that is, without any external intervention*” (GHOSH, 2009). The self-healing effect may be related to the physical or chemical integration of repairing components of the polymer, *i.e.* (1) embedment of vessels encapsulating reactive liquids, (2) chemical integration of dynamic reformable/reversible bonds, (3) dispersion of superparamagnetic, (4) self-repair without addition of any discrete physical/chemical healing constituents, driven by interchain van der Waals (vdW) (HORNAT; URBAN, 2020; PULIKKALPARAMBIL; SIENGCHIN; PARAMESWARANPILLAI, 2018). In accordance to literature (NARDELI et al., 2019a), the reaction into polyurethane with tannin inhibitor provided more hydrogen bonds formation that favors self-healing effect in polymers, which can be schematically represented in Figure 1.

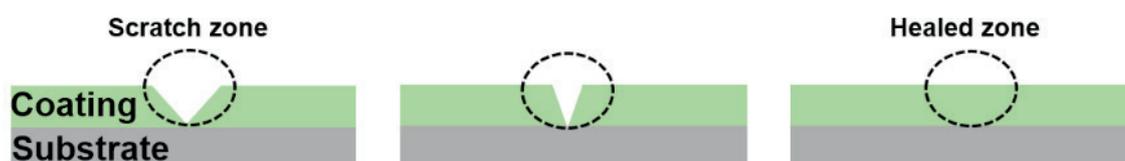


Figure 1. General self-healing mechanism in polymer coating

Different approaches using global and localized techniques are essential for the development and interpretation of new protecting systems (NARDELI et al., 2016; NARDELI et al., 2019b). The aim of this chapter is to stimulate the development of new organic coatings based on formulations (with tannin) that have already proved efficient (NARDELI et al., 2020) in the protection against corrosion of aluminum alloys.

2 | METHODOLOGY

2.1 Coatings preparation

Two different coatings were obtained based on the details of preparation reported by our group (NARDELI et al., 2016 – unmodified coating; NARDELI et al., 2020 – modified coating, however using 2.5 wt.% tannin). The unmodified coating was prepared without inhibitor (NARDELI et al., 2016 - using a proportion 1:3 (polyester:prepolymer)) and the modified coating was obtained by adding tannin

inhibitor (97.5 wt.% unmodified coating + 2.5 wt.% tannin inhibitor) (NARDELI et al., 2020). Then, the coatings were applied on the AA2024 surface, according to the literature (NARDELI et al., 2020). The substrate preparation and composition of the AA2024 substrate were previously described (NARDELI et al., 2020).

2.2 Surface characterization

2.2.1 Thickness

The average thickness of the coatings was determined in triplicate with an Elcometer in different regions of the surface to verify the homogeneity of thickness throughout the length of the film.

2.2.2 Contact angle

The hydrophobicity of the substrate and coatings surface was evaluated by a Dataphysics OCA20. Static distilled water contact angles were measured by carefully placing a 17 μL water droplet onto the substrate aluminum alloy and coating (unmodified and modified) surfaces. The measurements were performed in three replicates to check data repeatability.

2.2.3 Attenuated total reflectance Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR-ATR)

The coatings were chemically characterized by means of Fourier Transform Infrared Attenuated Total Reflectance (FTIR-ATR) using a Nicolet IS5 spectrophotometer with an Attenuated Total Reflectance attachment (scans = 32, energy scanning from 400 to 4000 cm^{-1} , resolution = 2 cm^{-1}), however, this characterization has been extensively explored in other works (NARDELI et al., 2019a).

2.2.4 Scanning electron microscopy (SEM)

The coating surface was analyzed after localized electrochemical study by SEM and EDX analysis using a FEG-SEM JEOL model JSM 7001F microscope at an accelerating voltage of 15 or 20 kV. The EDX detector from FEG-SEM JEOL is a light elements detector, from Oxford (England), model INCA 250.

2.3 Anti-corrosion performance

Anti-corrosion performance can be estimated by global electrochemical response and localized electrochemical response of the coating applied on

substrate. Both studies provided information based on the response of the coating in the absence (E_{OCP} and EIS measurements) and presence of the scratch (localized electrochemical impedance spectroscopy) on the surface.

To assess self-healing property, an artificial scratch (4 mm size) using a scalpel blade was applied on the coating surface until exposing the metallic substrate. The surface was observed by optical microscopy before and after the LEIS measurements, however, SEM/EDX results will be presented, which contribute more precisely to estimate the protection mechanism according to the composition inside the scratch zone and on the scratch-free zone.

2.3.1 Global electrochemical study

2.3.1.1. Open circuit potential (EOCP) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS)

For E_{OCP} and EIS, a conventional three-electrode electrochemical cell Model K0235 was used, which was composed by an AA2024 coated alloy (geometrical area of 1 cm² exposed to the electrolyte in the absence of scratch), the working electrode; an Ag|AgCl|KCl 3mol L⁻¹, the reference electrode and a Pt spiral, the auxiliary electrode. The electrolyte was 3.5% NaCl solution and the measurements were conducted at 25 oC.

E_{OCP} measurements were performed for both coatings (unmodified and modified) immersed in solution for 30 minutes. EIS measurements were performed for 2 h, 30 days, and 50 days of immersion, using a GAMRY REF 600 potentiostat/galvanostat by applying a 10 mV(r.m.s.) sinusoidal potential perturbation signal to EOCP, from 1×10^5 to 5×10^{-3} Hz, and recording 10 points/frequency decade. These data were employed to evaluate the coatings performance with 1 cm² exposed geometrical area in the absence of scratch.

2.3.2 Localized electrochemical study

2.3.2.1. Localized electrochemical impedance spectroscopy (LEIS)

LEIS measurements were performed with a Solartron 1286 electrochemical interface with a Solartron 1250 frequency response analyzer coupled with a Uniscan electrochemical station. The LEIS system was composed of five electrodes, consisting of a conventional three-electrode arrangement (reference electrode, counter electrode, and the coated sample as working electrode under a potentiostatic control) and a Pt bi-electrode (LEIS probe) to measure the local potential gradient

in solution above the working electrode surface. The reference electrode was a saturated calomel electrode (SCE) and the counter electrode was a Pt mesh. Details on the customized configuration of the LEIS probe used in this work have been previously described (NARDELI et al., 2016). The probe was stepped across a well-defined area of the sample including the scratch. The scanned area was $5048 \mu\text{m} \times 2000 \mu\text{m}$ for the unmodified coating and $5106 \mu\text{m} \times 2000 \mu\text{m}$ for the modified coating. A frequency of 5 kHz was used during LEIS mapping. The LEIS maps (area scan: 32 points x 16 lines) were taken in 0.005 mol L⁻¹ NaCl aqueous solution every hour, for 24 h of immersion.

3 | RESULTS AND DISCUSSION

3.1 Surface characterization

3.1.1 Thickness

The determined thicknesses were $445.8 \mu\text{m}$ and $741.6 \mu\text{m}$ for the unmodified coating (without tannin) and modified coating (with tannin), respectively.

3.1.2 Contact angle

Figure 2 shows the static contact angles of the surfaces of the coatings applied on AA2024 alloy. This study provided information on hydrophobicity the surface - the higher the contact angle, the greater the hydrophobicity of the surface, therefore, the less water uptake by the coating.

The addition of the organic coating on the AA2024 surface leads to an increase in the contact angle from 76.1° to 90.1° . The addition of inhibitor tannin to organic coating leads to an increase in the contact angle from 90.1° to 94.6° , demonstrated in Figure 2. Therefore, modified coating presents higher hydrophobicity.

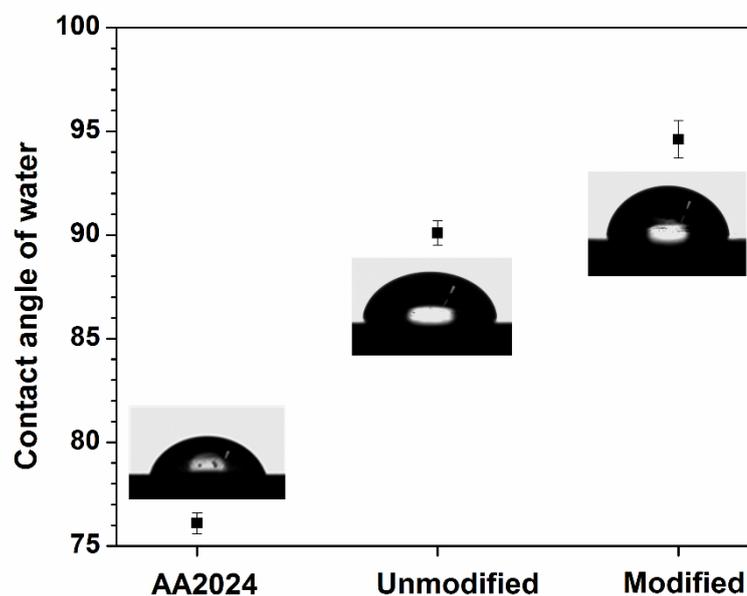


Figure 2. Static contact angles of AA2024 substrate, unmodified coating and modified coating as measured with deionized water.

3.2 Anti-corrosion performance

3.2.1 Global electrochemical study

3.2.1.1. Open circuit potential (EOCP) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS)

Figure 3a depicts the evolution of *EOCP* vs. time in 3.5% NaCl solution for the substrate AA2024 alloy, and for both unmodified and modified coatings. After 30 minutes of immersion, the *EOCP* values for the bare AA2024 alloy are close to -0.57 V/Ag|AgCl|KCl 3mol L⁻¹, while for the unmodified coating the value is ~ -0.40 V/Ag|AgCl|KCl 3mol L⁻¹. When the alloy is coated with the modified coating, the *EOCP* values is ~ -0.28 V/Ag|AgCl|KCl 3mol L⁻¹. Over the entire immersion test, the modified coating evidenced the most positive potential value that accounts for its better barrier property in relation to the modified coating.

Figure 3b and Figure 3c show a set of representatives Bode impedance modulus plots for the unmodified and modified coatings obtained after 2 h, 30 days and 50 days of immersion in 3.5% NaCl solution. These results cover the electrochemical response for an area of 1 cm² without artificial defect, allowing to estimate $|Z|$ values around 3.0×10^{10} (2 h), 2.1×10^{10} (30 days), 2.6×10^{10} (50 days) for unmodified coating, and $|Z|$ values $\sim 8.3 \times 10^{10}$ (2 h), $\sim 1.0 \times 10^{11}$ (30 days), $\sim 4.2 \times 10^{10}$ (50 days) for modified coating, being always higher than those of the unmodified coating. It is worth to recall that the surface of the modified coating is more hydrophobic, therefore, has less interaction with water, and the modified coating is also thicker

than the unmodified one.

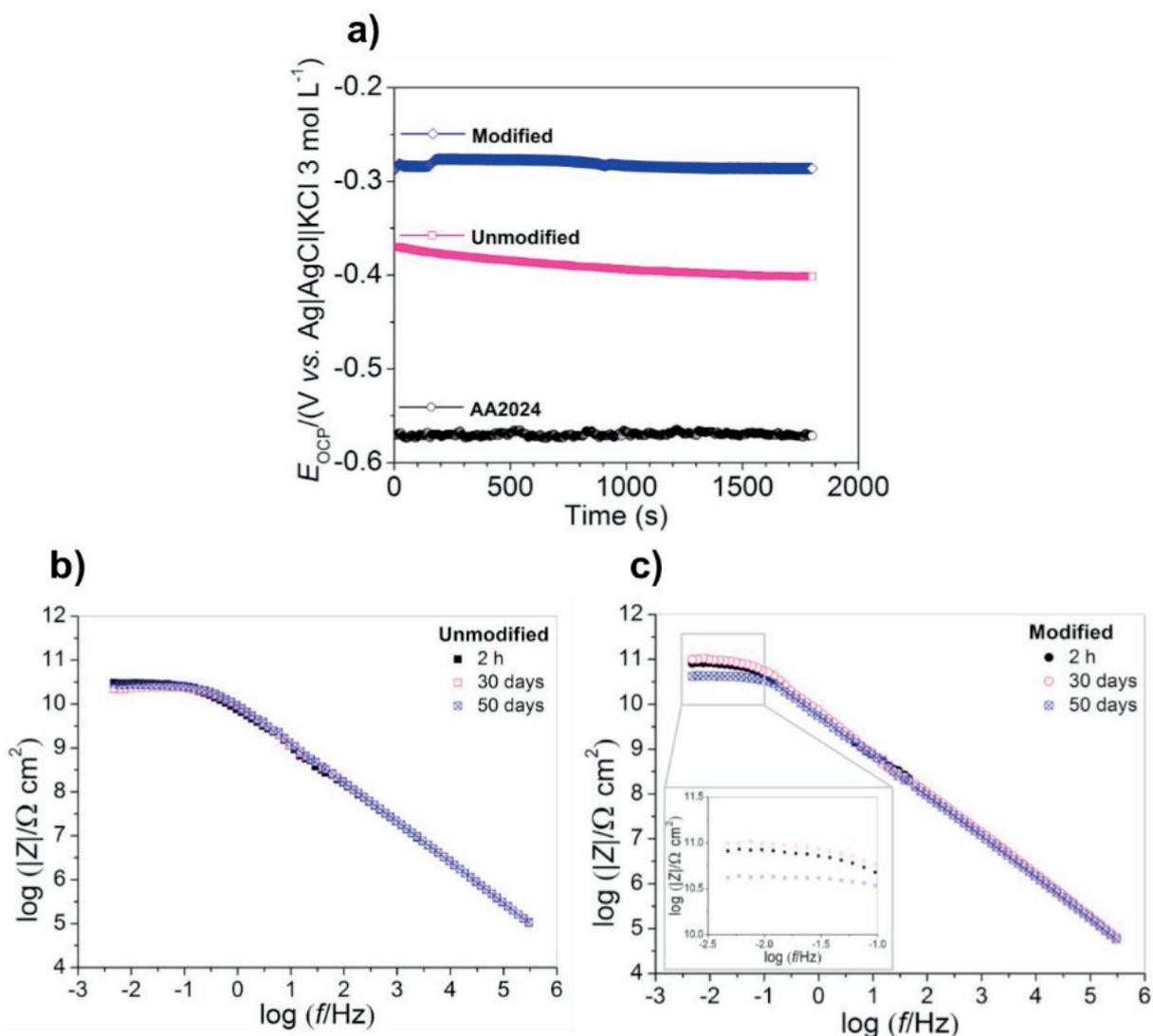


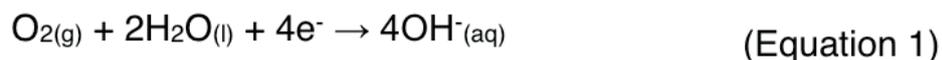
Figure 3. (a) E_{OCP} vs. time for 1800 seconds, (b and c) electrochemical impedance Bode |Z| plots taken at 2 h, 30 days, 50 days of immersion in 3.5% NaCl solution.

3.2.2 Localized electrochemical study

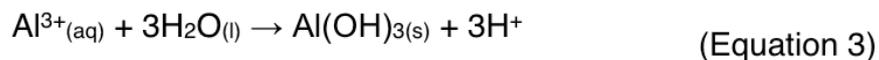
3.2.2.1. Localized electrochemical impedance spectroscopy (LEIS)

Figure 4 depicts the evolution of admittance above the surface of the unmodified (Figure 4a) and modified coatings (Figure 4b) provided by LEIS maps for 1 h, 15 h and 24 h of immersion in 0.005 mol L⁻¹ NaCl solution. The scale range in Figure 4a is identical to that in Figure 4b to allow a rough comparison between the admittance values. The admittance for the unmodified coating (Figure 4a) increases with the immersion time, showing maximum admittance at 24 h of immersion, thus corresponding to lower impedance values. Some of the most important reactions when the aluminum alloy is exposed to the electrolyte are depicted below as represented by equations 1 - 4.

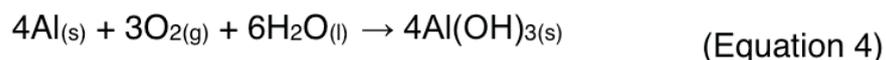
Cathodic reaction:



Anodic reaction:



Global reaction:



However, for the modified coating (Figure 4b) the decrease in admittance in the scratch zone is noted. LEIS experiment was carried out for 24 h only, and it confirms the trends observed in the EIS measurements depicted in Figure 3c. In accordance to literature [ref], the coating modified with tannin provided self-repair effect in scratch zone. In comparison to other results of our group in which a greater amount of tannin was used in the coating formulation, the self-healing effect starts in a few hours (~ 5 h) of immersion, while in the present case, using a lower amount of tannin and other polymeric matrix the effect starts after 15 h of immersion.

In this way it is confirmed that by changing the polymeric matrix and decreasing the amount of tannin, the self-healing effect is maintained, however, the process starts after longer immersion time (~15 h). Therefore, for the development of the smart coating it is interesting to increase the amount of tannin, so that the self-healing effect starts at shorter time. The importance of the interaction between the polymeric matrix and the tannin is also emphasized, so that this combination improves the coating performance against corrosion.

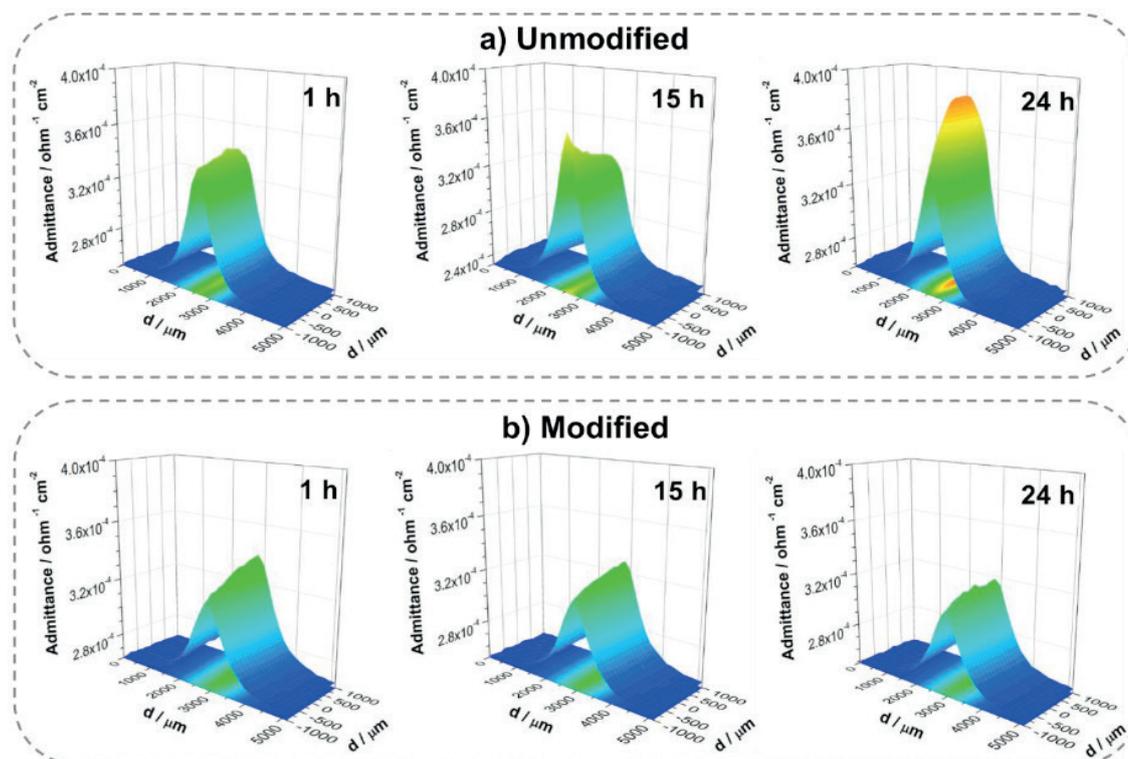


Figure 4. LEIS maps for (a) unmodified and (b) modified coatings obtained at 1 h, 15 h, 24 h of immersion in 0.005 mol L⁻¹ NaCl solution.

Thus, by combining EIS (global electrochemical study) with LEIS (localized electrochemical study), it was possible to observe, in detail, the evolution of the various resistive parameters and the local inhibition on the scratch.

At the end of the immersion test (24 h of immersion in 0.005 mol L⁻¹ NaCl solution) both defects were observed via SEM imaging and EDX analysis (Figure 5). Figure 5a shows that for the unmodified coating, the EDX analysis in the scratch zone confirmed the presence of aluminum. This result indicates that the corrosion process propagated from the scratch zone under the coating, attacking the substrate, in accordance to equations 1 - 4. For the modified coating (Figure 5b), the EDX analysis in the scratch zone shows the absence of aluminum, indicating that the modified coating recovers the coating in the scratch, an effect that can be attributed to the self-healing property, as suggested by the result obtained with LEIS, which shows the decrease of the admittance in the scratch zone.

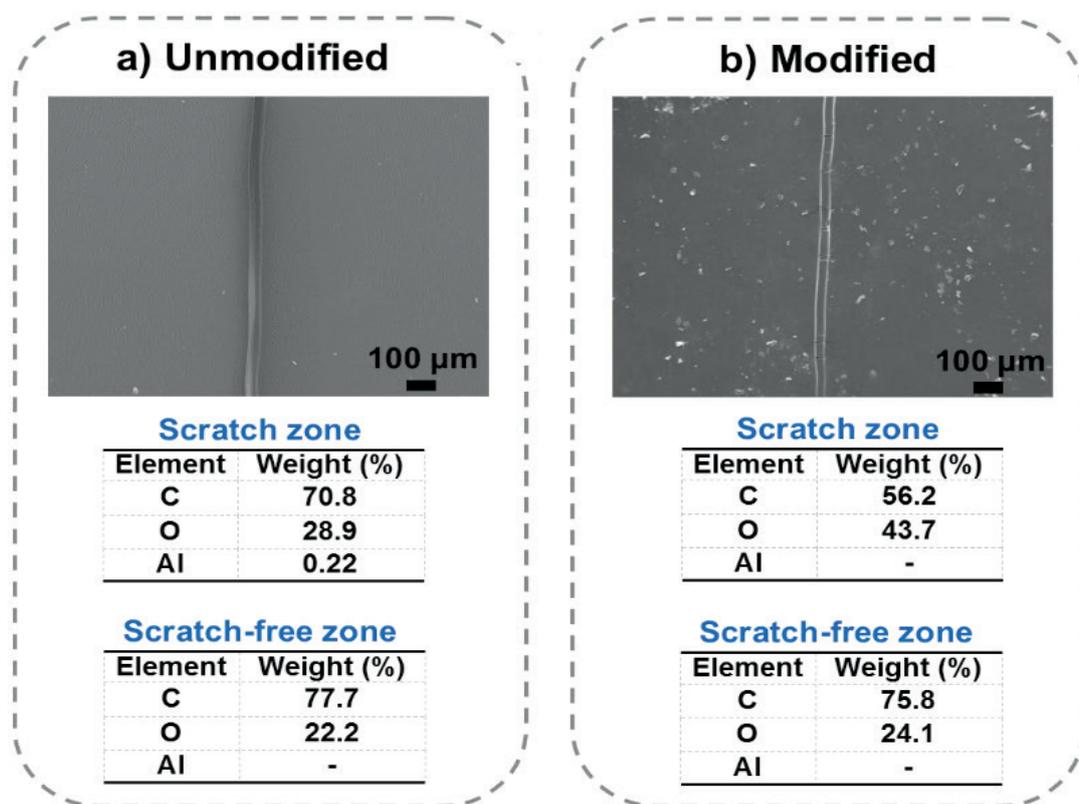


Figure 5. SEM images and EDX analysis (scratch zone and scratch-free zone) for (a) unmodified and (b) modified coatings after LEIS measurements in 0.005 mol L⁻¹ NaCl for 24 h.

The present findings demonstrated that the self-healing effect is maintained even when the composition of the polymer matrix is varied and less tannin is used, however, the self-healing process begins after 15 h of immersion (as observed by LEIS maps, Figure 4), instead of after 5 h (NARDELI et al., 2020). Thus, in the development of smart coatings it is necessary to combine components able to increase the barrier effect and the hydrophobicity of the surface to achieve an efficient protection against corrosion. Betting on a structure with a high number of OH groups, contributes to the self-healing effect.

4 | CONCLUSION

The two coatings were produced by a method known and used in our group, however using different polymeric structure and amount of tannin. The presence of tannin increased the thickness of the coating and the contact angle, resulting in a more hydrophobic surface than the unmodified coating. EIS results showed that the barrier effect is greater for the modified coating than for the unmodified coating, while LEIS and SEM/EDX results indicated that the self-healing properties of the coatings are greatly dependent on the amount of tannin in their formulation. Lowering the content of tannin maintained the self-healing effect however it started after longer immersion time.

ACKNOWLEDGEMENTS

J. V. Nardeli author thanks the São Paulo state agency FAPESP (Process: 2015/10554-9 and 2018/09040-9) for scholarships and TANAC S.A. by providing the inhibitors.

REFERENCES

Dorin, T.; Vahid, A.; Lamb, J. Aluminium lithium alloys. In Lumley, Roger N (ed), **Fundamentals of aluminium metallurgy: recent advances**, Woodhead Publishing, Duxford, Eng., p. 387-438, 2018.

GHOSH, S. K. **Self-healing Materials: Fundamentals, Design Strategies, and Applications**. Wiley-VCH, 2009.

Hornat, C. C.; Urban, M. W. Shape memory effects in self-healing polymers. **Progress in Polymer Science**, in press, p. 101208, 2020.

JONES, M. C. Corrosion Prevention. In: Vachtsevanos, G.; Natarajan, K.; Rajamani, R.; Sandborn, P. (eds) **Corrosion Processes. Structural Integrity**, Springer, Cham, v. 13, p. 105-117, 2020.

Melchers, R. E. Predicting long-term corrosion of metal alloys in physical infrastructure. **Nature: Materials Degradation**, v. 3, p. 4, 2019.

NARDELI, J. V.; FUGIVARA, C. S.; PINTO, E. R. P. P.; POLITO, W. L.; MESSADDECQ, Y.; RIBEIRO, S. J. L.; BENEDETTI, A. V. Preparation of polyurethane monolithic resins and modified with a condensed tannin yielding self-healing property. **Polymers**, v. 11, p. 1890, 2019.

NARDELI, J. V.; FUGIVARA, C. S.; TARYBA, M.; MONTEMOR, M. F.; RIBEIRO, S. J. L.; BENEDETTI, A. V. Novel healing coatings based on natural-derived polyurethane modified with tannins for corrosion protection of AA2024-T3. **Corrosion Science**, v. 162, p. 108213, 2020.

NARDELI, J. V.; FUGIVARA, C. S.; TARYBA, M.; PINTO, E. R. P. P.; MONTEMOR, M. F.; BENEDETTI, A. V. Tannin: a natural corrosion inhibitor for bare and coated aluminum alloys. **Progress in Organic Coatings**, v. 135, p. 368-381, 2019.

NARDELI, J. V.; SNIHIROVA, D. V.; FUGIVARA, C. S.; MONTEMOR, M. F.; PINTO, E. R. P. P.; MESSADDECQ, Y.; BENEDETTI, A. V. Localised corrosion assessment of crambe-oil-based polyurethane coatings applied on the ASTM 1200 aluminum alloy. **Corrosion Science**, v. 111, p. 422-435, 2016.

Pulikkalparambil, H.; Siengchin, S.; Parameswaranpillai, J. Corrosion protective self-healing epoxy resin coatings based on inhibitor and polymeric healing agents encapsulated in organic and inorganic micro and nanocontainers. **Nano-Structures & Nano-Objects**, v. 16, p. 381-395, 2018.

Yasakau, K. A.; Zheludkevich, M. L.; Karavai, O. V.; Ferreira, M. G. S. Influence of inhibitor addition on the corrosion protection performance of sol-gel coatings on AA2024. **Progress in Organic Coatings**, v. 63, n. 3, p. 352-361, 2008.

FACTORIAL EXPERIMENTAL DESIGN APPLIED FOR OPTIMIZATION OF TARTRAZINE REMOVAL BY PHOTO-FENTON PROCESS USING $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$ CATALYST

Data de aceite: 04/05/2020

Data de submissão: 05/03/2020

Departamento de Engenharia Química

Santa Maria – RS, Brasil

<http://lattes.cnpq.br/6550340290019699>

Julia da Silveira Salla

Universidade Federal de Santa Maria, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química
Santa Maria – RS, Brasil
<http://lattes.cnpq.br/0161157740868923>

Vitória Segabinazzi Foletto

Universidade Federal de Santa Maria, Programa de Pós-graduação em Ciências Farmacêuticas
Santa Maria – RS, Brasil
<http://lattes.cnpq.br/4836127954962057>

Jivago Schumacher de Oliveira

Universidade Federal de Santa Maria, Programa de Pós-Graduação em Química
Santa Maria – RS, Brasil
<http://lattes.cnpq.br/2660307350708175>

Gabriela Carvalho Collazzo

Universidade Federal de Santa Maria, Departamento de Engenharia Química
Santa Maria – RS, Brasil
<http://lattes.cnpq.br/0650318761058659>

Evandro Stoffels Mallmann

Universidade Federal de Santa Maria, Departamento de Engenharia Química
Santa Maria – RS, Brasil
<http://lattes.cnpq.br/3624152453898910>

Edson Luiz Foletto

Universidade Federal de Santa Maria,

ABSTRACT: This work aimed to investigate the removal efficiency of tartrazine dye from aqueous solution using $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$ as a heterogeneous catalyst in the photo-Fenton process. In order to evaluate the effects of independent variables on the dye decolorization and determining the optimum conditions, a 2^3 CCRD (Central Composite Rotatable Design) followed by RSM (Response Surface Methodology) approach was employed. Experiments were carried out as a function of pH (from 2 to 4), catalyst concentration (from 0.05 to 0.35 g L⁻¹) and H₂O₂ concentration (from 3 to 13 mmol L⁻¹). The results revealed a good agreement between the model predicted and the experimental values. Under the optimized conditions, tartrazine decolorization efficiency was 99.59%. Therefore, the photo-Fenton process using $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$ as a catalyst was proved to be feasible for the decolorization of tartrazine dye.

KEYWORDS: Experimental design, tartrazine, decolorization, photo-Fenton, $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$.

1 | INTRODUCTION

The treatment of water pollutants has become an important step in industrial production, agriculture and municipal water worldwide (Pouran et al., 2015). Advanced oxidation processes (AOPs) have been considered as a promising technology for water purification, since the generated $\cdot\text{OH}$ radicals have an oxidation capacity to degrade most organic contaminants rapidly and in a non-selective way (Mirzaei et al., 2017). Among them, the photo-Fenton process is one of the best known, and it can be homogeneous or heterogeneous (Zhang et al., 2019). However, the homogeneous photo-Fenton reaction was limited by a large amount of iron sludge, which can cause secondary pollution, and a strict control of pH around 2-3 for a good catalytic performance (Huang et al., 2016). Therefore, the heterogeneous photo-Fenton process was chosen to overcome this drawback (Xiao et al., 2018).

A promising class of iron-based catalysts that has been investigated for the photo-Fenton process are the chalcogenides materials, due to their interesting physical and chemical properties and their potential applications in energy-storage technologies (Li et al., 2013; Tabata et al., 2010). Following this trend, $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$ is a semiconductor with high photocatalytic efficacy due to its high optical absorption coefficient ($>10^4 \text{ cm}^{-1}$) and suitable band gap ($\sim 1.5 \text{ eV}$) (Dong et al., 2017). In previous studies, $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$ has been demonstrated to be an efficient catalyst for wastewater treatment (Salla et al., 2018). However, it is still a new material with an unexplored capability in the field of AOPs expertise.

Several parameters can influence the photo-Fenton process efficiency, in particular, the solution pH, the catalyst concentration and the H_2O_2 concentration are examples of fundamental factors. Thus, a factorial design can optimize all the effecting parameters together and at once and can be employed to achieve the best overall optimization of a process (Elhalil et al., 2016).

Therefore, in the present work, $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$ was prepared by a solvothermal method and was applied as a photo-Fenton catalyst for tartrazine removal under visible light irradiation. The optimization of the tartrazine decolorization by the photo-Fenton process using a 2^3 factorial experimental design was performed according to central composite rotational design (CCRD) coupled with response surface methodology (RSM) approach. The effects of the factors in the process and the compatibility of the chosen model with the response have been studied.

2 | MATERIALS AND METHODS

2.1 Synthesis and characterization of $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$

$\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$ particles were synthesized by a solvothermal route. Therefore, 1 mmol of trimethylamine, 0.1 mmol of $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 0.05 mmol of $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 0.05 mmol of $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ and 0.25 mmol of thiourea were dissolved in 20 mL of ethanol under magnetic stirring and then sonicated for 30 min at 30 Hz. The final mixture was charged into a PTFE-lined stainless autoclave and *treated* at 180 °C for 24 h. The autoclave was left to naturally cool off. The precipitate were filtered, washed with ethanol and dried under vacuum at room temperature. The characterization results of $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$ particles were published by Salla et al. (2018).

2.2 Catalytic assays

The photo-Fenton assays were performed in a 250 mL batch glass under continuous stirring and equipped with an economic lamp of visible light. In a typical experiment, 100 mL of tartrazine aqueous solution (100 mg L^{-1}) and different concentrations of $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$ (according to Table 1) were placed into the reactor at 25 °C. The pH of the aqueous suspension was adjusted to different values (according to Table 1) using H_2SO_4 (0.1 mol L^{-1}). The aqueous suspension was continuously stirred for 30 min in the dark to reach the adsorption equilibrium. The visible light was switched on and different concentrations of H_2O_2 (according to Table 1) were added to the reactor. Then, aliquots were collected followed by filtration and submitted to analysis in a spectrophotometer (Kasuki IL-226-NM-BI) to determine the concentration of tartrazine.

2.3 Experimental design

A 23 CCRD (with eight factorials, six axial and three central points) followed by RSM approach was used to investigate the effects of pH (X_1), catalyst concentration (X_2) and H_2O_2 concentration (X_3) on tartrazine decolorization efficiency (E). The alpha for rotatability ($\pm\alpha$) was ± 1.68 and was defined by $\alpha = (2n)^{1/4}$, where n is the number of independent variables ($n = 3$) [18]. The variables and their respective levels were based on preliminary experiments (Salla et al., 2018). The real and coded values of the variables are presented in Table 1. The statistical significance of the non-linear regression was determined by Student's test and analysis of variance (ANOVA), the model equation was evaluated by Fischer's test and the proportion of variance explained by the model was given by the coefficient of determination (R^2). The results were analyzed using Statistica 9.1 software (StatSoft Inc., USA).

3 | RESULTS AND DISCUSSION

3.1 CCRD and RSM

To optimize the tartrazine decolorization efficiency, the reaction kinetics were investigated using a CCRD coupled with RSM. The considered parameters were pH, catalyst concentration and H_2O_2 concentration, and the results obtained after 40 min of reaction are shown in Table 1.

Run	pH (X_1)	$[\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4]$ (X_2 , g L ⁻¹)	$[\text{H}_2\text{O}_2]$ (X_3 , mmol L ⁻¹)	E (%)
1	-1 (2.4)	-1 (0.10)	-1 (5)	65.29
2	+1 (3.6)	-1 (0.10)	-1 (5)	73.48
3	-1 (2.4)	+1 (0.30)	-1 (5)	92.00
4	+1 (3.6)	+1 (0.30)	-1 (5)	90.75
5	-1 (2.4)	-1 (0.10)	+1 (11)	87.71
6	+1 (3.6)	-1 (0.10)	+1 (11)	92.52
7	-1 (2.4)	+1 (0.30)	+1 (11)	96.76
8	+1 (3.6)	+1 (0.30)	+1 (11)	99.33
9	-1.68 (2.0)	0 (0.20)	0 (8)	94.42
10	+1.68 (4.0)	0 (0.20)	0 (8)	90.18
11	0 (3.0)	-1.68 (0.05)	0 (8)	72.97
12	0 (3.0)	+1.68 (0.35)	0 (8)	98.21
13	0 (3.0)	0 (0.20)	-1.68 (3)	87.58
14	0 (3.0)	0 (0.20)	+1.68 (13)	95.44
15	0 (3.0)	0 (0.20)	0 (8)	94.91
16	0 (3.0)	0 (0.20)	0 (8)	94.58
17	0 (3.0)	0 (0.20)	0 (8)	95.94

Table 1 – Tartrazine decolorization efficiency (E) as a function of pH, catalyst concentration and H_2O_2 concentration.

As seen in Figure 1, Pareto chart was used in order to verify the significance and the effect of the independent variables on tartrazine decolorization efficiency.

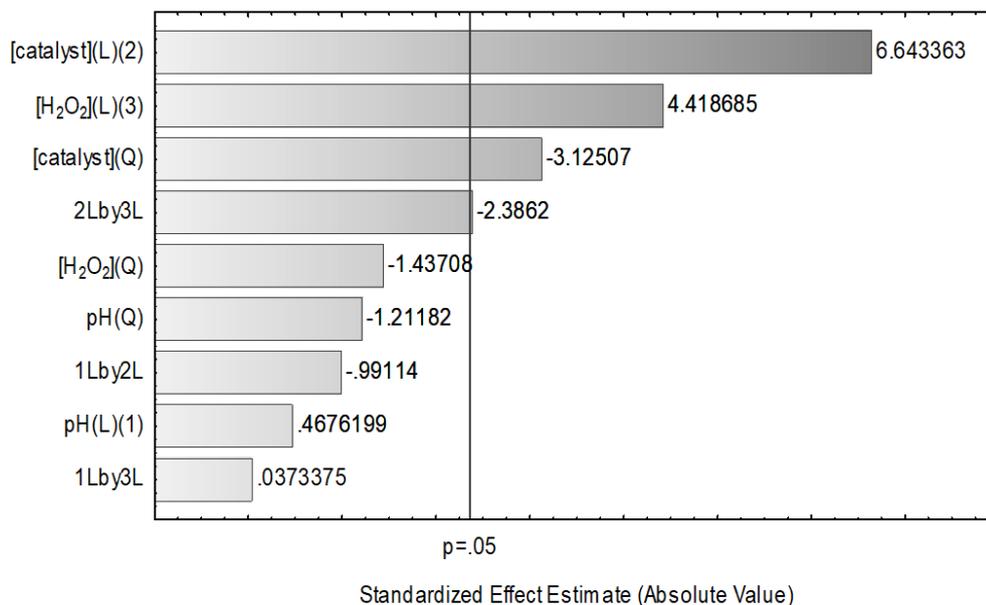


Figure 1 – Pareto chart for tartrazine decolorization efficiency.

The results from Figure 1 indicated that the linear effects of catalyst and H₂O₂ concentrations had a significant effect on tartrazine decolorization. The interaction between these variables and the quadratic effect of the catalyst concentration were also significant. Based on the signs of the standardized effects, it can be noticed that a higher tartrazine decolorization efficiency was favored by the increase of catalyst and H₂O₂ concentrations. On the other hand, the pH value, within the range studied in this work, showed no influence on the process. All effects that were not significant were removed from the analysis.

Once the variables were significant, a mathematical model was proposed, based on the statistical analysis of the experimental data, to represent the relationship between tartrazine decolorization efficiency (E) and the process significant variables (catalyst concentration (X_2), H₂O₂ concentration (X_3) and its interactions). The model is presented in Equation 1.

$$E = 92,05 + 7,49X_2 + 4,98X_3 - 3,13X_2^2 - 3,51X_2X_3$$

Equation 1

In order to verify the significance, prediction and reliability of the proposed model, the analysis of variance (ANOVA) was performed and is presented in Table 2.

Factor	Sum of squares	Degrees of freedom	Mean of squares	F_{calc}	p -value
Regression	1331.449	4	332.862	21.02	< 0.05
Residue	190.062	12	15.838		
Total	1521.511	16			

Table 2 – Analysis of variance (ANOVA).

$$\text{Variance explained (R}^2\text{)} = 0.8751; F_{std}(4; 12; 0.05) = 3.26$$

The legitimacy and quality of the model were evaluated by the regression coefficient (R^2). Ideally, the complete agreement between the experimental and predicted values is achieved when R^2 is equal to 1 (Asfaram et al., 2016). In this work, R^2 was 0.8751, indicating that 87.51% of the experimental responses could be explained by the model. This value can be considered suitable for this type of experimental process (Chen et al., 2016; Bagheri et al., 2017), confirming the high validity of the proposed model (Fahimirad et al., 2017).

Furthermore, when the p -value is lower than 0.05, it means that the parameters presented statistically significant influence on the response (Gilpavas et al., 2015). It was verified that the calculated F-value ($F_{calc} = 21.02$) was more than six times higher than the standard F-value ($F_{std} = 3.26$), considering 4 and 16 degrees of freedom for the regression and residues, respectively. Thus, demonstrating that the model is predictive.

The model reliability was evaluated by the plot of observed vs. predicted values, as presented in Figure 2. The results showed a good concordance between the experimental and the predicted values of the model. Based on this, it was verified that the model was able to predict the experimental data for tartrazine decolorization efficiency by the photo-Fenton process catalyzed by $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$.

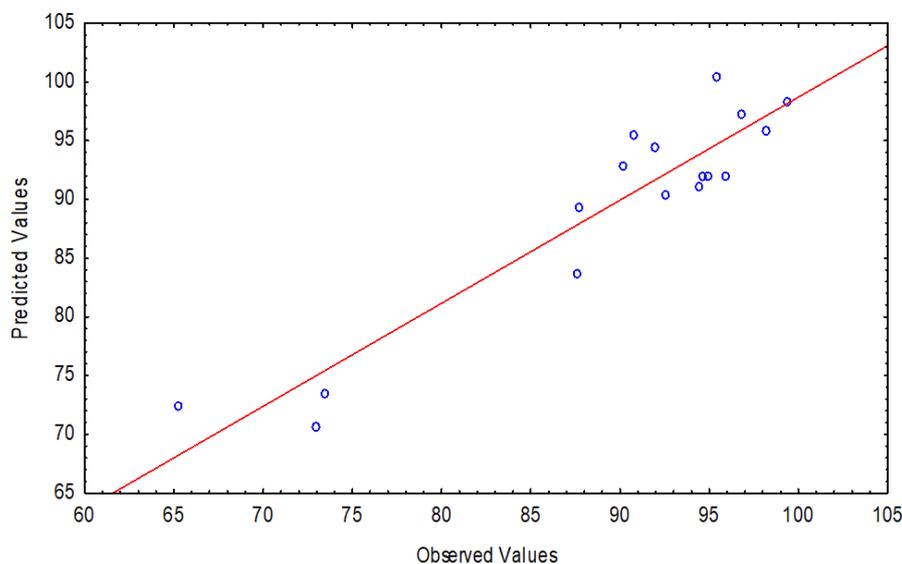


Figure 2 – Observed vs. Predicted values for tartrazine decolorization efficiency.

Since the model was predictive and reliable, the response surface could be generated to explore the optimal decolorization conditions. The response surface, which represent the tartrazine decolorization efficiency as a function of the catalyst and H_2O_2 concentrations, is shown in Figure 3.

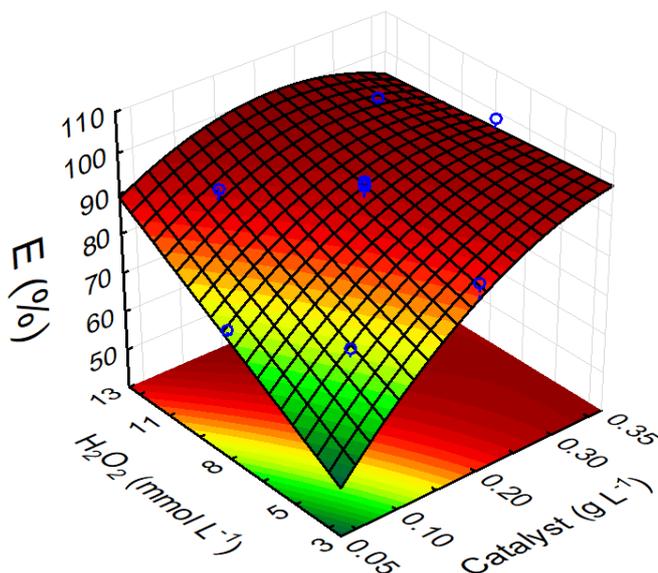


Figure 3 – Response surface of tartrazine decolorization efficiency (E) as a function of catalyst and H_2O_2 concentration.

The result presented in Figure 3 suggested that the catalyst concentration and the H_2O_2 dosage played an important role in the removal of tartrazine by the photo-Fenton process. The removal efficiency is influenced by the amount of iron-based catalyst that can provide more exposed active Fe sites on the surface to generate more $\cdot\text{OH}$ radicals from the catalytic decomposition of H_2O_2 (Trovó and Nogueira, 2011; Trovó et al., 2013). Also, the removal efficiency usually increases with increasing the initial H_2O_2 concentration, which results in more $\cdot\text{OH}$ radicals generated from the decomposition of H_2O_2 by iron species (Zhu et al., 2018). In this study, according to Figure 3, the best results were obtained with the catalyst concentration higher than 0.2 g L^{-1} and the H_2O_2 concentration higher than 11 mmol L^{-1} .

In contrast, heterogeneous catalysts were proposed to deal with an extend range of pH, since iron is stable on the catalyst surface, the reaction does not have to occur in acid pH to present good efficiency (He et al., 2017). Therefore, as the heterogeneous photo-Fenton process allows to work with pH close to neutrality, this variable was not significant in this work.

3.2 Process optimization and model validation

The optimization of the process variables was performed to maximize the decolorization efficiency of tartrazine by the photo-Fenton process catalyzed by $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$. Within the optimum range established from Figure 3 and, according to Table 1, it was observed that the maximum tartrazine decolorization was 99.33% at pH 3.6, with a catalyst concentration of 0.3 g L^{-1} and a H_2O_2 concentration of 11 mmol L^{-1} .

In order to confirm the validity of the model, an experiment was conducted under the optimal predicted conditions, but with values of the independent variables different from those already tested. The confirmatory experiments reached a decolorization efficiency of 99.59%, in accordance with the model, indicating its the suitability and accuracy. The results are presented in Table 3.

Factors	pH	Catalyst concentration (g L^{-1})	H_2O_2 concentration (mmol L^{-1})	Decolorization efficiency (%)
Model projections	3.6	0.3	11	99.33
Model validation	4.0	0.35	13	99.59

Table 3 – Model validation.

4 | CONCLUSIONS

A 2^3 CCRD followed by RSM approach was employed to explore the effect of pH, catalyst concentration and H_2O_2 concentration on the tartrazine dye decolorization by the photo-Fenton process catalyzed by $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$. Catalyst concentration and H_2O_2 dosage showed a positive effect on tartrazine decolorization. The analysis of variance (ANOVA) revealed a consistent and reliable model with a good adjustment between the observed and predicted responses. The optimum experimental conditions achieved were tested in pH 4.0, with a catalyst concentration of 0.35 g L^{-1} and a H_2O_2 concentration of 13 mmol L^{-1} , that resulted in a decolorization of 99.59% of tartrazine. Therefore, $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$ was proved to be a promising catalyst for the photo-Fenton process.

ACKNOWLEDGEMENTS

This study was financed in part by the Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Finance Code 001, and by the Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – Brasil (CNPq).

REFERENCES

- ASFARAM, A.; GHAEDI, M.; YOUSEFI, F.; DASTKHOON, M. **Experimental design and modeling of ultrasound assisted simultaneous adsorption of cationic dyes onto ZnS:Mn-NPs-AC from binary mixture.** *Ultrasonics Sonochemistry*, v. 33, p. 77-89, 2016.
- BAGHERI, A. R.; GHAEDI, M.; ASFARAM, A.; BAZRAFSHAN, A. A.; JANNESAR, R. **Comparative study on ultrasonic assisted adsorption of dyes from single system onto Fe₃O₄ magnetite nanoparticles loaded on activated carbon: experimental design methodology.** *Ultrasonics Sonochemistry*, v. 34, p. 294-304, 2017.
- CHEN, K.; WANG, G.; LI, W.; WAN, D.; HU, Q.; LU, L. **Application of response surface methodology for optimization of Orange II removal by heterogeneous Fenton-like process using Fe₃O₄ nanoparticles.** *Chinese Chemical Letters*, v. 25, p. 1455-1460, 2014.
- DONG, C.; MENG, W.; QI, J.; WANG, M. **Cu₂FeSnS₄ nanocrystals as effective electron acceptors for hybrid solar cells.** *Materials Letters*, v. 189, p. 104-106, 2017.
- ELHALIL, A.; TOUSANDI, H.; ELMOUBARKI, R.; MAHJoubi, F. Z.; FARNANE, M.; SADIQ, M.; ABDENNOURI, M.; QOURZAL, S.; BARKA, N. **Factorial experimental design for the optimization of catalytic degradation of malachite green dye in aqueous solution by Fenton process.** *Water Resources and Industry*, v. 15, p. 41-48, 2016.
- FAHIMIRAD, B.; ASGHARI, A.; RAJABI, M. **Photo-degradation of basic green 1 and basic red 46 dyes in their binary solution by La₂O₃-Al₂O₃ nanocomposite using first-order derivative spectra and experimental design methodology.** *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, v. 179, p. 58-65, 2017.
- GILPAVAS, E.; GÓMEZ, C. M.; RYNKOWSKI, J. M.; DOBROSZ-GÓMEZ, I.; GÓMEZ-GARCÍA, M. A. **Decolorization and mineralization of yellow 5 (E102) by UV/Fe₂+H₂O₂ process: Optimization of the operational conditions by response surface methodology.** *Comptes Rendus Chimie*, v. 18, p. 1152-1160, 2015.
- HE, D.; CHEN Y.; SITU, Y.; ZHONG, L.; HUANG, H. **Synthesis of ternary g-C₃N₄/Ag/γ-FeOOH photocatalyst: an integrated heterogeneous Fenton-like system for effectively degradation of azo dye methyl orange under visible light.** *Applied Surface Science*, v. 425, p. 862-872, 2017.
- HUANG, X.; HOU, J.; ZHANG, L. **Hematite facet confined ferrous ions as high efficient Fenton catalysts to degrade organic contaminants by lowering H₂O₂ decomposition energetic span.** *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 181, p. 127-137, 2016.
- LI, J.; TAN, Q.; LI, J. F. **Synthesis and property evaluation of CuFeS_{2-x} as earth-abundant and environmentally-friendly thermoelectric materials.** *Journal of Alloys and Compounds*, v. 551, p. 143-149, 2013.
- MIRZAEI, A.; CHEIN, F.; HAGHIGHAT, L. **Removal of pharmaceuticals from water by homo/heterogeneous Fenton-type processes - A review.** *Chemosphere*, v. 174, p. 665-688, 2017.
- POURAN, S. R.; AZIZ, A. R. A.; DAUD, W. M. A. W. **Review on the main advances in photo-Fenton oxidation system for recalcitrant wastewaters.** *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, v. 21, p. 53-69, 2015.
- SALLA, J. S.; SILVESTRI, S.; FLORES, E. M. M.; FOLETTI, E. L. **A Novel application of Cu₂FeSnS₄ particles prepared by solvothermal route as solar photo-Fenton catalyst.** *Materials Letters*, v. 228, p. 160-163, 2018.
- TABATA, M.; MAEDA, K.; ISHIHARA, T.; MINEGISHI, T.; TAKATA, T.; DOMEN, K. **Photocatalytic hydrogen evolution from water using copper gallium sulfide under visible-light irradiation.**

TROVÓ, A. G.; SILVA, T. F. S.; GOMES JÚNIOR, O.; MACHADO, A. E. H.; NETO, W. B.; MULLER JÚNIOR, P. S.; DANIEL, D. **Degradation of caffeine by photo-Fenton process: optimization of treatment conditions using experimental design.** Chemosphere, v. 90, p. 170-175, 2013.

TROVÓ, A. L.; NOGUEIRA, R. F. P. **Diclofenac abatement using modified solar photo-fenton process with ammonium iron(III) citrate.** Journal of the Brazilian Chemical Society, v. 22, p. 1033-1039, 2011.

XIAO, C.; LI, J.; ZHANG, G. **Synthesis of stable burger-like α -Fe₂O₃ catalysts: formation mechanism and excellent photo-Fenton catalytic performance.** Journal of Cleaner Production, v. 180, p. 550-559, 2018.

ZHANG, J.; WU, S.; BI, W.; ZHAO, X.; LIU, G. **Z-scheme Fe₂O₃-doped Cu₂O as an efficient photo-Fenton-like catalyst for degradation of phenol.** Materials Letters, v. 234, p. 13-16, 2019.

ZHU, Y.; ZHU, R.; XI, Y.; XU, T.; YAN, L.; ZHU, J.; ZHU, G.; HE, H. **Heterogeneous photo-Fenton degradation of bisphenol A over Ag/AgCl/ferrihydrite catalysts under visible light.** Chemical Engineering Journal, v. 346, p. 567-577, 2018.

TRANSFORMACIÓN DE ÁCIDO FERÚLICO CON HONGOS AISLADOS DE BAGAZO DE CAÑA

Data de aceite: 04/05/2020

Data de submissão: 05/02/2020

Miguel Ávila Jiménez

Universidad Autónoma Metropolitana
Azcapotzalco, Departamento de Ciencias Básicas
Ciudad de México-México
ORCID

Myriam Gisela Gutiérrez Rueda

Universidad Autónoma Metropolitana
Azcapotzalco, Departamento de Ciencias Básicas
Ciudad de México-México
ORCID

Julia Aguilar Pliego

Universidad Autónoma Metropolitana
Azcapotzalco, Departamento de Ciencias Básicas
Ciudad de México-México
ORCID: 0000-0002-9891-1122

María del Rocío Cruz Colín

Universidad Autónoma Metropolitana
Azcapotzalco, Departamento de Ciencias Básicas
Ciudad de México-México
ORCID: 0001-9358-6861

María Teresa Castañeda Briones

Universidad Autónoma Metropolitana
Azcapotzalco, Departamento de Ciencias Básicas
Ciudad de México-México
ORCID

RESUMEN: En el presente trabajo se determinó la capacidad de tres hongos de transformar ácido ferúlico (AF) en solución acuosa a un producto de valor agregado. Los hongos fueron aislados de bagazo de caña y pertenecen a los géneros *Alternaria*, *Cladosporium* y *Fusarium*. Las pruebas se realizaron con cultivos previamente desarrollados en medio salino durante dos semanas. Después de las dos semanas de incubación, se agregó una solución de AF estéril y se dio seguimiento por espectrofotometría uv-visible, leyendo los espectros de absorción de los medios en un intervalo de 200 a 400 nm durante dos semanas más. Se trabajaron dos concentraciones de AF: 300 y 1000 ppm. El hongo *Alternaria* sp. mostró capacidad de utilizar el AF como fuente de carbono sin generar ningún producto de interés. *Cladosporium* sp. fue el único hongo que llevó a cabo la transformación del AF a un producto, el cual es necesario purificar para llevar a cabo su identificación. Mientras que, *Fusarium* sp. no fue capaz de utilizar al AF.

PALABRAS CLAVE: ácido ferúlico, biotransformación, hongos ligninolíticos.

TRANSFORMATION OF FERULIC ACID WITH ISOLATED FUNGI FROM CANE BAGASSE

ABSTRACT: The ability of transform ferulic acid (FA) by three fungi strains was evaluated. The fungi strains were isolated from bagasse of sugar cane and they are *Alternaria*, *Cladosporium* and *Fusarium*. The tests were carried out previously with cultures developed in saline medium during two weeks. Then, a sterile FA solution was added to cultures. Two concentrations of FA were used: 300 and 1000 ppm. *Alternaria* strain showed ability to use FA as source of carbon without producing any interesting product. *Cladosporium* strain was the one carrying out transformation of FA to a not yet identified product. The purification of the latter is necessary for its identification. *Fusarium* was not able to use FA.

KEYWORDS: ferulic acid, biotransformation, ligninolytic fungi.

1 | INTRODUCCIÓN

Existe una variedad de métodos biotecnológicos para producir vainillina natural a partir del ácido ferúlico, utilizando diferentes especies de hongos (MOTEDAYEN, et al., 2013). El ácido ferúlico (AF) (4-hidroxi-3-metoxicinámico) o bien (3-(4-hidroxi-3-metoxifenil)-2-propenoico) es un compuesto fenólico que se encuentra abundantemente en el grano de maíz, la pulpa de remolacha azucarera y el salvado de trigo, cuyo contenido por kilo es: 50, 9 y 5 g, respectivamente (OU y KWOK, 2004).

Los compuestos fenólicos tienen influencia en propiedades sensoriales, como sabor, aroma y color de los alimentos. En los aromas se debe principalmente por compuestos volátiles, los cuales se obtienen por hidrólisis de alcoholes superiores o por el metabolismo de diferentes microorganismos; por ejemplo: hongos, bacterias y levaduras, los cuales tienen la capacidad de degradar el ácido ferúlico (RODRÍGUEZ, et al., 2009).

La biotransformación se define como la conversión química de una determinada sustancia a un producto deseado a través de células vivas que contienen las enzimas necesarias para realizar dicha transformación (LERESCHE y MEYER, 2006). Preferentemente se lleva a cabo a bajas concentraciones, debido a la formación de complejos con proteínas que ocasionan que la actividad enzimática disminuya (SACHAN, et al., 2006).

Algunos de los métodos biotecnológicos para la biotransformación del ácido ferúlico son: La descarboxilación no oxidativa, la cual provoca que el ácido ferúlico se transforme a 4-vinil guayacol, la desacetilación dependiente /independiente de CoA, es una reacción común en hongos y bacterias, ya que se trata de la

eliminación de una molécula de acetato de la cadena insaturada del ácido ferúlico. Y la desmetilación del ácido ferúlico para producir ácido caféico a través de varios microorganismos, entre los cuales se encuentran diferentes especies de hongos (BAQUEIRO, 2010).

El hongo de podredumbre blanca *Pycnoporus cinnabarinus* 1-937 fue utilizado para llevar a cabo la biotransformación del AF a vainillina. Después de 6 días de crecimiento la concentración de vainillina en el medio de cultivo alcanzó un máximo de 64 mg L⁻¹, que corresponde a un rendimiento molar de 27.5% (FALCONNIER, et al., 1994).

Se produjo vainillina a partir de ácido ferúlico utilizando cepas recombinantes de *Escherichia coli*. El potencial de producción de vainillina a través de la bacteria se comparó con el fin de seleccionar y clonar genes a partir de *Amycolatopsis* sp. HR104 y *Delftia acidovorans*. La mayor producción de vainillina fue de 580 mg L⁻¹ (SANG-HWAL, et al., 2005).

La conversión del ácido ferúlico a 4-vinil guayacol (2-metoxi-4-vinilfenol) se llevó a cabo por medio de la cepa de levadura *Debaryomyces hansenii*. Esta bioconversión es un proceso de alto valor agregado, ya que 4-vinil guayacol es casi 40 veces más costoso que el ácido ferúlico. *Debaryomyces* produjo 1.470 mg L⁻¹ de 4-vinil guayacol a las 10 horas de incubación, correspondiendo a un rendimiento molar de 95%, mientras que la producción de vainillina alcanzó un máximo de 169 mg L⁻¹ a las 5 horas de incubación. La producción de vainillina de 4-vinil guayacol a través de esta ruta biotecnológica no es muy económica, ya que los niveles de vainillina fueron de 169 mg L⁻¹ (MATHEW, et al., 2007).

La bioconversión de ácido ferúlico a vainillina se llevó a cabo por la acción combinada de *Aspergillus niger* K8 y *Phanerochaete chrysosporium* ATCC 24725. Primero, la conversión de ácido ferúlico a ácido vainillínico fue realizada por el hongo *Aspergillus niger* K8. La posterior conversión de ácido vainillínico a vainillina se llevó a cabo con *Phanerochaete chrysosporium* ATCC 24725. La producción de vainillina por este método (44.8 mg L⁻¹) fue significativa desde el aspecto económico, ya que el ácido ferúlico como sustrato es una fuente económica disponible y se requiere de poco tiempo para la bioconversión (MOTEDAYEN, et al., 2013).

Phanerochaete chrysosporium y *Pycnoporus cinnabarinus* son reconocidos como hongos ligninolíticos, debido a esto, el propósito de este trabajo fue evaluar si tres cepas de hongos ligninolíticos tienen la capacidad para transformar el ácido ferúlico a un compuesto de valor agregado. Las cepas fueron aisladas previamente de bagazo de caña y han mostrado capacidad para degradar el colorante Verde de Malaquita en solución (ÁVILA, et al., 2017).

2 | EXPERIMENTAL

Las tres cepas de hongos corresponden a los géneros: *Alternaria* sp, *Cladosporium* sp. y *Fusarium* sp. A partir de cultivos de las cepas en agar extracto de malta desarrollados a temperatura ambiente durante 4 semanas se prepararon suspensiones de esporas utilizando un medio salino estéril, cuyo contenido por litro fue: 2.0 g de fosfato de potasio monobásico (KH_2PO_4), 0.5 g de sulfato de magnesio heptahidratado ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), 0.1 g de cloruro de calcio (CaCl_2), 0.5 g de nitrato de amonio (NH_4NO_3) y 5.0 g de glucosa ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$). Las suspensiones de esporas fueron utilizadas como inóculo en las pruebas de transformación del ácido ferúlico (AF).

Se prepararon biorreactores de vidrio con 90 mL de medio salino, se esterilizaron en autoclave y se agregaron 10 mL de inóculo. Los cultivos se dejaron crecer durante 15 días a temperatura ambiente en condiciones estáticas. Después del periodo de crecimiento se agregaron 30 mL de una solución de AF estéril a los biorreactores para obtener la concentración inicial de 0.3 y 1.0 g de AF L^{-1} (Tabla 1). Los cultivos se mantuvieron durante 15 días más a temperatura ambiente en condiciones estáticas. Cada experimento se hizo por triplicado. Además, se prepararon testigos sin inóculo y testigos sin AF.

Hongo	[AF]/ g·L ⁻¹
<i>Alternaria</i> sp.	0.3
	1.0
	0.0
<i>Cladosporium</i> sp.	0.3
	1.0
	0.0
<i>Fusarium</i> sp.	0.3
	1.0
	0.0
Sin hongo	0.3
	1.0

Tabla 1. Hongo y concentración de AF en cada biorreactor.

La biotransformación de AF se siguió espectrofotométricamente (Shimadzu UV 1800) en el intervalo de 200 a 400 nm. Para esto, se tomaron muestras y se hicieron diluciones con una solución ácida (2 mL de HCl concentrado en 150 mL de agua destilada) para leer el espectro de absorción en el intervalo indicado. Los espectros de absorción de los testigos sin hongo solo se determinaron al inicio y final de la prueba.

Después del tratamiento realizado, se tomaron los biorreactores con las cepas

y se separó la biomasa por filtración en papel. A partir del filtrado se obtuvieron extractos con hexano, con los cuales se realizó cromatografía en capa fina utilizando como eluyente una mezcla ácida de acetato de etilo-hexano en una relación 30-70. Los extractos se compararon con AF, vainillina (V) y guayacol (G).

3 | RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Figura 1 se presentan los espectros de absorción del medio de cultivo a la concentración inicial de 0.3 g AF/L en los diferentes días del proceso de biotransformación con el hongo *Alternaria* sp. Durante todo el experimento se observó el mismo patrón del espectro de absorción con la única diferencia que la absorbancia disminuyó con el tiempo. Lo cual indica que la cantidad de AF fue disminuyendo a través del tiempo sin que se observara la generación de ningún otro producto. El comportamiento descrito anteriormente también se observó en la concentración inicial de 1.0 g AF/L trabajada con el mismo hongo.

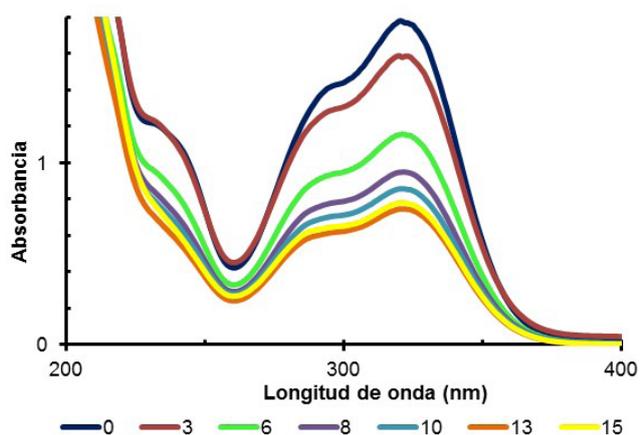


Figura 1. Espectros de absorción con el hongo *Alternaria* a través del tiempo.

Los espectros de absorción del proceso de biotransformación del AF a la concentración inicial de 0.3 g/L con el hongo *Cladosporium* se muestran en la Figura 2. A partir del día 3 de experimentación, se produjo un cambio muy evidente en la forma de los espectros, el pico característico del AF a 321 nm disminuyó notablemente, en su lugar se empezó a formar un pico a 278 nm, el cual fue creciendo hasta el final de la experimentación. A diferencia del hongo *Alternaria* sp., *Cladosporium* sp. mostró capacidad para llevar a cabo la transformación del AF. El comportamiento descrito se observó a las dos concentraciones trabajadas con este hongo.

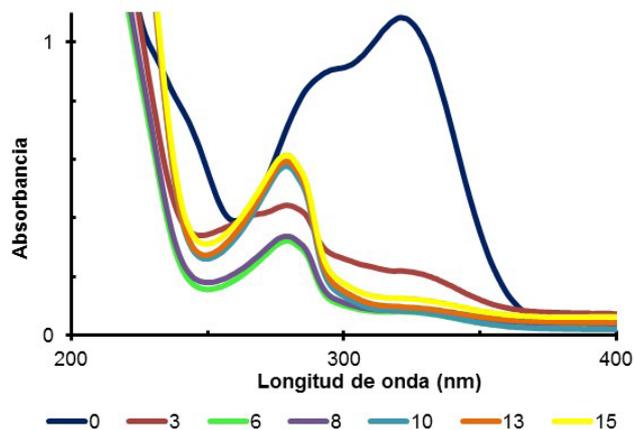


Figura 2. Espectros de absorción con el hongo *Cladosporium*.

Con el hongo *Fusarium* no se presentaron cambios importantes, ni en la forma, ni en la absorbancia de los espectros de absorción durante la mayor parte del tiempo de incubación en ambas concentraciones de AF. Sólo se observó una ligera disminución de la absorbancia al final de la experimentación, tal como se muestra en la Figura 3. En consecuencia, se puede decir que éste hongo no fue capaz de realizar ninguna transformación ni de usar el AF, al menos durante este periodo.

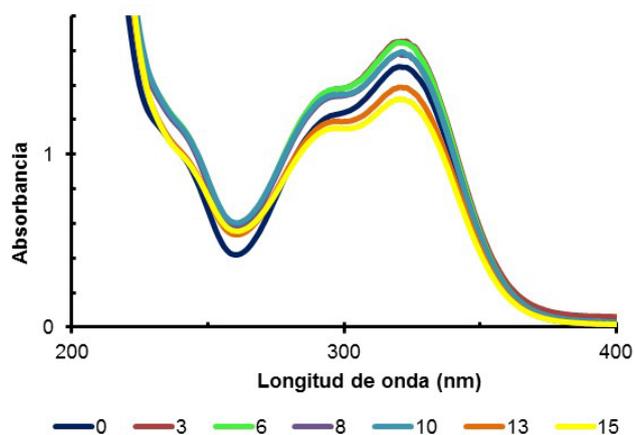


Figura 3. Espectros de absorción con el hongo *Fusarium*.

En la figura 4 se presenta la variación de la concentración de AF en el tiempo de cada hongo a partir de una concentración inicial de 0.3 g/L. Con el hongo *Fusarium* sp. la concentración de AF en el medio no cambió de forma importante durante el tiempo, comparado con los otros dos hongos, por lo que podemos decir que éste hongo no consumió el AF con la misma facilidad. Por el contrario, *Alternaria* sp. y *Cladosporium* sp. siguieron una tendencia similar entre ellos al consumir el AF con mayor rapidez, siendo *Cladosporium* sp. el que lo consumió más rápido. Ambos hongos consumieron más de la mitad del AF a los seis días de tratamiento.

Cuando la concentración inicial de AF fue de 1.0 g/L (Figura 5), se observó que *Alternaria* sp. y *Cladosporium* sp. también presentaron un comportamiento muy

parecido entre ellos al consumir el AF. A diferencia del experimento realizado con una concentración menor, el hongo *Cladosporium* sp. consumió el 40% del AF a los tres días, después de este tiempo la concentración de AF permaneció prácticamente constante. Por su parte el hongo *Alternaria* sp. consumió el AF de manera continua durante el transcurso del experimento. El hongo *Fusarium* sp. presentó el mismo comportamiento observado a la concentración menor de AF, por lo cual se le puede considerar poco capaz de utilizar el AF. Por otra parte, se observa que hay mayor consumo de AF a la menor concentración utilizada.

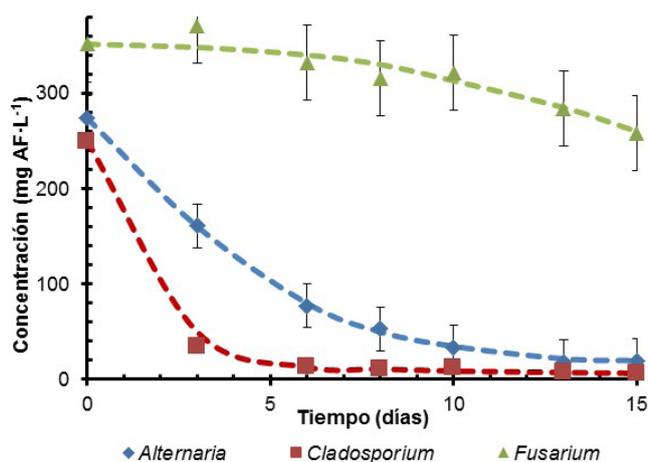


Figura 4. Consumo del AF por los tres hongos (300 mg/L).

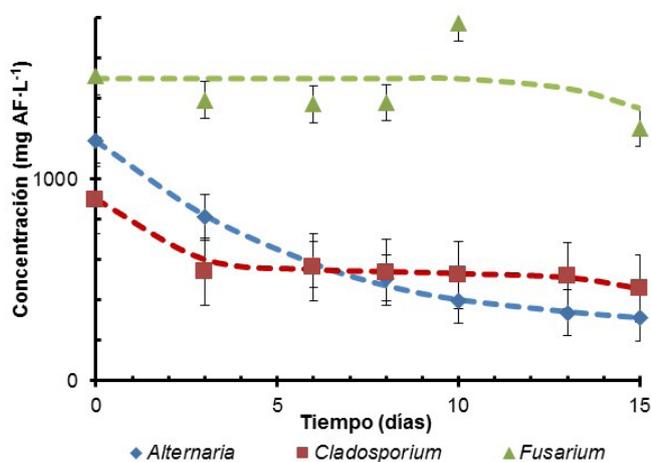


Figura 5. Consumo del AF por los tres hongos (1000 mg/L).

4 | CONCLUSIONES

Los espectros de absorción de los medios de cultivo permitieron darle seguimiento al consumo de AF por los hongos.

Con base a los resultados observados el hongo *Alternaria* sp. mostró capacidad para utilizar el AF como fuente de carbono sin generar ningún producto de interés. *Cladosporium* sp. fue el único hongo que llevó a cabo la transformación del AF a un

producto aún no identificado. Mientras que, *Fusarium* sp. no fue capaz de utilizar al AF.

La cromatografía en capa fina mostró que sólo el hongo *Cladosporium* sp. transforma el AF a un producto diferente a la vainillina. En los extractos de los biorreactores con la concentración de 1.0 g AF/L se observa la presencia de AF. Es necesario continuar con la purificación del producto de la transformación del hongo *Cladosporium* sp. para llevar a cabo la identificación del compuesto obtenido.

AGRADECIMIENTOS

Se agradecen las sugerencias y el apoyo brindado por el Dr. Cirilo García Martínez de la Universidad Autónoma Metropolitana Azcapotzalco.

REFERENCIAS

ÁVILA JIMÉNEZ, M.; GONZÁLEZ ARIAS, E.; CASTAÑEDA BRIONES, M. T.; CRUZ COLÍN, M. R.; CHÁVEZ MARTÍNEZ, M.; ESPINOSA CASTAÑEDA, M. **Efecto del tiempo previo de crecimiento sobre la biodegradación fúngica del verde de malaquita.** Rev. Tendencias en Docencia e Investigación en Química, p. QV676-QV681, 2017.

BAQUEIRO PEÑA I. **Biotransformación de ácidos hidroxicinámicos por hongos del género *Aspergillus*** 2010. Tesis (Doctorado en Biotecnología) Universidad Autónoma Metropolitana Iztapalapa, Ciudad de México.

FALCONNIER, B.; LAPIERRE, C.; LESAGE-MEESSEN, L.; YONNET, G.; BRUNERIE, P.; COLONNA-CECCALDI, B.; CORRIEU, G.; ASTHER, M. **Vanillin as a product of ferulic acid biotransformation by the white-rot fungus *Pycnoporus cinnabarinus* 1-937: Identification of metabolic pathways.** J. Biotechnol. 37, p. 123-132, 1994.

LERESCHE, J. E.; MEYER, H. P. **Chemocatalysis and biocatalysis (biotransformation): some thoughts of a chemist and of a biotechnologist.** Org. Process Res. Dev. 10, p. 572-580, 2006.

MATHEW, S.; ABRAHAM, T. E.; SUDHEESH, S. **Rapid conversion of ferulic acid to 4-vinyl guaiacol and vanillin metabolites by *Debaryomyces hansenii*.** J. Molecular Catalysis B: Enzymatic 44, p. 48-52, 2007.

MOTEDAYEN, N.; MAZNAH ISMAIL, B. T.; NAZARPOUR, F. **Bioconversion of ferulic acid to vanillin by combined action of *Aspergillus niger* K8 and *Phanerochaete crysosporium* ATCC 24725.** Afr. J. Biotechnol. 12, p. 6618-6624, 2013.

OU, S.; KWOK, K. C. **Ferulic acid: pharmaceutical functions, preparation and applications in foods.** J. Sci. Food Agric. 84, p. 1261-1269, 2004.

RODRÍGUEZ, H.; CUIEL, J. A.; LANDETE, J. M.; DE LAS RIVAS, B.; LÓPEZ DE FELIPE, F.; GÓMEZ-CÓRDOVES, C.; MANCHEÑO, J. M.; MUÑOZ, R. **Food phenolics and lactic acid bacteria.** International J. Food Microbiol. 132, p. 79-90, 2009.

SACHAN, A.; GHOSH, S.; MITRA, A. **Biotransformation of *p*-coumaric acid by *Paecilomyces variotii*.** Lett. Appl. Microbiol. 42, p 35-41, 2006.

SANG-HWAL, Y.; CUI, L.; YOUNG-MI, L.; SOOK-HEE, L.; SUNG-HEE, K.; MYUNG-SUK, C.; WEON-TAEK, S.; JAE-KYUNG, Y.; JAE-YEON, K.; SEON-WON, K. **Production of vanillin from ferulic acid using recombinant strains of *Escherichia coli***. *Biotechnol. Bioprocess Eng.* 10, p. 378-384, 2005.

APLICAÇÃO DE MATERIAIS MCM-41 E SBA-15 COMO SINTETIZADOS E MODIFICADOS COM ÍONS NÍQUEL E PRATA NA DESSULFURIZAÇÃO ADSORTIVA DE DIESEL

Data de aceite: 04/05/2020

Natal – RN

Clenildo de Longe

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

Rafael Viana Sales

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

Anne Beatriz Figueira Câmara

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

Adriano Santos de Sousa

Universidade Federal da Bahia, Departamento de
Engenharia Química, Salvador - BA

Leila Maria Aguilera Campos

Universidade de Salvador, Departamento de
Engenharia Química
Salvador – BA

Maritza Montoya Urbina

Universidade Federal de Alagoas, Departamento
de Engenharia Química
Maceió – AL

Tatiana de Campos Bicudo

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

Luciene Santos de Carvalho

Universidade Federal do Rio Grande do Norte,
Instituto de Química

RESUMO: Neste trabalho foram estudados processos adsorptivos de compostos sulfurados decorrentes de cargas industriais de diesel provenientes da Refinaria Potiguar Clara Camarão (RPPC), com alto teor de enxofre, utilizando as sílicas mesoporosas MCM-41 e SBA-15, sendo esta primeira obtida por método hidrotérmico, a partir de sílica amorfa MP1, oriunda de fonte alternativa de baixo custo. Os adsorventes sintetizados foram avaliados quanto à capacidade de adsorção de compostos sulfurados, utilizando colunas de leito fixo, seguido de modificação com cátions metálicos. Diferentes composições químicas dos compostos metálicos foram testadas, para a obtenção de sítios ativos e avaliação da complexação π entre o enxofre dos compostos orgânicos e os cátions metálicos inseridos nos adsorventes. Os adsorventes foram caracterizados através das técnicas de espectroscopia de difração de raios X (DRX), isotermas de adsorção-dessorção de N_2 (BET/BJH) e espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS). O monitoramento do teor de enxofre ocorreu por técnica de espectrometria de fluorescência na região do ultravioleta.

Isotermas de equilíbrio foram obtidas para as avaliações das capacidades máximas de adsorção desses adsorventes. Foram obtidas capacidades máximas adsorptivas, em mg.g^{-1} , de 16,64 e 20,30, respectivamente, para os adsorventes testados: 2% AgNO_3 /MCM-41 e 2% AgNO_3 /SBA-15. Os dados experimentais foram ajustados aos modelos de equilíbrio de Langmuir e Freundlich. A remoção de enxofre presente no diesel foi significativa, o máximo de adsorção de 89,2%, em relação à concentração inicial deste contaminante.

PALAVRAS-CHAVE: Dessulfurização, MCM-41, SBA-15, adsorção, complexação π .

ABSTRACT: In this work were studied the fuels adsorption from the Potiguar Clara Camarão Refinery (RPPC) with high sulfur content, using mesoporous sieves MCM-41 and SBA-15, which the first one was obtained by hydrothermal method from an amorphous silica MP1, alternative silica from low cost source. The adsorbents were evaluated for the adsorption capacity of sulfur compounds using fixed bed columns, and afterwards, they were modified, with metallic impregnation and physical dispersion. Different chemical compositions of the metallic materials were tested to obtain active sites and evaluation of the π complexation, between the sulfur of the organic compounds and the metallic cations inserted in the adsorbents. The adsorbents were characterized by powder X-ray diffraction (XRD) spectroscopy, N_2 adsorption-desorption isotherms at 77 BET/BJH methods and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The monitoring of the sulfur content in diesel during the adsorption process occurred by ultraviolet fluorescence spectroscopy (FUV) technique. Equilibrium isotherms were obtained for evaluation of the maximum adsorption capacity of these adsorbents. Maximum adsorptive capacities of 16.64 and 20.30 mg.g^{-1} were obtained for the adsorbents: 2% AgNO_3 /MCM-41 and 2% AgNO_3 /SBA-15, respectively. The experimental data were adjusted to the Langmuir and Freundlich equilibrium models. The sulfur removal present in the diesel was significant, reaching the maximum adsorption of 89,2%.

KEYWORDS: Desulfurization, MCM-41, SBA-15, adsorption, π complexation.

1 | INTRODUÇÃO

A emissão de compostos sulfurados a partir da queima de combustíveis fósseis tem recebido grande atenção da comunidade científica, que tem concentrado esforços na resolução de problemas relativos à poluição ambiental e custos industriais. Tais compostos reagem na atmosfera por meio da radiação ultravioleta da luz solar produzindo diversos danos ao meio ambiente, como o smog fotoquímico, a chuva ácida, vários óxidos de compostos orgânicos, ozônio, problemas de corrosão nos motores e peças automotivas, e contaminação dos catalisadores nos processos de refino (Muzic et al., 2010; Sales, 2015).

Tecnologias diversas têm sido estudadas para minimizar custos de processos

industriais, a base de hidrodessulfurização, HDS, como tecnologia vigente, porém de elevado custo, buscando-se a redução do teor de enxofre em frações de petróleo. Dentre esses, o processo de adsorção tem se mostrado promissor frente ao processo vigente para a redução de enxofre e tem atraído a atenção de pesquisadores devido ao baixo consumo de energia, operação à temperatura e pressão ambiente, minimização na utilização de hidrogênio e viabilidade de regeneração do adsorvente (Carvalho et al., 2015; Díaz-García et al., 2017).

Neste trabalho, foram sintetizados materiais do tipo MCM-41 e SBA-15, os quais foram modificados, pós-situ, com cátions Ni^{2+} e Ag^+ , em concentrações de 2 e 8%, e aplicados na dessulfurização de combustível diesel de elevado teor de enxofre, por adsorção, via complexação π .

2 | METODOLOGIA

Síntese dos materiais MCM-41 e SBA-15

A MCM-41 foi sintetizada por método hidrotérmico, a partir de fonte alternativa de sílica, de baixo custo, produzida pelo nosso grupo de pesquisa, conforme descrito na literatura (Carvalho et al., 2015). A síntese da SBA-15 seguiu metodologia similar a desenvolvida por Pudukudy et al., 2015. Nas Figuras 1 e 2 estão ilustrados os fluxogramas de síntese da MCM-41 e SBA-15, respectivamente.

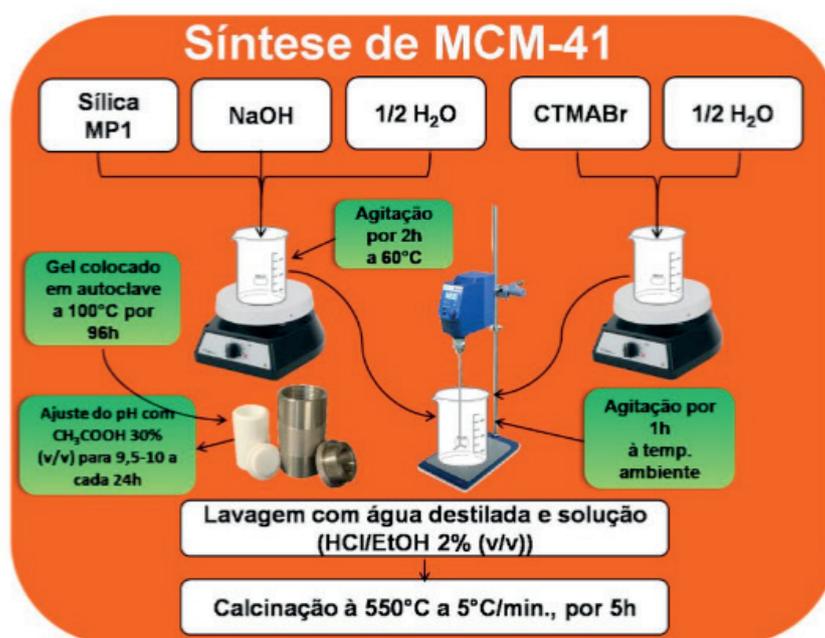


Figura 1. Fluxograma de síntese da MCM-41.

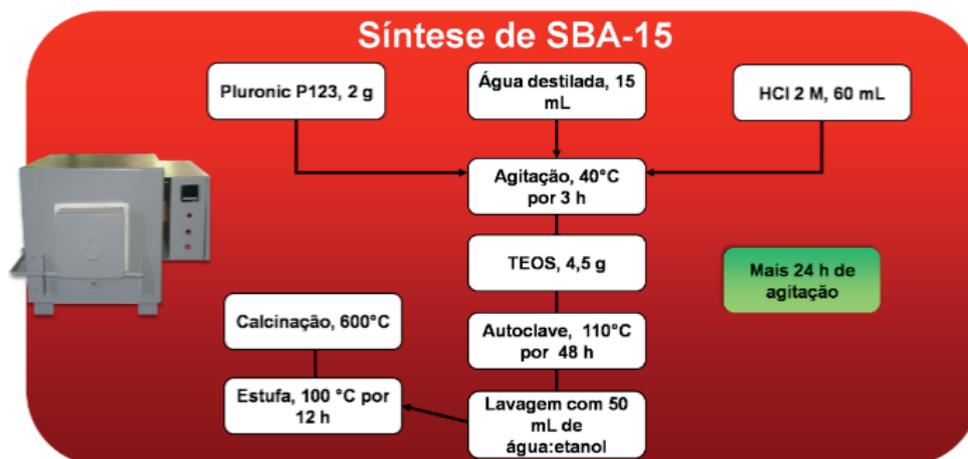


Figura 2. Fluxograma de síntese da SBA-15.

Modificação das peneiras moleculares MCM-41 e SBA-15

As peneiras moleculares sintetizadas foram modificadas com sais de Ag e Ni, via impregnação úmida, e óxidos de Ag e Ni, via dispersão física. Para a impregnação úmida, inicialmente foram preparadas quatro soluções etanólicas, sendo duas de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, com concentrações de $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ e $0,22 \text{ mol.L}^{-1}$, e duas de AgNO_3 , $0,03 \text{ mol.L}^{-1}$ e $0,12 \text{ mol.L}^{-1}$. Cada solução foi misturada com 3 g dos suportes de modo a se obter adsorventes funcionalizados com 2% de Ni^{2+} , 8% de Ni^{2+} , 2% de Ag^+ e 8% de Ag^+ . As misturas foram realizadas em rotaevaporadores, por 2 h à temperatura ambiente, a uma rotação de 120 rpm, e por mais 4 h sob aquecimento em banho-maria, para evaporação lenta do solvente. O sistema foi aquecido progressivamente seguindo a sequência de 20°C a cada 1 h até atingir 100°C . Na Figura 3 está apresentado o esquema do processo de impregnação dos materiais sintetizados.



Figura 3. Esquema de modificação dos suportes adsorventes com sais de níquel e prata.

O método utilizado para a incorporação de NiO e Ag₂O nos suportes sintetizados foi a dispersão física. Os óxidos foram preparados e misturados mecanicamente à MCM-41 e à SBA-15 em almofariz, por 15 min, de forma a se obter misturas com 2% e 8% de cada cátion metálico (m/m). As misturas foram calcinadas a 500°C para ativação do metal na superfície do suporte. A calcinação foi realizada em forno tipo mufla seguindo a sequência de aquecimento de 100°C/0,5 h, 200°C/0,5 h, 300°C/0,5 h, 400°C/0,5 h e 500°C/4 h.

Caracterização dos materiais

Os materiais obtidos foram caracterizados por técnicas de difração de raios X (DRX), isotermas de adsorção-dessorção de N₂ (BET/BJH) e espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS).

Ensaio de adsorção

O estudo da adsorção de compostos sulfurados presentes em combustível diesel de elevado teor de enxofre (1389 mg.Kg⁻¹), proveniente da Refinaria Potiguar Clara Camarão, foi realizado para os adsorventes calcinados, sem e com metais. Cada adsorvente foi adicionado e empacotado em colunas de vidro de forma que todas as colunas tivessem uma altura igual a 9,0 cm de material. Às colunas foram adicionados volumes de 5 mL de diesel. O volume de diesel adicionado sobre os adsorventes foi mantido constante durante o experimento. As alíquotas coletadas foram depositadas em frascos âmbar de 10 mL, para posterior determinação dos teores de enxofre no analisador de enxofre por fluorescência na região do ultravioleta (FUV).

Isotermas de adsorção

Os ensaios para a obtenção de isotermas de adsorção foram realizados pelo método de banho finito, em que sistemas (0,3 g de adsorvente/8,0 mL de diesel) foram submetidos à agitação por 24h. Cada sistema, para o mesmo adsorvente, continha concentrações distintas de enxofre de 25 a 1000 ppm.

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

Caracterização dos materiais

A Figura 4 mostra os difratogramas de raios X obtidos para os materiais MCM-41 e SBA-15. Em ambos os casos a formação do material é atribuída pelas reflexões dos planos (100), (110) e (200). Ocorreu uma maior ordenação da estrutura da SBA-15 após a calcinação, o que é indicado pelo aumento da intensidade dos planos de reflexão. O processo de impregnação úmida e dispersão física, para a incorporação

de íons Ni^{2+} e Ag^+ nos suportes MCM-41 e SBA-15, não comprometeram severamente as estruturas destes, sendo sugerido pela presença dos picos referentes aos planos de reflexão (100), (110) e (200), como mostrados na Figura 4.

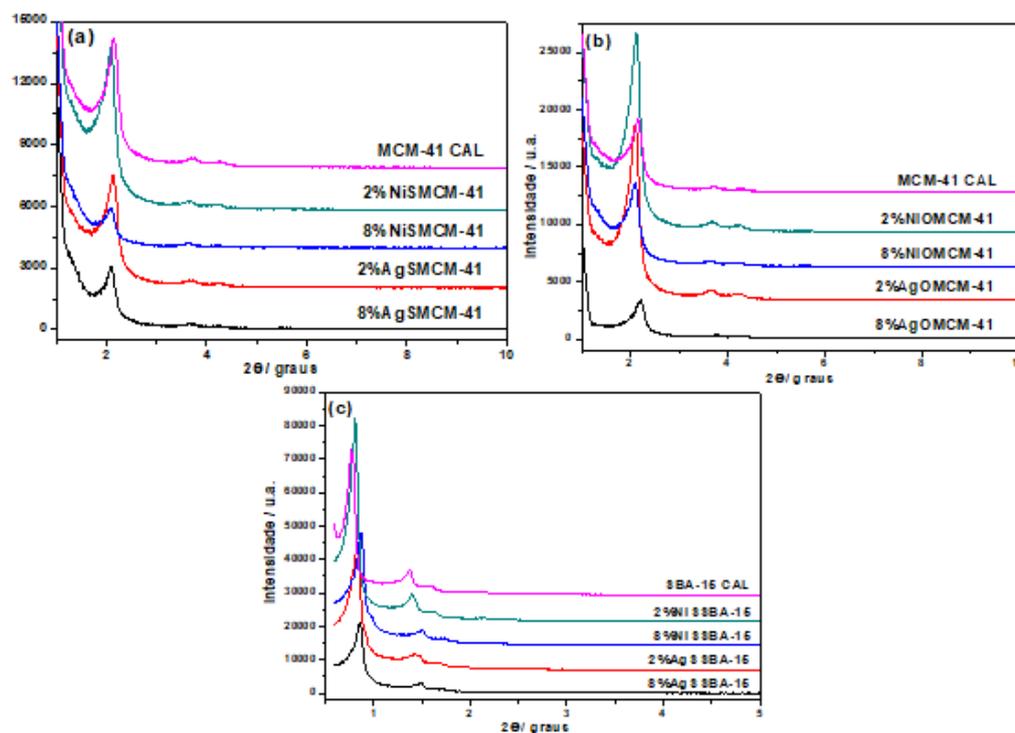


Figura 4. Difratoogramas de raios X de curvas de baixa dos adsorventes preparados por impregnação com (a) sais e (b) óxidos de Ni^{2+} e Ag^+ em MCM-41 e (c) sais de Ni^{2+} e Ag^+ em SBA-15.

Todos os materiais mesoestruturados incorporados com 8% de metal apresentaram picos de intensidades inferiores em relação aos incorporados com 2% do mesmo metal, partindo da mesma fonte (sal ou óxido) e sobre o mesmo suporte.

A diminuição na intensidade dos picos indica que estes materiais possuem arranjos de canais hexagonais não muito regulares e, neste caso, pode estar associada a uma alta concentração de metais na superfície dos suportes.

Os difratogramas obtidos para os suportes impregnados com óxidos metálicos revelam a presença de planos cristalográficos associados ao NiO e ao Ag_2O , conforme banco de dados da *International Center for Diffractional Data* (JCPDS) números JCPDS01-073-1523 e JCPDS04-0783, respectivamente. Como observado na Figura 5, o aumento da concentração do óxido no suporte implica em uma maior intensidade nos picos cristalográficos.

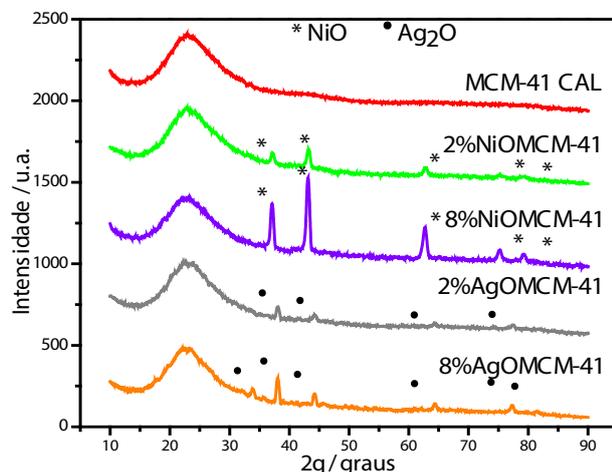


Figura 5. Difratogramas de raios X de curvas de alta das amostras de MCM-41, pura e modificadas com óxidos metálicos.

A análise dos resultados das isotermas de adsorção-dessorção de N_2 a 77 K para os suportes sem metais, mostradas na Figura 6, revelaram que as amostras MCM-41 e SBA-15 apresentaram isotermas do tipo IV, característica de materiais mesoporosos, segundo a classificação da IUPAC (Tang et al., 2011). Observa-se que a isoterma mostrada na Figura 3a aponta para histerese do tipo H3, típica de mesoporosos em forma cônica ou de cunha, enquanto a mostrada na Figura 3b aponta para histerese do tipo H1, típica de partículas que formam aglomerados ou esferas regulares com estreita distribuição de poros (Tang et al., 2011). O aumento rápido da quantidade de N_2 adsorvida é observado sobre uma pequena faixa de pressão relativa ($0,3 < P/P > 0,4$), devido à condensação capilar deste gás no interior dos mesoporos, o que pode estar relacionado a uma distribuição de tamanho de poros uniforme e elevada ordem estrutural (Sing et al., 1985).

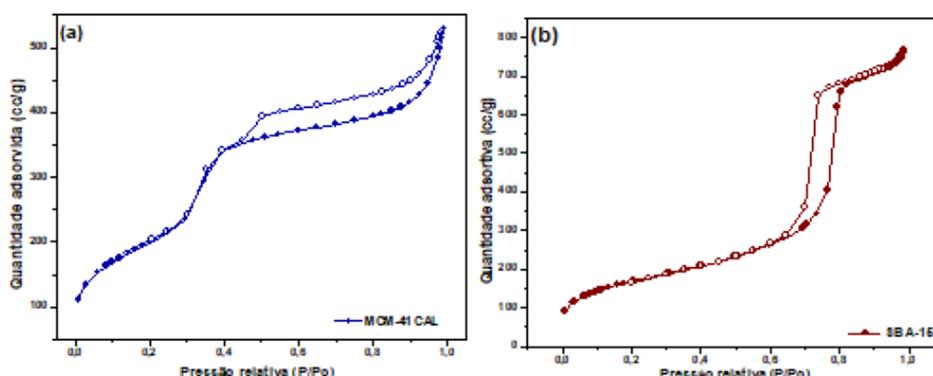


Figura 6. Isotherma de adsorção (símbolos fechados) e dessorção (símbolos abertos) de N_2 a 77 K das amostras (a) MCM-41 e (b) SBA-15.

As propriedades texturais dos suportes mesoporosos MCM-41 e SBA-15, puros e modificados com metais, estão descritas na Tabela 1, onde nota-se que

os adsorventes 2%NiOMCM-41 e 2%AgOMCM-41 possuem maior área superficial específica quando comparado ao material de origem, podendo estar associado a uma maior ordenação da estrutura hexagonal mesoporosa destes materiais, em consonância com os difratogramas apresentados na Figura 4, visto que os adsorventes preparados por dispersão física, com óxidos dos metais, foram submetidos a uma segunda calcinação para ativação do óxido no suporte, o que deve ter removido material orgânico residual na estrutura mesoporosa da MCM-41. Contudo, há uma tendência na redução da área superficial e volume de poros à medida que as densidades de cátions metálicos aumentam no suporte, indicando uma possível oclusão dos poros ou formação de nova estrutura.

Adsorventes	A_{BET} ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	V_{P} ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	D_{P} (nm)	a_0 (nm)	W_t (nm)
MCM-41	722	0,79	4,37	5,25	0,88
2%AgSMCM-41	656	0,74	4,53	5,33	0,80
2%AgOMCM-41	732	0,72	3,91	5,38	1,47
8%AgOMCM-41	693	0,69	4,02	5,15	1,13
2%NiSMCM-41	641	0,57	3,54	5,41	1,87
2%NiOMCM-41	731	0,71	3,89	5,34	1,45
8%NiOMCM-41	591	0,59	4,04	5,47	1,43
SBA-15	588	1,17	7,93	23,06	15,13

Tabela 1. Propriedades texturais do suporte puro e funcionalizado com metais.

A Figura 7 mostra os resultados, em termos percentuais, obtidos com os ensaios preliminares de adsorção em leito fixo para a remoção de enxofre pelos adsorventes preparados por incorporação de cátions metálicos. Os resultados indicam uma interação maior dos cátions Ag^+ com compostos sulfurados em relação aos cátions Ni^{2+} . A maior capacidade de adsorção dos íons de prata nos sistemas estudados deve-se à complexação π entre os íons Ag^+ ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^0$) e os anéis aromáticos dos compostos de enxofre. Neste mecanismo os cátions Ag^+ podem formar ligações com seus orbitais s vazios, além disso, os orbitais d retrodoam densidade de elétrons aos orbitais π antiligantes (π^*) dos anéis de enxofre (Teymouri et al., 2013). Os materiais modificados com íons Ni^{2+} não apresentaram adsorção significativa o que pode ser devido à fraca interação entre esses íons e os compostos de enxofre e/ou à ocupação dos poros do suporte, dificultando a entrada do adsorbato nos poros do adsorvente).

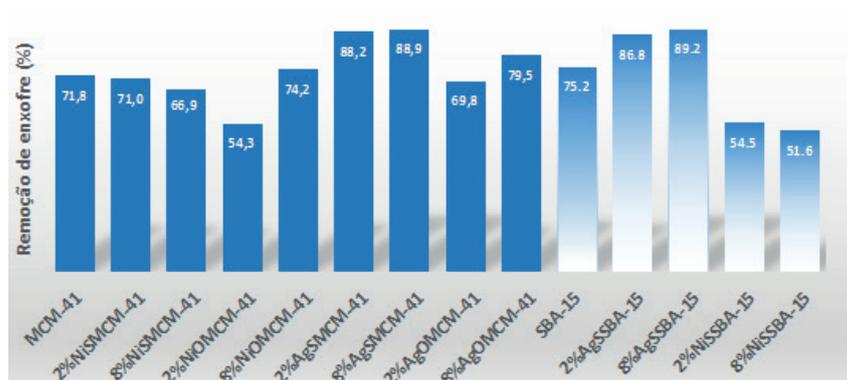


Figura 7. Abatimento de compostos de enxofre por MCM-41, pura e modificada (colunas escuras) e SBA-15, pura e modificada (colunas claras).

Isotermas de adsorção

Os ensaios para a obtenção de isotermas de adsorção foram realizados pelo método de banho finito. Para este estudo foram selecionados os adsorventes 2%AgNO₃/MCM-41 e 2%AgNO₃/SBA-15. As Figuras 8a,b mostram as isotermas obtidas experimentalmente e ajustadas pelos modelos de Langmuir e Freundlich.

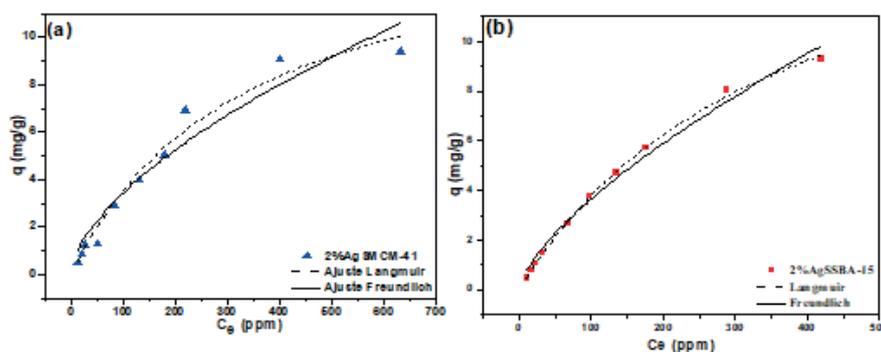


Figura 8. Isotermas de adsorção para as amostras (a) 2%AgSMCM-41 e (b) 2%AgSSBA-15 ajustadas aos modelos de Langmuir e Freundlich.

Os valores dos parâmetros de ajuste dos modelos de Langmuir e Freundlich para as amostras avaliadas são apresentados na Tabela 2. No estudo do equilíbrio de adsorção de enxofre pelos adsorventes 2%AgNO₃/MCM-41 e 2%AgNO₃/SBA-15, o modelo de Langmuir foi capaz de proporcionar um melhor ajuste aos dados experimentais, com coeficientes de correlação, R², próximos a 1 (Tabela 2). A maior capacidade de adsorção máxima foi observada para o material 2%AgNO₃/SBA-15, com q_m 20,30 mg.g⁻¹, enquanto que o material 2%AgNO₃/MCM-41 obteve um q_m 16,64 mg.g⁻¹. O melhor ajuste aos modelos de equilíbrio de adsorção pelos materiais funcionalizados com íons metálicos frente ao suporte não funcionalizado indica que a impregnação com metais de transição ofereceu sítios ativos entre os adsorventes e os compostos de enxofre (Díaz-García et al., 2017). Tang et al. (2011), impregnou

Ag⁺ em aluminossilicato mesoporoso (MAS) para a adsorção de dibenzotiofeno em combustível modelo e obteve isoterma de adsorção melhor ajustada ao modelo de Langmuir. Foi sugerido que adsorção física foi substituída por adsorção via complexação π (Hernández-Maldonado; Yang, 2005).

Amostras	Langmuir			Freundlich		
	K_L (L/mg)	q_m (mg/g)	R^2	K_F	n	R^2
2%AgSMCM-41	$2,39 \cdot 10^{-3}$	16,64	0,971	0,074	1,253	0,963
2%AgSSBA-15	$2,31 \cdot 10^{-3}$	20,30	0,999	0,079	1,221	0,991

Tabela 2. Parâmetros de equilíbrio das isotermas de Langmuir e Freundlich para os adsorventes estudados.

Os resultados da espectroscopia fotoeletrônica de raios X estão expressos na Figura 9. Os espectros confirmam a presença dos metais incorporados à superfície dos suportes, indicando a efetividade dos métodos de impregnação (Díaz-García et al., 2017).

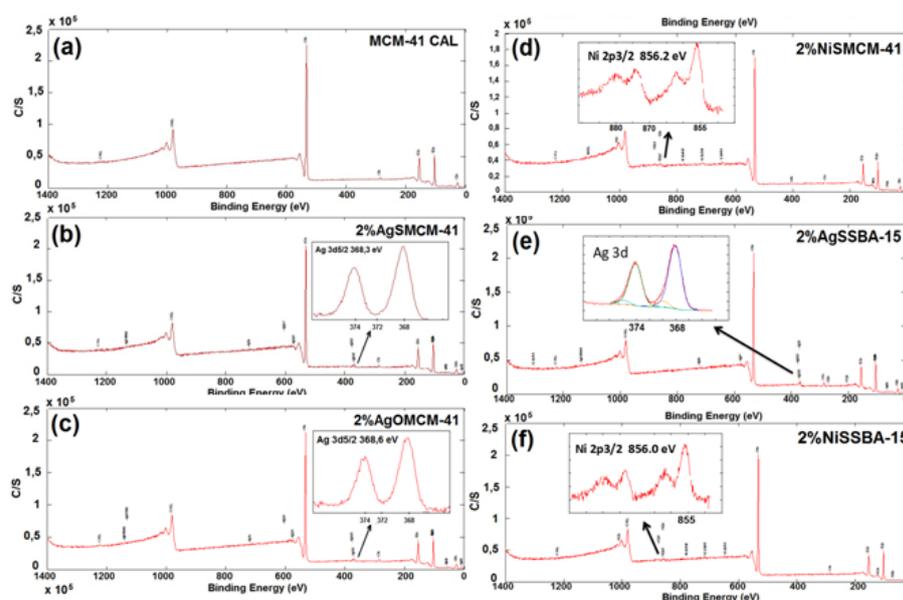


Figura 6. Espectros de XPS para amostras de MCM-41 e SBA-15, puras e com metais.

4 | CONCLUSÃO

Os resultados das análises físico-químicas mostraram que as peneiras moleculares sintetizadas neste trabalho apresentaram características típicas aos materiais MCM-41 e SBA-15. Os métodos de impregnação úmida e dispersão física para a impregnação de metais no suporte foram bem-sucedidos, comprovados pela técnica XPS. Os materiais modificados com AgNO₃ apresentaram capacidades de

adsorção máxima elevadas para compostos aromáticos sulfurados, superiores as de adsorventes publicados na literatura.

REFERÊNCIAS

CARVALHO, L. S.; SILVA, E.; ANDRADE J. C.; SILVA, J. A.; URBINA, M.; NASCIMENTO P. F.; CARVALHO, F.; RUIZ J. A. **Low-cost mesoporous adsorbents amines-impregnated for CO₂ Capture**. Adsorption. V. 21, p. 597, 2015.

DÍAZ-GARCÍA, L.; SANTES V.; VIVEROS-GARCÍA, T.; SÁNCHEZ-TRUJILLO, A.; RAMÍREZ-SALGADO, J.; ORNELAS, C.; RODRÍGUEZ-CASTELLÓN, E. **Electronic binding of sulfur sites into Al₂O₃-ZrO₂ supports for NiMoS configuration and their application for Hydrodesulfurization**. Catal. Today. v. 282, p. 230, 2017.

HERNÁNDEZ-MALDONADO, A.J.; YANG, F.H.; QI, G.; YANG, RT. **Desulfurization of transportation fuels by p-complexation sorbents: Cu(I)-, Ni(II)-, and Zn(II)-zeolites**. Applied Catalysis. B: Environmental. v. 56, p. 111, 2005.

MUZIC, M.; Sertic-Biond, K.; Gomizi, Z.; Podolski, S.; Che S. T. **Study of diesel fuel desulfurization by adsorption**. Eng. Res. Des. v. 88, p. 487, 2010.

SALES, R. V. **Avaliação da dessulfurização de diesel utilizando adsorventes mesoporosos modificados pó-situ com íons metálicos**. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2015.

SING, K. S. W.; EVERETT, D. H.; HAUL, R. A. W.; MOSCOU, L.; PIEROTTI, R. A.; ROUQUÉROL, J.; SIEMIENIEWSKA, T. **Reporting Physisorption Data For Gas/Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity**. Pure & Appl. Chem. v. 57, p. 603, 1985.

TANG, H.; LI, W.; ZHANG, T.; LI, Q.; XING, J.; LIU, H. **Improvement in diesel desulfurization capacity by equilibrium isotherms analysis**. Sep. and Purif. Technol. v. 78, p. 352, 2011.

TEYMOURI, M.; SAMADI-MAYBODI, A.; VAHID, A.; MIRANBEIGI, A. **Adsorptive desulfurization of low sulfur diesel fuel using palladium containing mesoporous silica synthesized via a novel in-situ approach**. Fuel Process. Technol. v. 116, p. 257, 2013.

AVALIAÇÃO DO SENSOR BASEADO GRAFENO E COBRE PARA DETECÇÃO DE GLIFOSATO E AMPA

Data de aceite: 04/05/2020

Data de submissão: 05/02/2020

Sarah Setznagl

Universidade Estadual Paulista - Instituto de
Biociências, CEATOX
Botucatu – SP

<http://lattes.cnpq.br/7570310523791457>

Ivana Cesarino

Universidade Estadual Paulista - Faculdade de
Ciências Agrônômicas
Botucatu – SP

<http://lattes.cnpq.br/1263168595959203>

RESUMO: O glifosato (GLI) é um agrotóxico de grande relevância mundial e tem como principal produto de degradação o AMPA. Estas duas moléculas são comumente dosadas em amostras por cromatografia, mas há uma carência de alternativas analíticas que supram as limitações desta técnica. Utilizando-se da eletroanalítica, apenas é possível detectá-las de forma indireta, já que estas são moléculas não eletroativas. A molécula GLI apresenta a propriedade de formar compostos de coordenação com cobre II, sendo estas estruturas detectáveis por eletroanalítica. Este trabalho buscou avaliar a detecção de GLI

e AMPA utilizando um eletrodo baseado em carbono vítreo, grafeno e cobre por voltametria de pulso diferencial (DPV). A alteração nas correntes de pico anódica e catódica do sistema eletroquímico em presença destes analitos foi usada para detectá-los. O sensor foi otimizado e foi obtida uma figura de mérito linear, o que mostra que o sensor proposto é promissor para determinação de GLI e AMPA em amostras de água.

PALAVRAS-CHAVE: glifosato; grafeno; cobre; sensor eletroquímico; voltametria.

ABSTRACT: Glyphosate (GLI) is a relevant worldwide pesticide and its main degradation product is AMPA. These two molecules are commonly dosed in samples by chromatography, but due to the limitations of this technique there is a need of analytical alternatives. Through electroanalytical it is only possible to detect them indirectly, since these are non-electroactive molecules. GLI molecule has the property of forming coordination compounds with copper II, these structures being detectable by this electroanalytical technique. This work aims to evaluate the detection of GLI and AMPA by an electrode based on glassy carbon, graphene and copper by differential pulse voltammetry (DPV). A linear change in the anodic and cathodic peak

currents of the electrochemical system in the presence of these analytes was used to detect them. The sensor was optimized and a linear merit figure was obtained, which shows that the proposed sensor is suitable for determining GLI and AMPA in water samples.

KEYWORDS: glyphosate; graphene; copper; electrochemical sensor; voltammetry.

1 | INTRODUÇÃO

O agronegócio está entre as mais importantes atividades econômicas do Brasil, estando ele entre os maiores exportadores agrícolas (MARTINS, 2016) e consumidores de agrotóxicos do mundo (CARNEIRO et al., 2015). Uma consequência relacionada a isso é a presença de resíduos de agrotóxicos no solo, água, ar e alimentos, o que gera um alerta à saúde e ao meio ambiente (CASSAL et al., 2014), e traz a necessidade de controlar e monitorar o uso destes compostos (ANVISA, 2014). O glifosato (GLI) é o pesticida mais vendido no mundo e representa 40% do total de pesticidas usados no Brasil (BENBROOK, 2016; CARNEIRO et al., 2015).

Propriedades do glifosato

O glifosato, N-(fosfonometil)glicina, é um herbicida usado desde a década de 70 (DUKE; POWLES, 2008). Ele age pela inibição de uma enzima presente em bactérias, fungos e plantas, envolvida na síntese de corismato, um precursor dos aminoácidos aromáticos triptofano, fenilalanina e tirosina. Ocorre uma inibição competitiva dele com a *5-enolpiruvil-chiquimato-3-fosfato-sintase* (EPSPS), que age na conversão de chiquimato-3-fosfato em 5-enolpiruvil-chiquimato-3-fosfato (Fig.1) (NELSON; COX, 2011).

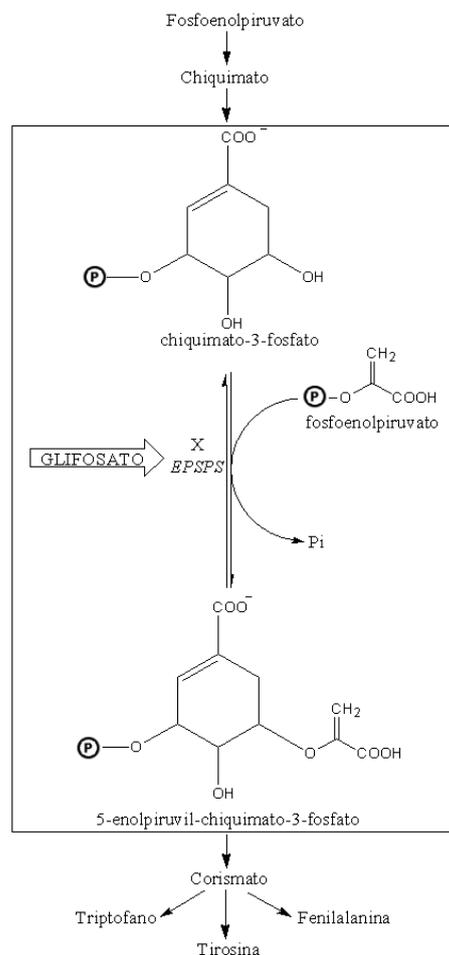


Fig.1: Reação inibida pela ação de GLI: conversão de chiquimato-3-fosfato a 5-enolpiruvil-chiquimato-3-fosfato (NELSON; COX, 2011).

Sua degradação pode acontecer por duas vias: por ação da *glifosato oxidorredutase*, formando ácido aminometilfosfônico (AMPA), que é o principal subproduto; ou através da *C-P liase*, que remove o grupo fosfato, formando sarcosina, entrando então no metabolismo dos aminoácidos (Fig. 2) (LIU et al., 1991).

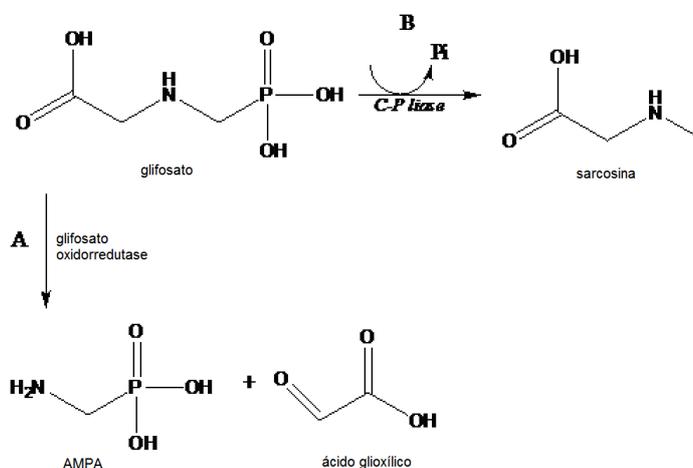


Fig.2: Vias de degradação do GLI: A) clivagem oxidativa da ligação carbono-nitrogênio, resultando na formação de AMPA; B) clivagem da ligação carbono-fósforo que resulta na formação de sarcosina (AMARANTE JUNIOR et al., 2002a; LIU et al., 1991).

A molécula livre de GLI se degrada em poucos dias no solo, mas se torna mais persistente quando adsorvida no solo (ARAÚJO et al., 2003), e o seu subproduto AMPA é ainda mais persistente (ANNETT; HABIBI; HONTELA, 2014; SOUZA et al., 2006). Embora seja considerado um agrotóxico com boa eficiência e baixa toxicidade, trata-se contaminante ambiental (AMARANTE JUNIOR et al., 2002b) que pode prejudicar espécies que não são alvos (EDGE et al., 2013; HERBERT et al., 2014). Estudos mostram que o GLI age como desregulador endócrino, inibindo a produção da enzima *aromatase*, que é mediadora da aromatização de hormônios andrógenos a estrógenos (GASNIER et al., 2009; SIMPSON et al., 2014) (Fig.3). Desequilíbrios hormonais causados por ele também podem estar relacionados a casos de câncer de mama (THONGPRAKASANG et al., 2013) e linfoma em humanos (COSTA; MELLO; FRIEDRICH, 2017; INTERNATIONAL AGENCY FOR RESEARCH ON CANCER, 2017; SCHINASI; LEON, 2014).

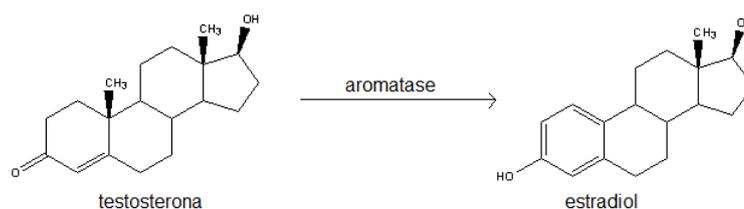


Fig.3: Reação de aromatização da testosterona (hormônio andrógeno) produzindo estradiol (hormônio estrógeno). Nsta conversão age a aromatase, pertencente às enzimas do citocromo p450, que agem na síntese de hormônios esteroides, presentes no fígado e intestino delgado (ATTAR; BULUN, 2006).

Análise de glifosato

Métodos cromatográficos são os mais utilizados para detectar e quantificar GLI (AMARANTE JUNIOR et al., 2002b). No entanto, a molécula do GLI apresenta características que dificultam tanto a sua extração quanto detecção, e por isso há necessidade de usar procedimentos com muitas etapas, o que torna a análise onerosa e demorada (AMARANTE JUNIOR et al., 2002b; GARCÍA DE LLASERA et al., 2005).

Além da cromatografia, outras técnicas de análise de GLI vêm sendo desenvolvidas, entre elas as técnicas eletroanalíticas (DE ALMEIDA et al., 2015). Embora não seja possível detectar diretamente o GLI por voltametria, por se tratar de uma molécula não eletroativa (TEÓFILO et al., 2004), é possível utilizar métodos indiretos, como a formação de compostos de coordenação dele com íons cúpricos.

Em presença de íons metálicos, o GLI pode se coordenar como um ligante tridentado por apresentar três grupos com habilidade de se ligar com metais: fosfonato $[R-PO(OH)_2]$, amino e carboxilato. Em pH perto do neutro, os grupos

carboxilato e fosfonato estão desprotonados, o que facilita a coordenação com metais de transição. Ele pode formar complexo com cobre, zinco, manganês, níquel, e outros, sendo mais estudado o de cobre. Dois tipos de complexo GLI-cobre são possíveis, sendo que em ambos é o nitrogênio quem se liga ao cobre: no complexo 1:2, duas moléculas de GLI se ligam a um íon cobre; na estrutura 1:1 (Fig.4), uma molécula de GLI se liga a um íon cobre e forma-se uma estrutura de dois anéis quelatos (COUTINHO; MAZO, 2005).

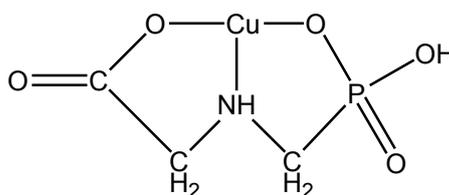


Fig.4: Fórmula estrutural plana do complexo cobre-glifosato 1:1(COUTINHO; MAZO, 2005).

Alguns eletrodos baseados em cobre para detecção de GLI são relatados na literatura feitos com diferentes materiais. Entre eles, eletrodos de cobre metálico (GARCIA; ROLLEMBERG, 2007; SIERRA et al., 2008), pasta de carbono, carbono vítreo com cobre eletrodepositado (PINTADO et al., 2012) e carbono vítreo modificado com filme de ftalocianina de cobre e nanotubos de carbono (MORAES et al., 2010).

2 | MATERIAL E MÉTODOS

Os experimentos voltamétricos foram realizados utilizando as técnicas de voltametria cíclica (CV) e voltametria de pulso diferencial (DPV) em um sistema eletroquímico Autolab modelo PGSTAT128N (Eco Chemie) equipado com o software NOVA 2.0. Foi utilizada uma célula eletroquímica de vidro convencional de três eletrodos: eletrodo de carbono vítreo (GC) previamente limpo e polido como eletrodo de trabalho, eletrodo de referência Ag/AgCl/KCl ($3,0 \text{ mol L}^{-1}$), uma placa de platina como contra-eletrodo.

Um sensor baseado em carbono vítreo modificado com óxido de grafeno reduzido e nanopartículas de cobre (GC/rGO-CuNPs) (SETZNAGL; CESARINO, 2020) foi avaliado para detecção de AMPA em água e GLI em urina sintética. O eletrodo de trabalho foi modificado com o compósito produzido pelo método químico, cuja morfologia fora caracterizada por microscopia eletrônica de varredura, e então avaliado por voltametria (esquema na Fig.5).

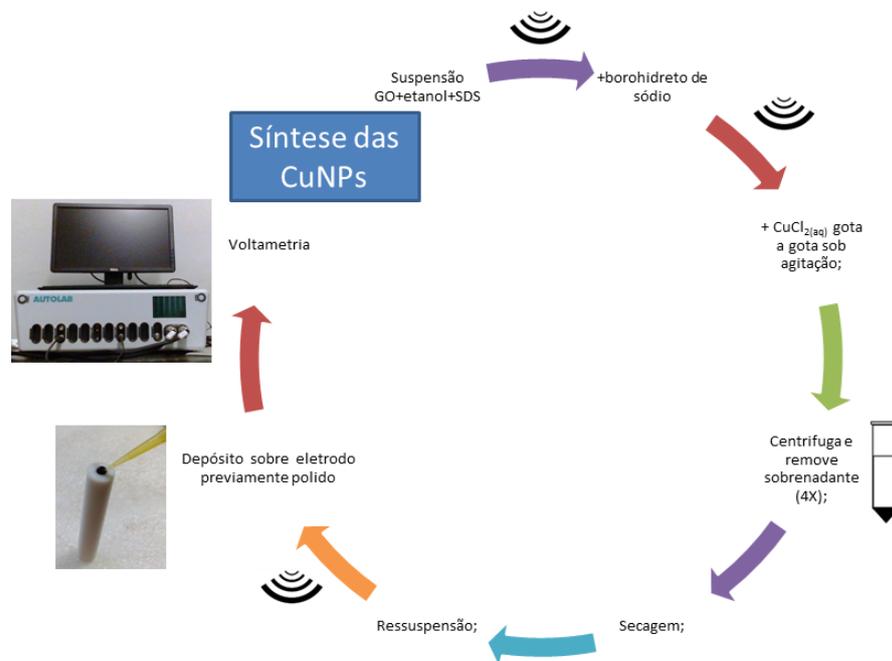


Fig.5: Esquema de preparo do sensor - síntese do grafeno-cobre; depósito do material sobre o eletrodo de GC; análises voltamétricas.

Uma suspensão de óxido de grafeno e dodecil sulfato de sódio (SDS) em etanol foi levada ao banho ultrassônico e então adicionada de borohidreto de sódio (NaBH_4), sonicada novamente, centrifugada e lavada com etanol. O material resultante foi seco em estufa e disperso em água a $0,25 \text{ mg mL}^{-1}$. Para síntese do composto grafeno-cobre, o mesmo procedimento foi repetido acrescentando-se uma etapa de adição de sal de cobre ao material.

Para o estudo de matriz, uma amostra de urina sintética foi produzida a partir do método de Laube *et al* adaptado (LAUBE; MOHR; HESSE, 2001).

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Estudo e otimização do composto

A caracterização morfológica foi realizada nos materiais com e sem adição de cobre durante a síntese, e é possível observar partículas dispersas ao longo da folha de grafeno no material com cobre (Fig. 6).

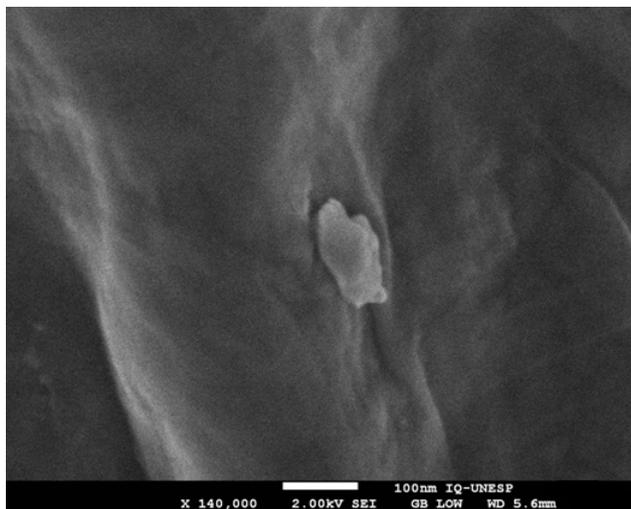


Fig.6: Imagem FEG-SEM da superfície do filme rGO-CuNPs 30%.

Eletródos contendo estes compósitos foram então avaliados por voltametria, sendo que somente aquele em que foi adicionado cobre exibiu picos característicos deste metal (GARCIA; ROLLEMBERG, 2007; MORAES et al., 2010; PINTADO et al., 2012; SIERRA et al., 2008): picos anódico e catódico em +0,03 V e -0,18 V, atribuídos à oxidação e redução do cobre. Quando avaliados com adição de GLI, apenas o eletrodo contendo cobre apresentou alteração significativa no perfil voltamétrico em comparação à amostra em branco, tendo sido observada uma diminuição nos picos anódico e catódico em presença deste analito.

Este comportamento foi oposto ao previsto, sempre tendo sido relatado um aumento de intensidade com a concentração (COUTINHO et al., 2007; GARCIA; ROLLEMBERG, 2007; MORAES et al., 2010; PINTADO et al., 2012; PRASAD; JAUHARI; TIWARI, 2014; SÁNCHEZ-BAYO; HYNE; DESSEILLE, 2010; SIERRA et al., 2008). Mas deve-se levar em consideração que, como o material usado neste sensor é diferente dos outros trabalhos, é possível que o mecanismo reacional não seja o mesmo. Além disso, o tamanho reduzido das partículas de cobre também pode fazer com que diminua a exposição do metal presente na superfície do eletrodo para de ligar a mais moléculas de GLI.

Foram testados por DPV compósitos produzidos em proporções de 20 a 50% de cobre em relação ao grafeno (Fig.7), sendo que a proporção de 30% de cobre apresentou a maior corrente de pico e foi então adotada.

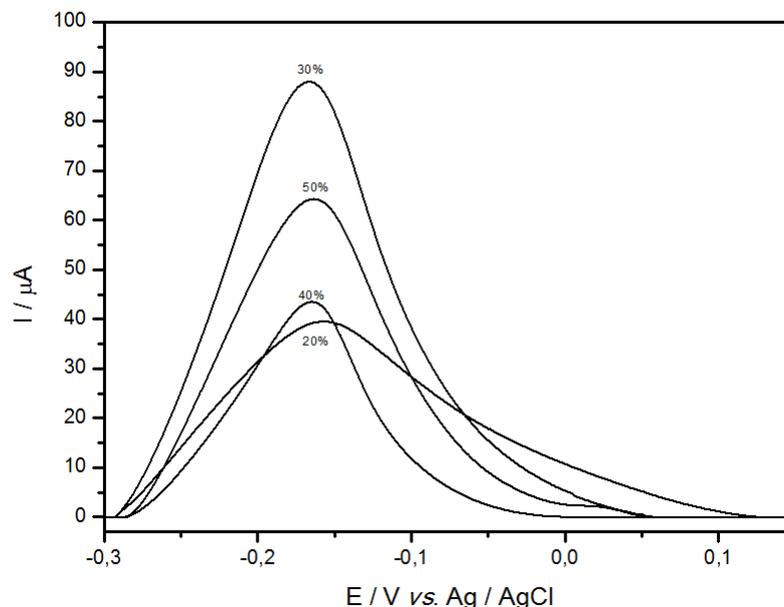


Fig.7: DPV de eletrodos GC/grafeno-Cu com diferentes proporções de Cu em PBS 0,2 mol L⁻¹ pH 7,4, com velocidade de varredura de 10 mV s⁻¹, amplitude de pulso de 100 mV e incremento de potencial de 1 mV.

Não foi obtida uma relação direta entre o aumento da proporção de cobre e da corrente de pico (30%>50%>40%>20%), o que pode ser atribuído à diversidade na eficiência de síntese entre os compósitos produzidos. Para explorar melhor esse aspecto, seria necessário fazer um estudo com mais de uma síntese para cada tipo de material.

3.2 Otimização do eletrodo para detecção de glifosato e AMPA

Para se obter os maiores valores de correntes, o pH e parâmetros da DPV foram otimizados. Em seguida, foram testadas adições de GLI em faixas de concentração entre 0,2 n^omol L⁻¹ e 11 μmol L⁻¹, e a partir delas plotadas curvas de DPV e calculadas as taxas de inibição do sensor. É possível observar que os 3 pontos de triplicata são muito próximos com diferenças acentuadas nas correntes de pico entre uma concentração e outra (Fig.8).

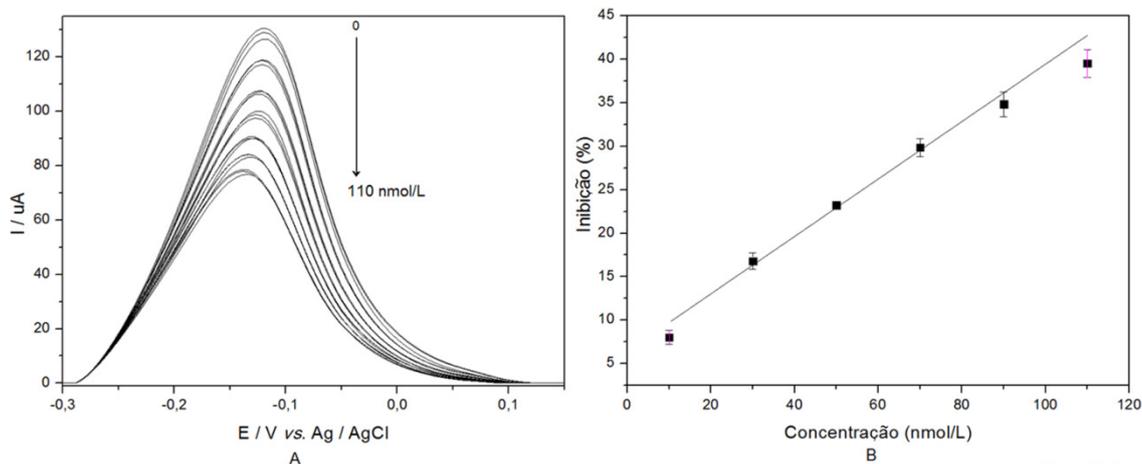


Fig.8: A) DPVs do eletrodo GC/grafeno-Cu 30% em PBS 0,2 mol L⁻¹ pH 7,0 com velocidade de varredura de 10 mV s⁻¹, amplitude de pulso de 100 mV e incremento de potencial de 6 mV nas concentrações de 0, 10, 30, 50, 70, 90 e 110 ηmol L⁻¹ de glifosato; B) respectivas taxas de inibição.

A reta obtida fornece a seguinte equação de inibição: $% I = 6,42 + 0,33 [C]$, onde $R = 0,978$ ($n=6$), $%I$ é a taxa de inibição e C é a concentração de GLI em ηmol L⁻¹.

Também foram testadas adições de GLI em varredura catódica (Fig.9). Nos dois modos de varredura de potencial, há muita proximidade entre as repetições e evidente diferença entre os pontos referentes às diferentes concentrações. No entanto, como este modo de varredura apresentou picos menos simétricos, o modo de varredura anódica foi mantido nos testes posteriores.

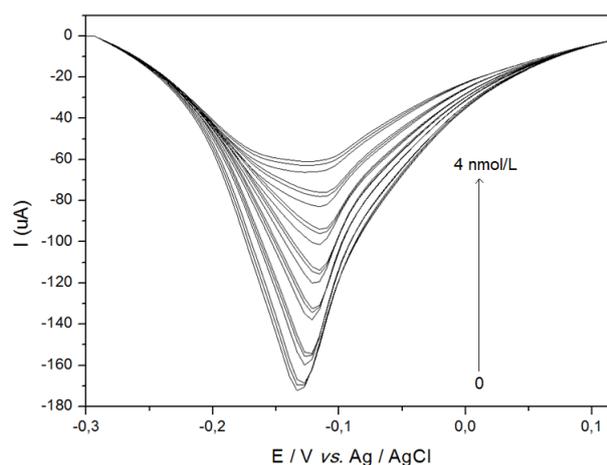


Fig.9: DPVs do eletrodo GC/rGO-CuNPs 30% em PBS 0,2 mol L⁻¹ pH 7,0 com velocidade de varredura de 10 mV s⁻¹, amplitude de pulso de 100 mV e incremento de potencial de 6 mV, com varredura de potencial de +0,2 a -0,3V, nas concentrações de 0, 0,2, 0,5, 0,8, 1, 2 e 4 ηmol L⁻¹ de glifosato.

A taxa de inibição mostrou um aumento linear com a concentração acima de 10 ηmol L⁻¹ ($R>0,9$), como mostra a Fig.10.

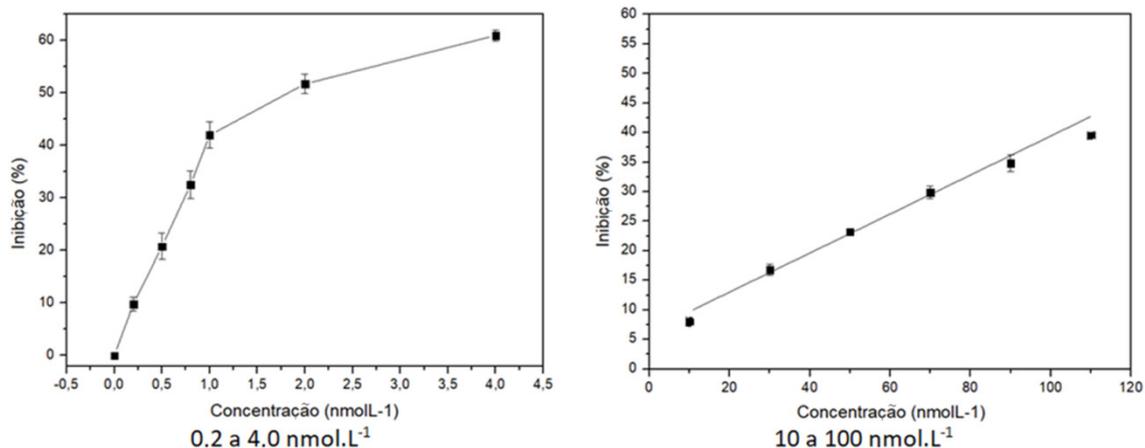


Fig.10: Taxas e inibição plotadas a partir das DPVs do eletrodo GC/grafeno-Cu 30% em PBS 0,2 mol L⁻¹ pH 7,0 com velocidade de varredura de 10 mV s⁻¹, amplitude de pulso de 100 mV e incremento de potencial nas faixas de concentração de 0,2 η mol L⁻¹ a 100 η mol L⁻¹.

As adições de GLI ocasionam diminuições significativas nas correntes de pico, devido à inibição do sinal do cobre. No entanto, em concentrações abaixo de 4,0 η mol L⁻¹ observou-se que esta diminuição de corrente não é linear, e, portanto, não pode ser usada para quantificação.

Foram obtidos para este sensor pequenos desvios relativos entre os diferentes sensores utilizados e medidas realizadas com LOD de 24,7 η mol L⁻¹ e repetibilidade e reprodutibilidade de 2,13 e 0,33%, respectivamente

Da mesma forma também foram obtidas figuras de mérito para AMPA em faixas de concentração entre 0,1 e 11 μ mol L⁻¹ (Fig.11).

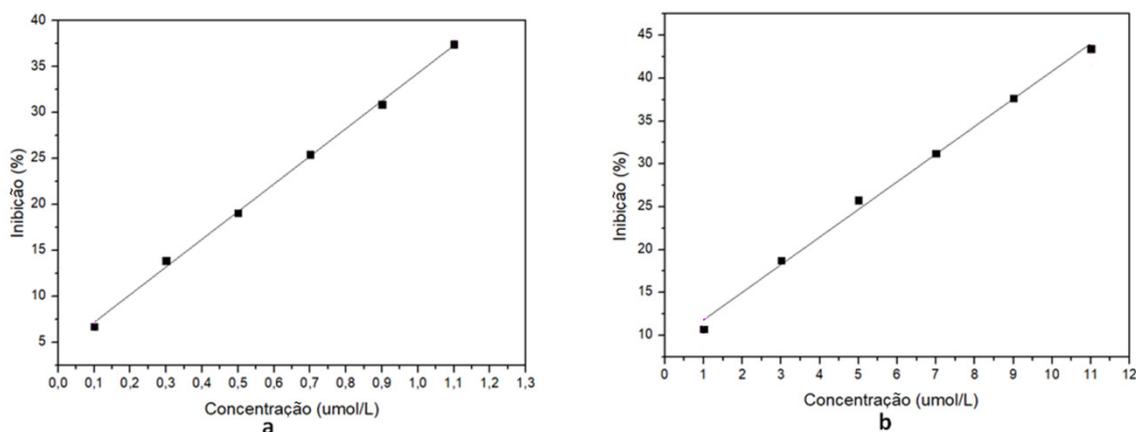


Fig.11: Taxas e inibição plotadas a partir das DPVs do eletrodo GC/grafeno-Cu 30% em PBS 0,2 mol L⁻¹ pH 7,0 com velocidade de varredura de 10 mV s⁻¹, amplitude de pulso de 100 mV e incremento de potencial nas faixas de concentração de a) 0,1 a 1,1 μ mol L⁻¹ e B) 1,1 a 11 μ mol L⁻¹ de AMPA.

As curvas de inibição obtidas para AMPA apresentam o mesmo perfil do observado com GLI. De fato, era esperada essa semelhança no comportamento eletroquímico, já que se trata de moléculas muito semelhantes: a presença de

grupo fosfonato torna a molécula de AMPA também susceptível à produção de complexo com o cobre. Isso mostra que o sensor pode ser usado para detectar ambos simultaneamente, mas de forma não seletiva.

3.3 Análise de glifosato em amostra de urina sintética

Para simular o efeito de matriz em urina, após as leituras em branco acrescentou-se à célula uma alíquota de urina sintética enriquecida com GLI de modo a se obter a concentração de $20 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$. Em seguida foram feitas 3 adições de GLI, obtendo-se os voltamogramas mostrados na Fig.12.

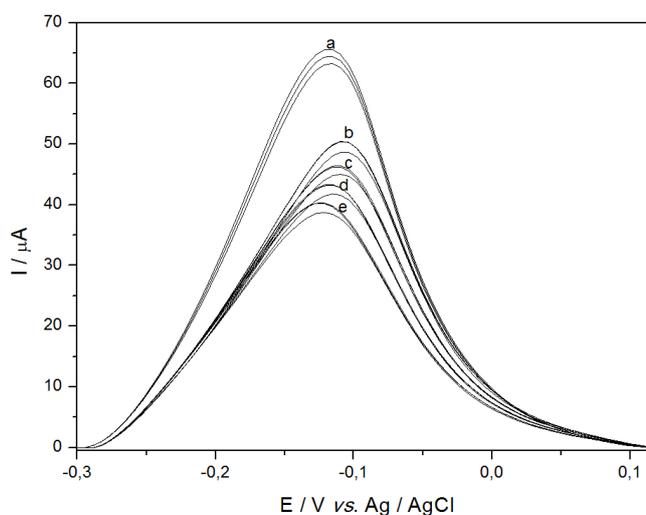


Fig.12: DPVs dos eletrodos GC/grafeno-Cu 30% em PBS $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ pH 7,0 com velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} , amplitude de pulso de 100 mV e incremento de potencial variado de 6 mV , onde a é a amostra em branco, à qual foram então adicionados: b) urina sintética + $20 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ de GLI; c,d e e- $30, 50$ e $70 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ de GLI, respectivamente.

O deslocamento dos picos para a direita evidencia o efeito de matriz, além de uma mudança na composição iônica no eletrólito de suporte. A partir das correntes de pico da Figura 12 foi plotada a figura de mérito exposta na Fig.13.

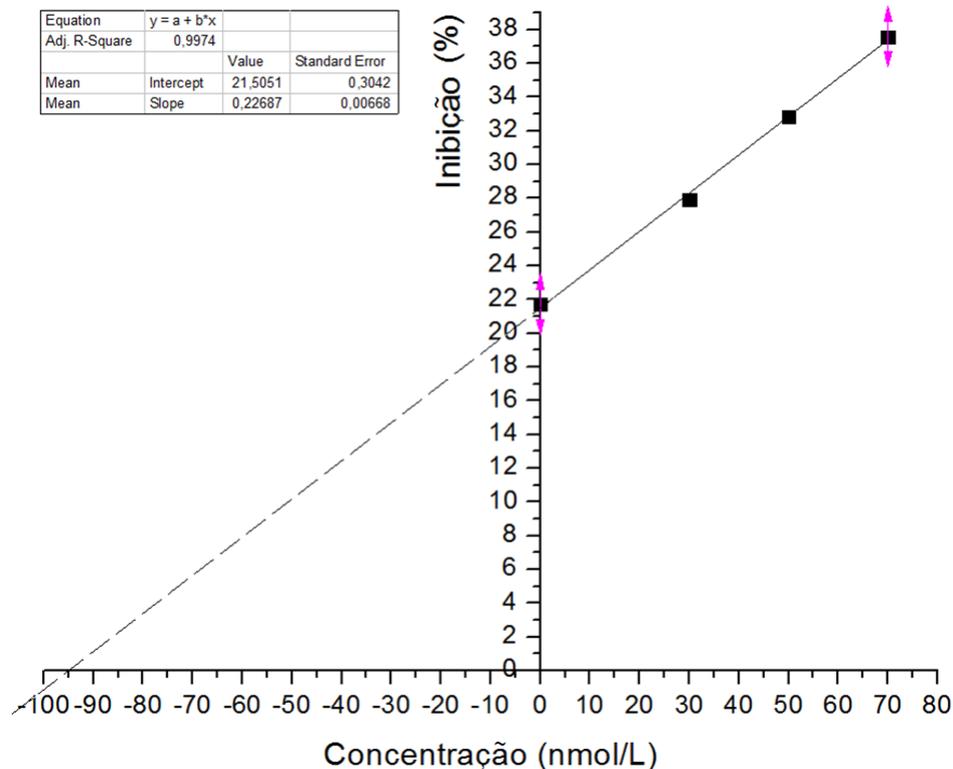


Fig.13: Taxas e inibição referentes às DPVs do eletrodo GC/grafeno-Cu 30% em PBS 0,2 mol L⁻¹ pH 7,0 com velocidade de varredura de 10 mV s⁻¹, amplitude de pulso de 100 mV e incremento de potencial na faixa de concentração de 30 a 70 ηmol L⁻¹.

Embora a figura de mérito obtida tenha se apresentado linear ($R > 0,99$), a concentração calculada (94,8 ηmol L⁻¹) para a amostra contaminada foi bem distante do real (20 ηmol L⁻¹). Portanto, ainda são necessários mais estudos para tornar o sensor viável do ponto de vista quantitativo nesta faixa de concentração para análise em urina.

4 | CONCLUSÃO

O compósito sintetizado é capaz de detectar glifosato e AMPA e o sensor avaliado mostrou-se promissor para o desenvolvimento de métodos alternativos para detecção destes importantes analitos.

REFERÊNCIAS

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA (ANVISA). **Programa de análise de resíduos de agrotóxicos em alimentos (PARA) - Relatório complementar relativo à segunda etapa das análises de amostras coletadas em 2012.** [s.l.: s.n.].

AMARANTE JUNIOR, O. P. DE et al. Glifosato: Propriedades, Toxicidade, Usos e Legislação. **Revista Química Nova**, v. 25, n. 4, p. 589–593, 2002a.

AMARANTE JUNIOR, O. P. DE et al. Métodos de Extração e Determinação do Herbicida Glifosato: Breve Revisão. **Revista Química Nova**, v. 25, n. 3, p. 420–428, 2002b.

ANNETT, R.; HABIBI, H. R.; HONTELA, A. Impact of glyphosate and glyphosate-based herbicides on the freshwater environment. **Journal of Applied Toxicology**, v. 34, n. 5, p. 458–479, 2014.

ARAÚJO, A. S. F. DE et al. Biodegradação de glifosato em dois solos brasileiros. **Revista Ecotoxicologia e Meio Ambiente, Curitiba**, v. 13, p. 157–164, 2003.

ATTAR, E.; BULUN, S. E. Aromatase inhibitors: the next generation of therapeutics for endometriosis? **Fertility and Sterility**, v. 85, n. 5, p. 1307–1318, 2006.

BENBROOK, C. M. Trends in glyphosate herbicide use in the United States and globally. **Environmental Sciences Europe**, v. 28, n. 1, p. 1–15, 2016.

CARNEIRO, F. F. et al. **Dossiê ABRASCO: Um Alerta sobre os Impactos dos Agrotóxicos na Saúde**. [s.l.: s.n.].

CASSAL, V. B. et al. AGROTÓXICOS: UMA REVISÃO DE SUAS CONSEQUÊNCIAS PARA A SAÚDE PÚBLICA. **Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental**, v. 18, n. 1, p. 437–445, 7 abr. 2014.

COSTA, V. I. DO B. DA; MELLO, M. S. DE C. DE; FRIEDRICH, K. Exposição ambiental e ocupacional a agrotóxicos e o linfoma não Hodgkin. **Saúde em Debate**, v. 41, n. 112, p. 49–62, 2017.

COUTINHO, C. F. B. et al. Direct determination of glyphosate using hydrophilic interaction chromatography with coulometric detection at copper microelectrode. **Analytica Chimica Acta**, v. 592, n. 1, p. 30–35, 2007.

COUTINHO, C. F. B.; MAZO, L. H. Complexos Metálicos com o Herbicida Glifosato: Revisão. **Química Nova**, v. 28, n. 6, p. 1038–1045, 2005.

DE ALMEIDA, L. K. S. et al. A novel colorimetric sensor strip for the detection of glyphosate in water. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 206, p. 357–363, 2015.

DUKE, S. O.; POWLES, S. B. Glyphosate: a once-in-a-century herbicide. **Pest Management Science**, v. 64, p. 319–325, 2008.

EDGE, C. B. et al. Laboratory and field exposure of two species of juvenile amphibians to a glyphosate-based herbicide and *Batrachochytrium dendrobatidis*. **Science of the Total Environment**, v. 444, p. 145–152, 2013.

GARCIA, A. F.; ROLLEMBERG, M. DO C. Determinação Voltamétrica do Herbicida Glifosato em Águas Naturais Utilizando Eletrodo de Cobre. **Química Nova**, v. 30, n. 7, p. 1592–1596, 2007.

GARCÍA DE LLASERA, M. P. et al. Matrix solid-phase dispersion extraction and determination by high-performance liquid chromatography with fluorescence detection of residues of glyphosate and aminomethylphosphonic acid in tomato fruit. **Journal of Chromatography A**, v. 1093, n. 1–2, p. 139–146, 2005.

GASNIER, C. et al. Glyphosate-based herbicides are toxic and endocrine disruptors in human cell lines. **Toxicology**, v. 262, n. 3, p. 184–191, 2009.

HERBERT, L. T. et al. Effects of field-realistic doses of glyphosate on honeybee appetitive behaviour. **The Journal of Experimental Biology**, v. 217, p. 3457–3464, 2014.

INTERNATIONAL AGENCY FOR RESEARCH ON CANCER. **IARC Monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans - volume 112: Some organophosphate insecticides and herbicides - Glyphosate**. [s.l.: s.n.]. v. 112

- LAUBE, N.; MOHR, B.; HESSE, A. Laser-probe-based investigation of the evolution of particle size distributions of calcium oxalate particles formed in artificial urines. **Journal of Crystal Growth**, v. 233, n. 1–2, p. 367–374, 2001.
- LIU, C. M. et al. Degradation of the herbicide glyphosate by members of the family Rhizobiaceae. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 57, n. 6, p. 1799–1804, 1991.
- MARTINS, J. **Confederação da Agricultura e Pecuária do Brasil (CNA) - Balanço 2016 Perspectiva 2017**. [s.l.: s.n.].
- MORAES, F. C. et al. Direct electrochemical determination of glyphosate at copper phthalocyanine/multiwalled carbon nanotube film electrodes. **Electroanalysis**, v. 22, n. 14, p. 1586–1591, 2010.
- NELSON, D. L.; COX, M. M. **Princípios de Bioquímica de Lehninger**. 5. ed. Porto Alegre: Artmed, 2011.
- PINTADO, S. et al. Electrochemical determination of glyphosate in waters using electrogenerated copper ions. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 7, n. 3, p. 2523–2530, 2012.
- PRASAD, B. B.; JAUHARI, D.; TIWARI, M. P. Doubly imprinted polymer nanofilm-modified electrochemical sensor for ultra-trace simultaneous analysis of glyphosate and glufosinate. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 59, p. 81–88, 2014.
- SÁNCHEZ-BAYO, F.; HYNE, R. V.; DESSEILLE, K. L. An amperometric method for the detection of amitrole, glyphosate and its aminomethyl-phosphonic acid metabolite in environmental waters using passive samplers. **Analytica Chimica Acta**, v. 675, n. 2, p. 125–131, 2010.
- SCHINASI, L.; LEON, M. E. Non-hodgkin lymphoma and occupational exposure to agricultural pesticide chemical groups and active ingredients: A systematic review and meta-analysis. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, v. 11, n. 4, p. 4449–4527, 2014.
- SETZNAGL, S.; CESARINO, I. Copper nanoparticles and reduced graphene oxide modified a glassy carbon electrode for the determination of glyphosate in water samples. **International Journal of Environmental Analytical Chemistry**, p. 1–13, 3 fev. 2020.
- SIERRA, E. V. et al. Electrooxidación de glifosato sobre electrodos de níquel y cobre. **Química Nova**, v. 31, n. 2, p. 220–226, 2008.
- SIMPSON, E. R. et al. Aromatase Cytochrome P450, The Enzyme Responsible for Estrogen Biosynthesis *. **Endocrine Reviews**, v. 15, n. 3, p. 342–355, 2014.
- SOUZA, T. A. DE et al. Estudo de recuperação de glifosato e AMPA derivados em solo utilizando-se resinas nacionais. **Química Nova**, v. 29, n. 6, p. 1372–1376, 2006.
- TEÓFILO, R. F. et al. Experimental Design Employed to Square Wave Voltammetry Response Optimization for the Glyphosate Determination. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 15, n. 6, p. 865–871, 2004.
- THONGPRAKAIKANG, S. et al. Glyphosate induces human breast cancer cells growth via estrogen receptors. **Food and Chemical Toxicology**, v. 59, p. 129–136, 2013.

COMPORTAMENTO DE CONTAMINANTES ORGÂNICOS EM SUBSUPERFÍCIE

Data de aceite: 04/05/2020

Data para submissão: 12/02/2020

Vivian Maria de Arruda Magalhães

Universidade Federal do Rio Grande do Norte
Natal – RN

<http://lattes.cnpq.br/2110588393272063>

Oswaldo Chiavone Filho

Universidade Federal do Rio Grande do Norte
Natal – RN

<http://lattes.cnpq.br/2621516646153655>

Marilda Mendonça Guazzelli Ramos Vianna

Universidade de São Paulo
São Paulo – SP

<http://lattes.cnpq.br/0798435300280612>

RESUMO: A preocupação com a poluição ambiental vem crescendo ao longo dos anos, especialmente entre especialistas da área. Os contaminantes podem ser transportados entre os diferentes compartimentos ambientais, podendo permanecer sorvidos no solo, dissolvidos nas águas subterrâneas e superficiais, ou presentes na fase vapor. A distribuição dos contaminantes entre as fases é determinada por suas propriedades, como solubilidade, densidade, viscosidade e pressão de vapor; pelas características de adsorção do

solo; e pela degradação dos contaminantes. A tendência de um contaminante particionar de uma fase para outra pode ser descrita por coeficientes de partição, como coeficiente de distribuição, solubilidade e constante de Henry. No meio subterrâneo, até cinco fases distintas podem ser formadas: fases separadas, subdivididas em livre e residual, fase vapor, fase dissolvida e fase sorvida. A remoção ou tratamento de áreas contaminadas por poluentes orgânicos é especialmente urgente, devido à elevada toxicidade e persistência no meio desses compostos. Para isso, é de grande importante que haja um entendimento prévio das características e propriedades do meio e dos contaminantes para uma melhor compreensão da distribuição nas diferentes fases, considerando ainda que esses particionamentos variam com o tempo devido à dinâmica do processo e a necessidade em reestabelecer o equilíbrio. Assim, este capítulo apresenta conceitos sobre solo, contaminantes orgânicos, com ênfase nos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, e seus mecanismos de partição em subsuperfície, apresentando os fenômenos que regem a distribuição entre as fases.

PALAVRAS-CHAVE: Solo contaminado; Mecanismos de partição; NAPL; HPAs; Fase dissolvida.

ABSTRACT: Concern about environmental pollution has grown over the years, especially among specialists in the environmental field. Contaminants can be transported between different environmental compartments, and can remain sorbed in the soil, dissolved in ground and surface water, or present in the vapor phase. The contaminants distribution between the phases is determined by their properties, such as solubility, density, viscosity and vapor pressure; by the soil sorption characteristics; and by the degradation of contaminants. The tendency for a contaminant to partition from one phase to another can be described by partition coefficients, such as the distribution coefficient, solubility and Henry constant. In the underground environment, up to five distinct phases can be formed: separate phases, subdivided into free and residual phases, vapor phase, dissolved phase and sorbed phase. The removal or treatment of contaminated areas by organic pollutants is especially urgent, due to their high toxicity and persistence in the environment. For this, a prior understanding of the characteristics and properties of the environment and of the contaminants is extremely important for a better understanding of the contaminants distribution in the different phases, considering that these partitions vary with time due to the dynamics of the process and the need to restore the equilibrium. Thus, this chapter presents concepts about soil, organic contaminants, focusing on polycyclic aromatic hydrocarbons, and the subsurface partition mechanisms, presenting the phenomena that govern the phase distribution.

KEYWORDS: Contaminated soil; Partitioning mechanism; NAPL; PAHs; Dissolved phase.

1 | INTRODUÇÃO

O solo foi considerado o “biomaterial mais complexo do planeta”, atuando como habitat de organismos vivos, fonte e reciclador de nutrientes, mediador de carbono e regulador hidrológico da qualidade e quantidade da água, sendo muito importante para a vida no planeta (DUARTE; MATOS; SENESI, 2018)2004.

A contaminação do solo é um problema atual e vêm sendo bastante discutido entre especialistas da área ambiental. O solo pode ser considerado uma fonte secundária de contaminação, em menor escala, visto que os contaminantes podem ser transportados entre os compartimentos ambientais, propagando-se pelo ar, águas subterrâneas e superficiais, aumentando os riscos envolvidos (SUN et al., 2018). Logo, a remoção ou tratamento do solo contaminado por poluentes orgânicos é especialmente urgente.

Nos últimos anos, as intensas atividades industriais foram prejudiciais ao meio ambiente, originando diversos locais contaminados. A composição de poluentes

no ambiente vem mudando com o desenvolvimento das indústrias e o absentismo do homem em relação a essas questões ambientais, não aplicando medidas adequadas de proteção ambiental, levando conseqüentemente a um aumento de áreas contaminadas. Em certos casos, podem se tornar economicamente inúteis, inviáveis à prática da agricultura e construção de moradias, devido aos riscos à saúde dos organismos vivos.

Assim, com o rápido crescimento econômico induzindo os homens a provocar distúrbios, intencional ou não intencionalmente, no meio ambiente, os solos estão sujeitos a graus variados de contaminação por diferentes tipos de poluentes. Atualmente, os poluentes mais frequentes em contaminações são provenientes de resíduos industriais, resíduos sólidos urbanos, acidentes ou vazamentos de óleo, agrotóxicos, fármacos e metais pesados, podendo atingir níveis altos de concentrações, suficientes para provocar efeitos tóxicos, causando danos aos seres vivos (VODYANITSKII; KIRILOVA, 2015).

De acordo com o Banco de Dados Nacional de Áreas Contaminadas, criado pelo CONAMA, dentre os 27 estados brasileiros, apenas São Paulo, Minas Gerais e Rio de Janeiro aplicam o gerenciamento de áreas contaminadas. E, com base em relatórios de áreas contaminadas e reabilitadas, 6.110 áreas foram registradas em São Paulo (CETESB, 2018), 662 áreas em Minas Gerais (FEAM, 2018) e 328 áreas no Rio de Janeiro (INEA, 2015), em que a maior proporção de contaminação nos três estados ocorre por postos de combustíveis. São Paulo destaca-se como o estado com maior número de postos de combustíveis, os quais são responsáveis por 72% das áreas contaminadas no estado (CETESB, 2018).

A cidade de Natal, no Rio Grande do Norte, possui a água subterrânea como principal fonte de abastecimento de água da população, contribuindo com mais de 70% do abastecimento. Além disso, o sistema hídrico subterrâneo da cidade é formado por um sistema hidráulico único, tornando o aquífero complexo e indiferenciado, dificultando o controle de qualidade do aquífero em relação a potabilidade da água (DIAS, 2012).

A partir de um levantamento realizado em 2009 acerca da regularidade de postos de combustíveis na cidade de Natal, foram identificados 110 postos de combustíveis em funcionamento, o que corresponde a 473 tanques, e apenas 26% dos tanques seguiam as normas técnicas correspondentes. Entre as irregularidades, muitos postos funcionavam com tanques com idade superior a 20 anos, tanques muito antigos, mais propensos a vazamentos (DIAS, 2012). Portanto, apesar de não haver um gerenciamento de áreas contaminadas na cidade de Natal, pode-se observar através dos dados apresentados que a contaminação por postos de combustíveis é uma problemática da cidade, que afeta fortemente também outros estados do Brasil, como São Paulo.

A própria Resolução 273/2000 do CONAMA, que estabelece diretrizes para o licenciamento ambiental de postos de combustíveis e serviços, comenta sobre um aumento significativo em vazamentos em tanques de combustíveis nos últimos anos devido à manutenção inadequada ou insuficiente, da obsolescência do sistema e equipamentos, da falta de treinamento de pessoal, e da ausência e/ou uso inadequado de sistemas confiáveis para a detecção de vazamento (CONAMA, 2000).

Postos de combustíveis são considerados fontes potenciais de contaminação, devido ao grande número de incidentes envolvendo derivados de petróleo e outros combustíveis, com substâncias perigosas presentes em óleo diesel e gasolina, podendo atingir água subterrânea, solo e ar. A gasolina possui menor viscosidade, sendo constituída por hidrocarbonetos mais leves, mais solúveis e voláteis. Já o diesel é composto por hidrocarbonetos mais pesados, com menor solubilidade e volatilidade, o que torna mais difícil o tratamento por sua contaminação (OH; SHIN, 2014).

Entre os contaminantes presentes na combustão do diesel e gasolina estão os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs), os quais podem ser originados ainda a partir de fontes como a queima de carvão e madeira, fotocopiadoras, exaustão oriunda de incineração de rejeitos, fumaça do cigarro, além de vários processos industriais, como a produção de alumínio e a gaseificação do coque. Os HPAs correspondem a uma classe de poluentes orgânicos composta por anéis aromáticos fundidos com alta toxicidade, efeitos cancerígenos e persistência no meio ambiente (FERRARESE; ANDREOTTOLA; OPREA, 2008; WEI et al., 2014).

Em geral, os HPAs representam ainda cerca de 85% da composição total do creosoto, uma mistura complexa de óleo pesado formado por até 200 compostos orgânicos em baixas concentrações, muito usado como preservativo de madeiras. A contaminação por creosoto é um problema global, inclusive no Brasil, e está associada a usinas de gás manufaturadas, plantas de preservação de madeira e obras de destilação de alcatrão (FORSEY, 2004).

A avaliação da contaminação em áreas contaminadas por poluentes orgânicos requer planos de pesquisa multidisciplinares. Trata-se de uma tarefa desafiadora, a compreensão da distribuição espacial e temporal da contaminação, a quantificação e o mapeamento da área, as formas de ligação e a acessibilidade dos poluentes orgânicos no solo.

2 | SOLO

O solo é um produto do intemperismo das rochas formado ao longo de milhares de anos. Constituído por minerais e componentes orgânicos, que compõem a parte

sólida, além da fase fluida representada por líquidos e gases que preenchem os espaços porosos, habitado por organismos vivos. Os intemperismos ocorrem por um conjunto de processos químicos, físicos e biológicos que promovem constantes modificações na natureza. Esses processos dependem de fatores como material de origem, clima, relevo, organismos e tempo de exposição, sendo estes responsáveis pelas características e propriedades físicas, químicas e físico-químicas de cada formação. Assim, o solo é um material muito heterogêneo em constante alteração, sendo considerado um sistema dinâmico, multifásico e complexo (ABNT, 1995; BRAGATO, 2006; EMBRAPA, 2006). Braga et al. (2006) apresentam, em termos médios, a seguinte proporção para os componentes do solo: 45% de minerais, 5% de matéria orgânica, 25% de água e 25% de ar (BRAGA et al., 2006).

A fração inorgânica é representada pelos minerais constituintes do material de origem do solo e dos minerais formados durante os processos de intemperismo, enquanto a matéria orgânica é proveniente da decomposição de animais e vegetais, fragmentos de carvão, biomassa meso e microbiana, além dos compostos orgânicos naturais do solo, que podem estar associados aos minerais. Solos em maior profundidade apresentam menor teor de matéria orgânica e menor quantidade de microrganismos, pois encontram-se mais distantes do local onde ocorrem os processos de decomposição (BRAGATO, 2006).

As propriedades físicas e químicas do solo são muito importantes para um melhor entendimento do comportamento de diferentes substâncias no meio. As propriedades físicas do solo, como textura, estrutura, densidade, porosidade e permeabilidade, estão diretamente relacionadas à dissipação da pluma de contaminação e mecanismos de atenuação natural dos poluentes. As propriedades químicas do solo, principalmente pH, capacidade de troca catiônica e matéria orgânica, têm grande influência nos processos de contaminação e atenuação dos poluentes no meio (CETESB, 2019).

O tamanho das partículas do solo, dependente do processo geológico de formação, permite a classificação da textura dos solos baseada no diâmetro da partícula, o qual pode ser determinado em análises granulométricas através de ensaios de peneiramento e sedimentação. De acordo com o sistema de classificação de solos fornecida pela Associação Brasileira de Normas Técnicas NBR 6502 (ABNT, 1995), as partículas sólidas estão divididas com base no diâmetro das partículas nas seguintes categorias: argila (inferior a 0,002 mm), silte (entre 0,002 e 0,06 mm), areia (entre 0,06 e 2 mm), pedregulho (entre 2 e 60 mm), pedra (entre 60 e 200 mm) e matacão (superior a 200 mm).

A textura do solo pode apresentar diferentes proporções de areia, silte e argila. Solos arenosos possuem grande capacidade de absorção de água e baixa capacidade de troca catiônica e não apresentam coesão e plasticidade. Solos

siltosos apresentam pouca plasticidade, baixa capacidade de troca catiônica e ligeira coesão. Os solos argilosos caracterizam-se pela presença de coesão, plasticidade, elevada capacidade de troca catiônica e, no geral, possuem baixa permeabilidade e pouca aeração.

A estrutura está relacionada ao arranjo entre partículas e vazios, podendo ser avaliada por meio da densidade, macro e microporosidade, resistência à penetração, permeabilidade, entre outros. A densidade é definida pela relação entre a massa de solo seco e o volume total, ocupado pelas partículas e poros. A porosidade é representada por espaços entre e dentro dos agregados, os quais são ocupados por água ou ar, e divide-se em: microporosidade, composta por espaços menores (microporos – diâmetro menor que 0,05 mm) relacionados à retenção e armazenamento da água no solo por capilaridade; e macroporosidade, composta por poros maiores (macroporos – diâmetro maior que 0,05 mm) que permitem a passagem da água por ação da gravidade, sendo responsáveis pela drenagem e aeração. A permeabilidade está relacionada a capacidade de escoamento da água através da conexão entre os poros do solo, sendo uma propriedade dependente, por exemplo, da temperatura, estrutura do solo, do grau de saturação e índice de vazios. Pode ser medida pela condutividade hidráulica do meio através da Lei de Darcy (WEIL; BRADY, 2016).

O pH refere-se à quantidade de íons H^+ existentes no solo e é um dos fatores mais importantes na indicação da qualidade do solo e na avaliação e aplicação de processos de remediação de meios contaminados, devido à sua grande influência na disposição de elementos químicos, favorecendo ou não a liberação dos elementos e a reatividade (EMBRAPA, 2010).

A capacidade de troca catiônica (CTC) do solo representa a quantidade de cátions trocáveis ligadas à superfície do material. As partículas de solo possuem cargas negativas e a CTC refere-se à quantidade de cátions e moléculas polarizadas atraídos e que podem se ligar ao material de forma reversível. Assim, a CTC é calculada pela soma dos cátions trocáveis (Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , H^+ , Al^{3+}) em relação a massa de amostra seca (CETESB, 2019; EMBRAPA, 2010).

Quanto à classificação pelo teor de óxidos de ferro, o solo pode ser separado em: hipoférrico, solos com baixo teor de óxidos de ferro, teor menor que 80 g/kg; mesoférrico, com médio teor, variando de 80 a 180 g/kg; férrico, solos com alto teor, variando de 180 a 360 g/kg; ou perférrico, solos com teor muito alto, maior que 360 g/kg (EMBRAPA, 2006).

3 | CONTAMINANTES ORGÂNICOS

Os poluentes orgânicos são divididos em classes, sendo os mais frequentemente encontrados no solo os hidrocarbonetos de óleos (como alcanos, cicloalcanos, alcenos), clorados, hidrocarbonetos monoaromáticos, hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs), pesticidas e seus produtos de degradação. A ocorrência global e os efeitos adversos dos poluentes orgânicos ocasionaram uma crescente preocupação, pois alguns são considerados tóxicos, persistentes e bioacumuláveis, podendo ser transportados por longas distâncias (DUARTE; MATOS; SENESI, 2018; SUN et al., 2018). O avanço das técnicas analíticas, como cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massa (GCMS), contribuiu para a identificação e quantificação de concentrações baixas de uma grande variedade de poluentes orgânicos, especialmente no solo.

Ainda assim, faz-se necessário o aprimoramento de metodologias analíticas avançadas para solucionar algumas dificuldades ainda existentes, como: detecção de concentrações em amostras de solo extremamente baixas; extração eficiente para remoção dos poluentes do solo, devido à força de suas interações com os componentes orgânicos e inorgânicos do solo; poluentes com propriedades químicas muito diferentes; falta de padrões analíticos que possibilitem a quantificação, pois alguns poluentes orgânicos e produtos de degradação ainda não podem ser quantificados (DUARTE; MATOS; SENESI, 2018).

Os HPAs são um grupo de compostos formados pela fusão de dois ou mais anéis aromáticos, obtidos a partir da combustão incompleta de praticamente toda matéria orgânica, como carvão, petróleo, gás, madeira, lixo ou outras substâncias orgânicas como tabaco e carne grelhada (ATSDR, 1995). São considerados contaminantes persistentes e pouco disponíveis no meio, pois podem estar fortemente ligados à matriz do solo, pelos constituintes orgânicos e minerais. Aproximadamente 130 HPAs já foram identificados, entre os quais 16 são classificados como poluentes prioritários pela Agência de Proteção Ambiental dos EUA (US EPA), os quais estão presentes na Figura 1 (SHIH et al., 2016; YAN et al., 2004).

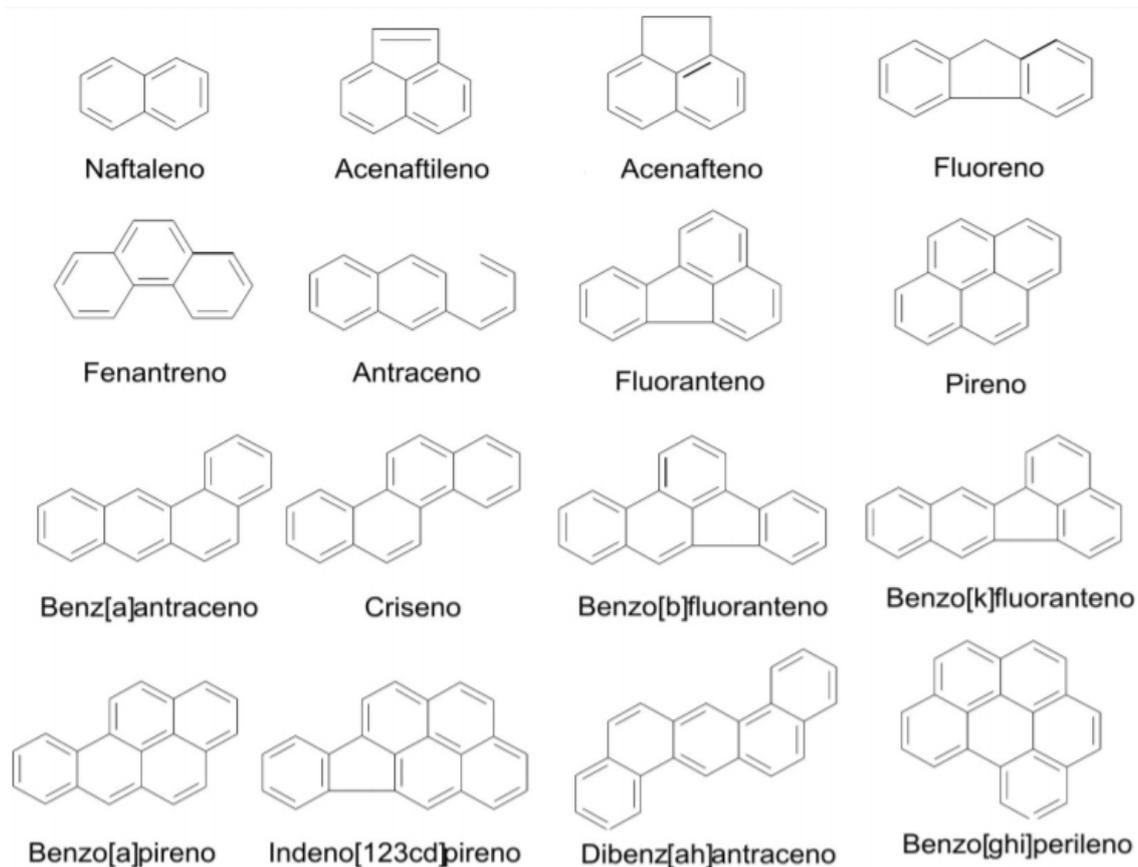


Figura 1. Estrutura e nomenclatura dos 16 HPAs listados como poluentes prioritários pela US EPA.

Os HPAs geralmente ocorrem naturalmente em misturas complexas, não como compostos individuais. Em sua forma individual pura, na maioria das vezes, aparecem como sólidos incolores, brancos ou levemente verde-amarelo, com odor suave e agradável. Podem ser usados em medicamentos, na fabricação de corantes, plásticos e pesticidas, ou ainda podem estar contidos no asfalto, carvão, petróleo bruto, creosoto e alcatrão de hulha. Podem ocorrer em todos os compartimentos ambientais: ar, água e solo (ATSDR, 1995).

Os HPAs são caracterizados por possuírem alta hidrofobicidade, conseqüentemente, essas espécies tendem a ficar sorvidas no solo (KUEPER et al., 2003; RIVAS, 2006; SUN et al., 2018). Em termos gerais, os parâmetros que mais influenciam a sorção dos HPAs no solo são a solubilidade dos diferentes compostos e a fração orgânica do solo. Porém, outros fatores potenciais também exercem alguma influência na sorção devido a interferência na solubilidade de compostos aromáticos, como: temperatura, salinidade ou presença de matéria orgânica dissolvida (RIVAS, 2006).

O fenômeno conhecido por “sequestro” está intimamente relacionado ao processo de sorção. Trata-se de um estágio de envelhecimento, no qual há um fortalecimento da sorção das substâncias hidrofóbicas ao longo do tempo, apresentando assim menor disponibilidade à extração química e biorremediação.

Fisicamente, esse processo consiste na interação das substâncias sorvidas com a matéria orgânica condensada e com microporos inacessíveis presentes no geossorvente (RIVAS, 2006).

O solo ainda é capaz de sorver compostos apolares, como os HPAs, na superfície dos minerais por forças de Van der Waals (WATTS; LOGE; TEEL, 2006). Sui et al. (2016) observaram interações por adsorção entre os HPAs e a superfície interior de nanoporos de sílica decorrente predominantemente de forças de Van der Waals (SUI et al., 2016). Lion (1990) confirma que o solo com baixo teor de carbono orgânico (teor de carbono fracionário menor que 0,001) é suficiente para dominar a partição de fenantreno, usado como modelo de HPA no estudo, e provavelmente causar um impedimento cinético à sua retirada do solo (LION, 1990).

Segundo Sui et al. (2016), é possível acontecer uma competição à adsorção entre os compostos HPAs numa mistura, podendo estar associados às suas concentrações relativas. Em seu estudo, observaram uma competição entre fenantreno e pireno, que foi atribuída à semelhança entre as propriedades físico-químicas desses compostos. De acordo com Yuan et al. (2010) e Cornelissen et al. (2005), a adsorção de HPAs no solo geralmente ocorre em duas etapas: a primeira envolvendo adsorção não competitiva, onde os HPAs ocupam rapidamente alguns locais de adsorção hidrofóbica facilmente acessíveis; e a segunda etapa envolvendo adsorção competitiva, onde os HPAs ocupam os locais mais difíceis de alcançar, como microporos (CORNELISSEN et al., 2005; YUAN et al., 2010).

Alguns HPAs podem evaporar da superfície dos sólidos diretamente para o ar (ATSDR, 1995). Um estudo de transferência de HPAs entre ar e solo apresentado por Sun et al. (2018) mostrou que os compostos de menor massa molecular eram mais facilmente volatilizados a partir do solo, enquanto os de maior massa molecular foram mais facilmente adsorvidos pelo solo, devido à maior hidrofobicidade, e exibiram uma deposição líquida da atmosfera, menor tendência a volatilização (SUN et al., 2018). Além disso, observou-se que a umidade do solo poderia acelerar a volatilização dos HPAs do solo. Mendes et al. (2019) avaliaram a distribuição do naftaleno e a redução de massa no sólido, líquido e vapor através do balanço de massa. O monitoramento de cada fase permitiu a avaliação das variabilidades ao longo do processo, demonstrando a importância de avaliar a presença de compostos orgânicos semi-voláteis e voláteis na fase vapor durante a remediação, para que haja maior controle do sistema.

Os HPAs são considerados o grupo mais amplamente distribuído de agentes com potencial de causar câncer em humanos presentes no ambiente, sendo vários deles classificados como cancerígenos por diversas agências internacionais. Nos sistemas aquáticos, a toxicidade desses compostos aumenta com o aumento do peso molecular, e a bioacumulação tende a ser rápida (RIVAS, 2006). Além disso,

verificou-se que os HPAs alteram a abundância de genes funcionais nos solos, e são capazes de danificar as defesas antioxidantes enzimáticas e não enzimáticas e prejudicar a saúde humana (SUN et al., 2018).

O Departamento de Saúde e Serviços Humanos dos Estados Unidos (DHHS) determinou que o benz(a)antraceno, benzo(b)fluoranteno, benzo(j)fluoranteno, benzo(k)fluoranteno, benzo(a)pireno, dibenz(a, h)antraceno e indeno(1,2,3-c,d)pireno são cancerígenos em animais. A Agência Internacional de Pesquisa em Câncer (IARC), da Organização Mundial de Saúde das Nações Unidas, determinou que: benz(a)antraceno e benzo(a)pireno provavelmente são cancerígenos para os seres humanos; benzo(b)fluoranteno, benzo(j)fluoranteno, benzo(k)fluoranteno e indeno(1,2,3-c,d)pireno são possivelmente carcinogênicos para os seres humanos; e antraceno, benzo(g, h, i)perileno, benzo(e)pireno, criseno, fluoranteno, fluoreno, fenantreno e pireno não são classificáveis quanto à sua carcinogenicidade para seres humanos. A US EPA determinou que benz(a)antraceno, benzo(a)pireno, benzo(b)fluoranteno, benzo(k)fluoranteno, criseno, dibenz(a, h)antraceno e indeno(1,2,3-c,d)pireno são prováveis agentes cancerígenos humanos e que o acenafileno, antraceno, benzo(g, h, i)perileno, fluoranteno, fluoreno, fenantreno e pireno não são classificáveis quanto à carcinogenicidade humana. O acetafeno não foi classificado para efeitos carcinogênicos pelo DHHS, IARC ou US EPA (ATSDR, 1995).

4 | FASE OLEOSA: LNAPL E DNAPL EM SUBSUPERFÍCIE

Fase líquida não aquosa (NAPL, do inglês *nonaqueous phase liquid*) é um termo usado para representar a fase oleosa, formada por compostos orgânicos com baixa solubilidade em água. As diferenças físicas e químicas entre um NAPL e a água resultam em uma interface física entre os componentes da mistura, uma superfície divisória física entre as fases, devido à imiscibilidade (HULING; WEAVER, 1991).

Os NAPLs foram divididos em duas categorias gerais de acordo com a densidade do líquido em relação a água: DNAPL (do inglês, *dense nonaqueous phase liquid*), que representa a fase oleosa mais densa que a água; e LNAPL (do inglês, *light nonaqueous phase liquid*), que representa a fase oleosa menos densa que a água (HULING; WEAVER, 1991).

Os NAPLs podem aparecer no meio subterrâneo em até cinco fases distintas: fase separada ou NAPL, subdividida em fases livre e residual, fase vapor, fase dissolvida e fase sorvida. É possível acontecer partições frequentemente entre as fases devido à dinâmica do processo e a necessidade em reestabelecer o equilíbrio. A distribuição dos contaminantes entre as fases é determinada por suas propriedades, como solubilidade, densidade, viscosidade e pressão de vapor; pelas

características de sorção do solo; e pela degradação dos contaminantes.

A fase residual ocorre em resposta a instabilidades hidrodinâmicas na escala de poros e será formada tanto em meios insaturados (camada acima do nível d'água) quanto em meios saturados. O NAPL residual é considerado como uma fase separada sem mobilidade, em que o óleo permanece retido nos poros por forças capilares, na forma de gânglios (Figura 2) (KUEPER et al., 2003).

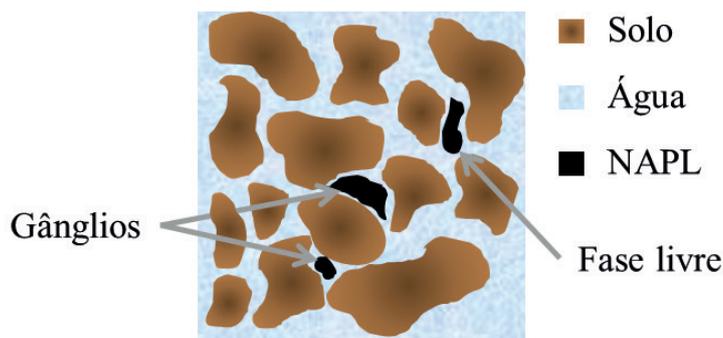


Figura 2. NAPL em fase livre e em fase residual, retido nos poros na forma de gânglio.

Fonte: Autoria própria.

Os compostos da mistura quando estão acima da solubilidade efetiva atingem grandes acúmulos e são denominados como fase livre ou próprio NAPL. Porém, diferente da fase residual, a fase livre é relativamente fácil de se mobilizar, ocupando poros interligados formando um corpo contínuo (Figura 2). As fases livre e residual são consideradas como fase separada ou imiscível e representam fonte de contaminação primária (KUEPER et al., 2003).

As gotículas de NAPL, tanto pela fase livre como pela fase residual, são expostas ao ar e à água na zona insaturada ou zona vadosa, que é a camada acima do lençol freático, permitindo a vaporização na fase do ar através das interfaces NAPL-ar, formando a fase vapor, e a solubilização na água nas interfaces NAPL-água, formando a fase dissolvida, também presente na zona saturada, camada abaixo do lençol freático. Os contaminantes podem ainda ser solubilizados nas interfaces ar-água, processo conhecido por volatilização. A fase dissolvida é capaz de promover o transporte dos contaminantes por longas distâncias (KUEPER et al., 2003). A fase sorvida é formada a partir da fase dissolvida pela interação com o material geológico, tanto pela fração inorgânica quanto pela fração orgânica do solo, assim não possui mobilidade no meio.

Após a liberação na superfície, o NAPL migrará vertical e lateralmente na subsuperfície, governado pela gravidade, fluatibilidade e forças capilares. No caso do LNAPL (Figura 3), o espalhamento ocorre até atingir uma camada de condutividade hidráulica muito baixa (pouco permeável) ou o nível do lençol freático. Enquanto

para o DNAPL, o espalhamento ocorre por longas profundidades até atingir uma camada com condutividade hidráulica muito baixa ou impermeável, sendo capaz de ultrapassar o lençol freático (Figura 4).

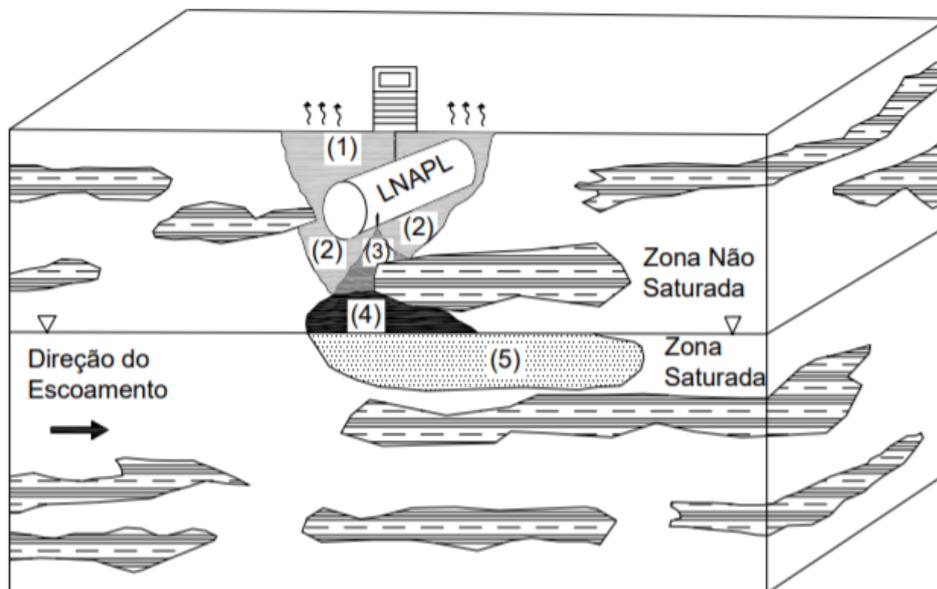


Figura 3. Representação de contaminação por LNAPL em subsuperfície, com as fases: (1) vapor, (2) adsorvida, (3) residual, (4) livre e (5) dissolvida.

Fonte: Penner (2005).

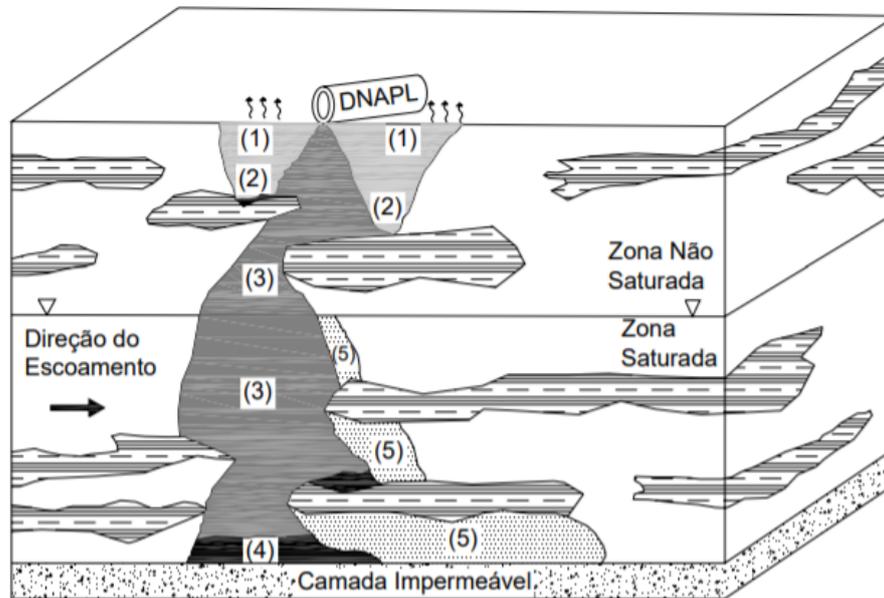


Figura 4. Representação de contaminação por DNAPL em subsuperfície, com as fases: (1) vapor, (2) adsorvida, (3) residual, (4) livre e (5) dissolvida.

Fonte: Penner (2005).

Em geral, quando o NAPL é formado por apenas um composto é chamado de NAPL de único componente, por exemplo o tetracloroeteno, que é usado como fluido de limpeza a seco. Já os NAPLs de múltiplos componentes, normalmente

encontrados no meio, são formados por dois ou mais compostos químicos. Misturas como gasolina, diesel e querosene de aviação fazem parte da classe dos LNAPLs. Os DNAPLs são representados por misturas como creosoto, alcatrão de hulha, óleos de bifenilas policloraradas e solventes clorados. As propriedades físico-químicas do DNAPL podem variar fortemente de uma área contaminada para outra de acordo com o uso e do histórico da área (KUEPER et al., 2003).

5 | GEOQUÍMICA DE CONTAMINANTES ORGÂNICOS: MECANISMOS DE PARTIÇÃO

Os contaminantes presentes na mistura NAPL podem particionar entre as fases dissolvida (presente na água), sorvida (interagindo com solo), vapor e separada ou NAPL, na forma livre ou residual, conforme a Figura 5. Por exemplo, os compostos do NAPL podem se dissolver durante o contato com a água subterrânea, ou adsorver em uma superfície sólida com subsequente dessorção em água subterrânea. A tendência de um contaminante particionar de uma fase para outra pode ser descrita por coeficientes de partição, como a constante da Lei de Henry para partição entre água e vapor. Os coeficientes de partição empíricos dependem das propriedades do meio subterrâneo e do NAPL. A compreensão acerca da distribuição de fases dos contaminantes é importante para aplicação das medidas corretivas do meio, considerando ainda que esse particionamento não é estático, varia com o tempo devido a ações corretivas e processos naturais (NEWELL et al., 1995).

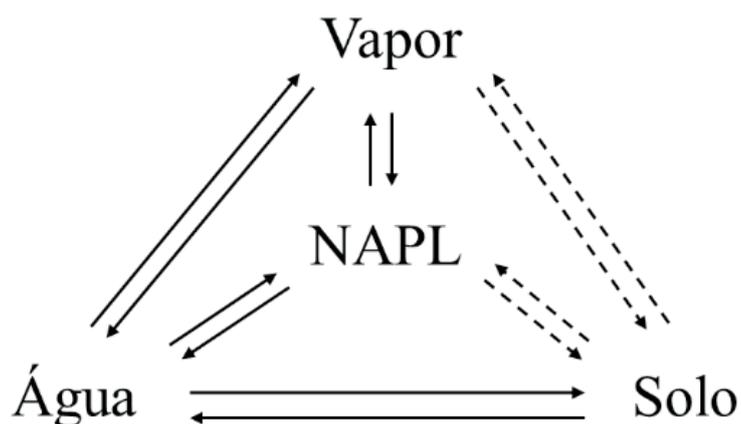


Figura 5. Particionamento do NAPL entre as quatro fases.

Fonte: Adaptado de NEWELL et al. (1995).

5.1 Sorção: fase dissolvida ↔ fase sorvida

O processo de interação entre os contaminantes e o material sólido do aquífero é definido pelo fenômeno de sorção, termo genérico que não considera a natureza do processo. A principal via de transferência para a fase sólida ocorre a partir da

fase dissolvida. Inúmeros parâmetros afetam o grau de sorção dos contaminantes, incluindo solubilidade, polaridade, carga iônica, pH, potencial redox, coeficiente de partição octanol/água (K_{ow}), além das características do material geológico (NEWELL et al., 1995).

A sorção pode ser classificada principalmente como adsorção e absorção. Adsorção é um fenômeno de superfície que se refere à interação dos componentes na superfície real da matéria sólida, tanto com a matéria orgânica quanto com o mineral, por forças de atração resultantes de cargas desequilibradas. Essas ligações podem estar relacionadas a forças relativamente fracas de curta distância, como Van der Waals, ou forças de longa distância, como forças eletrostáticas. A adsorção é apenas um dos mecanismos de retenção de substâncias orgânicas (FERREIRA, 2010).

A absorção é um fenômeno volumétrico relacionado à difusão dos contaminantes no espaço poroso dos grãos do solo. Nesse caso, a interação com a matéria orgânica do solo funciona como meio solubilizante capturando os contaminantes da água, fenômeno que pode ser expresso pelo coeficiente de partição octanol/água (FERREIRA, 2010).

O fenômeno de sorção causa um retardamento no transporte dos contaminantes no aquífero, fazendo com que suas taxas de migração sejam menores que a velocidade de escoamento da água subterrânea (AATDF, 1997). A razão entre a velocidade da água subterrânea e a velocidade do contaminante pode ser caracterizada pelo fator de retardo ou coeficiente de retardamento (R_F), parâmetro que descreve a interação entre o contaminante e o solo, sendo, portanto, um valor adimensional específico do local, estimado através da Equação 1.

$$R_F = 1 + (\rho_{\text{solo}}/n)K_D \quad \text{Equação 1}$$

Em que ρ_{solo} é o peso específico do solo seco, n é a porosidade do solo e K_D é o coeficiente de distribuição.

O K_D é função das propriedades do solo e da mistura de contaminantes. Ensaio em coluna e escala piloto devem ser realizados para obtenção de valores precisos de K_D , porém esse valor é frequentemente aproximado através da Equação 2 para os casos em que a fração orgânica é maior que 0,1%. O K_{OC} é o coeficiente de partição de carbono orgânico e f_{OC} é a fração de carbono orgânico do solo. O K_{OC} pode ser estimado por relações empíricas em função do K_{ow} (coeficiente de partição octanol/água) ou da solubilidade do composto. Quanto maior o K_{ow} , e conseqüentemente maior K_{OC} e K_D , maior a tendência do contaminante interagir com o material geológico, causando um maior retardamento da pluma de contaminação.

$$K_D = f_{OC} K_{OC} \quad \text{Equação 2}$$

A sorção dos compostos orgânicos no solo pode ocorrer em situações amenas ou reversíveis, sendo quimicamente extraíveis, e outras resistentes, sob forte sorção. Mesmo nos casos reversíveis, as espécies hidrofóbicas podem migrar para regiões menos acessíveis das partículas e para a matéria orgânica condensada, dificultando a dessorção, após certo tempo de contato com o solo, fenômeno conhecido por “sequestro”. Assim, quanto maior o tempo de contaminação do solo menor a capacidade de dessorção (FERREIRA, 2010; RIVAS, 2006). Durante esse processo, as interações com as matrizes orgânicas e inorgânicas ocorrem devido à presença de microporos inorgânicos, matéria orgânica do solo, particulados de carbono de combustão e líquidos orgânicos derramados (LUTHY et al., 1997).

5.2 Dissolução: NAPL ↔ fase dissolvida

Os NAPLs multicomponentes são líquidos que contêm mais de um composto químico com propriedades diferentes. O particionamento de NAPLs para a fase dissolvida está diretamente associado a solubilidade de seus constituintes, sendo uma das propriedades de maior influência no comportamento dos contaminantes no meio (KAIPPER, 2003). A solubilidade estabelece a concentração máxima do composto que pode estar dissolvida em água no equilíbrio. Assim, nos casos de detecção de concentração do composto na fase dissolvida acima de sua solubilidade aquosa, pode-se determinar o excedente como NAPL.

As propriedades dos compostos individuais diferem das propriedades da mistura. Os HPAs, por exemplo, apresentam-se na forma sólida enquanto compostos puros à temperatura ambiente, porém estão presentes no creosoto, que é uma mistura complexa encontrada na forma líquida à temperatura ambiente. Nesse caso, é necessário o cálculo da solubilidade líquida sub-resfriada para os constituintes da mistura que possam ser sólidos em seu estado puro, através da Equação 3. Essa equação deriva de princípios termodinâmicos fundamentais no tratamento de equilíbrios de fases (PRIDDLE; MACQUARRIE, 1994).

$$S_i^L = S_i^S \exp[6,8(T_m/T - 1)] \quad \text{Equação 3}$$

Onde S_i^L é a solubilidade do composto i líquido em fase aquosa, S_i^S é a solubilidade do composto i sólido em fase aquosa, T_m é a temperatura de fusão e T é a temperatura de operação.

A solubilidade efetiva descreve a solubilidade de um componente específico presente na mistura em água. Essa propriedade indica o comportamento dos compostos de uma mistura orgânica em equilíbrio com a fase aquosa. A solubilidade efetiva de cada constituinte da mistura, calculada pela Equação 4 com base na Lei de Raoult, é proporcional à sua fração molar na mistura, sendo necessário conhecer a composição da mesma (FORSEY, 2004; PRIDDLE; MACQUARRIE, 1994).

$$S_{ef,i} = X_i S_i^L$$

Equação 4

Em que $S_{ef,i}$ é a solubilidade efetiva do composto i da mistura, X_i é a fração molar do contaminante i na mistura e S_i^L é a solubilidade do composto i líquido em fase aquosa.

Essa abordagem é uma simplificação básica das relações físico-químicas referentes à dissolução, e trata-se de uma estimativa da solubilidade efetiva para uma mistura de hidrocarbonetos usada originalmente para o petróleo (PRIDDLE; MACQUARRIE, 1994). As diferenças entre as solubilidades em fase líquida e sólida dos HPAs aumentam de forma proporcional ao ponto de fusão. As solubilidades efetivas são menores que as solubilidades dos compostos puros líquidos visto que estão diretamente relacionadas à fração molar correspondente presente na mistura (KAIPPER, 2003).

5.3 Vaporização: NAPL ↔ fase vapor e Volatilização: fase dissolvida ↔ fase vapor

O particionamento de compostos orgânicos para a fase vapor ocorre por duas vias principais: vaporização a partir do NAPL e volatilização a partir da fase dissolvida. A lei de Raoult e a lei de Henry são úteis para descrever a partição com a hipótese do equilíbrio (NEWELL et al., 1995).

O fenômeno de particionamento entre as fases NAPL e vapor, descrito pela vaporização, ocorre na zona vadosa. Os vapores se dispersam no meio insaturado, espalhando a contaminação, podendo atingir a superfície e gerar um cenário de intrusão de vapores. A taxa de vaporização e as concentrações na fase vapor são proporcionais à pressão de vapor do composto, que aumenta com a temperatura. O mecanismo de vaporização para cálculo da concentração na fase vapor é regido pela Lei de Raoult, usada para soluções mais concentradas. Para um NAPL multicomponente, a pressão efetiva de vapor deve ser calculada para cada composto, sendo igual ao produto de sua pressão de vapor de componente único e sua fração molar na mistura, conforme Equação 5 (AATDF, 1997).

$$P_{ef,i} = X_{i,NAPL} (P_i^o / RT)$$

Equação 5

Em que P_{ef} é a pressão efetiva do composto i do NAPL na fase vapor, $X_{i,NAPL}$ é a fração molar do composto i no NAPL, P_i^o é a pressão de vapor do composto i puro, R é a constante universal dos gases ideais e T é a temperatura de operação.

Já o particionamento de componentes da fase dissolvida para a fase vapor é conhecido por volatilização. O fenômeno de volatilização é descrito pela Lei de Henry, para soluções diluídas, e a constante de Henry é definida como a concentração de equilíbrio na fase vapor dividida pela concentração de equilíbrio na água, conforme

Equação 6 (AATDF, 1997). Uma constante de Henry alta indica uma maior tendência do composto em ir para a fase vapor.

$$K_{H,PC} = P/C_a \quad \text{Equação 6}$$

Em que $K_{H,PC}$ é a constante de Henry com unidade atm.m³/mol, P é a pressão parcial do composto na fase vapor e C_a é a concentração do composto na fase dissolvida.

REFERÊNCIAS

AATDF. Geology and Contaminant Distribution. In: PROGRAM, Advanced Applied Technology Demonstration Facility for Environmental Technology (Org.). **Technol. Pract. Man. Surfactants Cosolvents**. Houston: CH2M HILL, 1997. Disponível em: <<https://clu-in.org/PRODUCTS/AATDF/chap3.htm>>. Acesso em: 23 out. 2019.

ABNT. **NBR 6502 - Rochas e solos**. [S.l.: s.n.], 1995.

ATSDR. **TOXICOLOGICAL PROFILE FOR POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS**. Atlanta: [s.n.], 1995. Disponível em: <<https://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp69.pdf>>. Acesso em: 26 ago. 2019.

BRAGA, Benedito. et al. **Introdução à engenharia ambiental: o desafio do desenvolvimento sustentável**. 2ª ed. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2006. Disponível em: <<http://www.bdpa.cnptia.embrapa.br/consulta/busca?b=ad&id=29967&biblioteca=vazio&busca=autoria:%22BRAGA, B.%22&qFacets=autoria:%22BRAGA, B.%22&sort=&paginacao=t&paginaAtual=1>>. Acesso em: 15 out. 2019.

BRAGATO, Marcia. **Tratamento “in-situ” de solo contaminado por derivado de petróleo e metais**. 2006. Biblioteca Digital de Teses e Dissertações da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006. Disponível em: <<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/3/3133/tde-15032007-011934/>>. Acesso em: 15 out. 2019.

CETESB. **Qualidade do Solo - Propriedades**. Disponível em: <<https://cetesb.sp.gov.br/solo/propriedades/>>. Acesso em: 15 out. 2019.

_____. **Relatório de Áreas Contaminadas e Reabilitadas no Estado de São Paulo**. São Paulo: [s.n.], 2018. Disponível em: <<https://cetesb.sp.gov.br/areas-contaminadas/relacao-de-areas-contaminadas/>>. Acesso em: 27 ago. 2019.

CONAMA. **RESOLUÇÃO CONAMA nº 273**. [S.l.: s.n.], 2000. Disponível em: <http://portal.pmf.sc.gov.br/arquivos/arquivos/pdf/17_01_2011_17.30.47.12d8482d5a7677bddd44bbc18cc3bcbb.pdf>. Acesso em: 16 out. 2019.

CORNELISSEN, Gerard et al. Extensive sorption of organic compounds to black carbon, coal, and kerogen in sediments and soils: Mechanisms and consequences for distribution, bioaccumulation, and biodegradation. **Environmental Science and Technology**, v. 39, n. 18, p. 6881–6895, 2005.

DIAS, Gilka da Mata. **Adequação Ambiental dos postos de combustíveis de Natal e recuperação da área degradada**. Natal: Ministério Público do Estado do Rio Grande do Norte, 2012. Disponível em: <<http://www.mpce.mp.br/wp-content/uploads/2018/05/Cartilha-Adequação-Ambiental-dos-Postos-de-Combustíveis-Natal.pdf>>. Acesso em: 16 out. 2019.

DUARTE, Regina M.B.O.; MATOS, João T.V.; SENESI, Nicola. Organic Pollutants in Soils. **Soil Pollut.** [S.l.]: Elsevier, 2018. p. 103–126. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-12-849873->

6.00005-4>.

EMBRAPA. **Conceitos de fertilidade do solo e manejo adequado para as regiões tropicais**. . Campinas: [s.n.], 2010. Disponível em: <<https://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/item/31004/1/BPD-8.pdf>>. Acesso em: 15 out. 2019.

EMBRAPA, Empresa Brasileira De Pesquisa Agropecuária. **Sistema brasileiro de classificação de solos**. [S.l.: s.n.], 2006.

FEAM. **Inventário de Áreas Contaminadas de Minas Gerais**. . Belo Horizonte: [s.n.], 2018. Disponível em: <http://feam.br/images/stories/2018/AREAS_CONTAMINADAS/Inventario_Areas_Contaminadas_2018.pdf>. Acesso em: 27 ago. 2019.

FERRARESE, Elisa; ANDREOTTOLA, Gianni; OPREA, Irina Aura. Remediation of PAH-contaminated sediments by chemical oxidation. **Journal of Hazardous Materials**, v. 152, n. 1, p. 128–139, 2008.

FERREIRA, Márcia Bezerra. **Estudo Paramétrico do Transporte e Remediação de HPA em Solo com o Programa Modflow**. 2010. 250 f. Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2010.

FORSEY, Steven Philip. In situ Chemical Oxidation of Creosote/Coal Tar Residuals: Experimental and Numerical Investigation. **Thesis**, 2004.

HULING, Scott G.; WEAVER, James W. EPA Ground Water Issue - DNAPL. **Environmental Research**, p. 1–12, 1991. Disponível em: <https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-06/documents/dnapl_issue_paper.pdf>.

INEA. **Avaliação de Áreas Contaminadas. Mapa de Áreas Contaminadas e Reabilitadas no Estado do Rio de Janeiro**. Rio de Janeiro: [s.n.], 2015. Disponível em: <<http://www.inea.rj.gov.br/Portal/Agendas/LicenciamentoAmbiental/Licenciamento-saiba-mais/GestaodeRiscoAmbientaTec/AvaliacaodeAreasContaminadas/index.htm>>. Acesso em: 27 ago. 2019.

KAIPPER, BEATRIZ INÊS ALMEIDA. **INFLUÊNCIA DO ETANOL NA SOLUBILIDADE DE HIDROCARBONETOS AROMÁTICOS EM AQUÍFEROS CONTAMINADOS POR ÓLEO DIESEL**. 2003. 199 f. Universidade Federal de Santa Catarina, 2003.

KUEPER, Bernard H et al. **An illustrated handbook of DNAPL transport and fate in the subsurface**. [S.l.: s.n.], 2003. v. 133. Disponível em: <www.environment-agency.gov.uk>.

LION, L. W. **Sorption and transport of polynuclear aromatic hydrocarbon in low-carbon aquifer materials**. . Ithaca: [s.n.], 1990.

LUTHY, Richard G. et al. Sequestration of hydrophobic organic contaminants by geosorbents. **Environmental Science and Technology**, v. 31, n. 12, p. 3341–3347, 1997.

MENDES, Gabriela Paupitz et al. Treatability studies of naphthalene in soil , water and air with persulfate activated by. **Journal of Environmental Sciences**, 2019.

NEWELL, Charles J. et al. Ground water issue: Light nonaqueous phase liquids. **United States Environmental Protection Agency**, p. 1–28, 1995. Disponível em: <<https://nepis.epa.gov/Exe/ZyPDF.cgi/10002DXR.PDF?Dockkey=10002DXR.PDF>>.

OH, Seok Young; SHIN, Dong Sik. Treatment of Diesel-Contaminated Soil by Fenton and Persulfate Oxidation with Zero-Valent Iron. **Soil and Sediment Contamination**, v. 23, n. 2, p. 180–193, 2014.

PENNER, Giovanni Chaves. **Estudo de caso da contaminação do solo e da água subterrânea por descarte de resíduos vinculados a óleos lubrificantes**. 2005. 286 f. Universidade de São Paulo,

2005.

PRIDDLE, Mark W.; MACQUARRIE, Kerry T.B. Dissolution of creosote in groundwater: an experimental and modeling investigation. **Journal of Contaminant Hydrology**, v. 15, n. 1–2, p. 27–56, 1994.

RIVAS, F. Javier. Polycyclic aromatic hydrocarbons sorbed on soils: A short review of chemical oxidation based treatments. **Journal of Hazardous Materials**, v. 138, n. 2, p. 234–251, 2006.

SHIH, Yu Jen et al. Treatability assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons contaminated marine sediments using permanganate, persulfate and Fenton oxidation processes. **Chemosphere**, v. 150, p. 294–303, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.01.112>>.

SUI, Hong et al. Modeling the adsorption of PAH mixture in silica nanopores by molecular dynamic simulation combined with machine learning. **Chemosphere**, v. 144, p. 1950–1959, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.10.053>>.

SUN, Jianteng et al. Organic contamination and remediation in the agricultural soils of China: A critical review. **Science of the Total Environment**, v. 615, p. 724–740, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.09.271>>.

VODYANITSKII, Yu. N; KIRILOVA, N P. Soil Contamination By Organic Micropollutants. **Annals of Agrarian Science**, v. 13, n. 3, 2015. Disponível em: <[http://agrscience.ge/article/view/1689%0Afile:///F:/Zotera database/storage/6QUVVSIU/1689.html](http://agrscience.ge/article/view/1689%0Afile:///F:/Zotera%20database/storage/6QUVVSIU/1689.html)>.

WATTS, Richard J.; LOGE, Franck; TEEL, Amy L. Improved Understanding of Fenton-Like Reactions for In Situ Remediation of Contaminated Groundwater Including Treatment of Sorbed Contaminants and Destruction of DNAPLs. p. 276, 2006. Disponível em: <<https://www.serdp-estcp.org/Program-Areas/Environmental-Restoration/Contaminated-Groundwater/Persistent-Contamination/ER-1288>>.

WEI, Yan Li et al. Association of soil polycyclic aromatic hydrocarbon levels and anthropogenic impacts in a rapidly urbanizing region: Spatial distribution, soil-air exchange and ecological risk. **Science of the Total Environment**, v. 473–474, p. 676–684, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.12.106>>.

WEIL, Ray R.; BRADY, Nyle C. **The nature and properties of soils**. 15th. ed. [S.l.]: Pearson Education, 2016.

YAN, Jian et al. Photomutagenicity of 16 polycyclic aromatic hydrocarbons from the US EPA priority pollutant list. **Mutation Research - Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis**, v. 557, n. 1, p. 99–108, 2004.

YUAN, Mingjiang et al. Adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons from water using petroleum coke-derived porous carbon. **Journal of Hazardous Materials**, v. 181, n. 1–3, p. 1115–1120, 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.05.130>>.

INVESTIGAÇÃO DA DEGRADAÇÃO DO FENOL EM MEIO AQUOSO UTILIZANDO PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO E IRRADIAÇÃO SOLAR

Data de aceite: 04/05/2020

Data de submissão: 06/03/2020

Oswaldo Chiavone-Filho

Universidade Federal do Rio Grande do Norte,
Departamento de Engenharia Química

Natal – RN, Brasil

<http://lattes.cnpq.br/2621516646153655>

Julia da Silveira Salla

Universidade Federal de Santa Maria, Programa
de Pós-Graduação em Engenharia Química
Santa Maria – RS, Brasil

<http://lattes.cnpq.br/0161157740868923>

Humberto Neves Maia de Oliveira

Universidade Federal do Rio Grande do Norte,
Departamento de Engenharia Química
Natal – RN, Brasil

<http://lattes.cnpq.br/7302633941782540>

André Luís Novais Mota

Universidade Federal Rural do Semi-Árido, Centro
de Engenharia
Mossoró – RN, Brasil

<http://lattes.cnpq.br/6655822329418320>

Cláudio Augusto Oller do Nascimento

Universidade de São Paulo, Departamento de
Engenharia Química
São Paulo – SP, Brasil

Endereço para acessar este CV: <http://lattes.cnpq.br/4246000555132285>

Edson Luiz Foletto

Universidade Federal de Santa Maria,
Departamento de Engenharia Química
Santa Maria – RS, Brasil

<http://lattes.cnpq.br/6550340290019699>

RESUMO: Os Processos Oxidativos Avançados (POAs) têm sido largamente investigados no tratamento de efluentes industriais e domésticos não-biodegradáveis em função de sua alta capacidade de oxidar compostos orgânicos. Em especial, o processo caracterizado pela combinação de radiação (visível ou UV) e peróxido de hidrogênio (H_2O_2) tem se mostrado promissor no tratamento de efluentes contendo carga orgânica. O presente trabalho investigou a degradação do fenol, um poluente altamente tóxico para a saúde e o meio ambiente, utilizando luz solar e H_2O_2 . Os experimentos de fotodegradação foram realizados em um reator solar parabólico, composto de quatro tubos de quartzo, onde foi analisada a influência dos principais parâmetros da reação: a razão estequiométrica H_2O_2 :Carbono(C), a concentração inicial de fenol em termos de carbono orgânico dissolvido (COD_0) e o pH inicial da solução (pH_0). A degradação do fenol atingiu um máximo de 30,2% de remoção de

COD em 180 min de reação. Entretanto, apesar da baixa eficiência do processo, a análise estatística utilizando a matriz Doehlert mostrou que, trabalhando em $\text{pH}_0 = 3$ ou 6 , os resultados indicaram uma tendência de aumento na remoção de COD no sentido do aumento de $\text{H}_2\text{O}_2:\text{C}$ e da diminuição de COD_0 . Já em $\text{pH}_0 = 9$, uma maior remoção de COD é esperada no sentido da diminuição de $\text{H}_2\text{O}_2:\text{C}$ e do aumento de COD_0 . No entanto, o processo de oxidação UV/ H_2O_2 estudado neste trabalho demonstrou não ser eficiente para a degradação do fenol, como esperado, pois a intensidade de irradiação UV é baixa.

PALAVRAS-CHAVE: Fenol, oxidação, UV/ H_2O_2 , reator solar parabólico, matriz Doehlert.

ABSTRACT: Advanced Oxidative Processes (AOPs) have been extensively investigated for the treatment of non-biodegradable industrial and domestic effluents due to their high capacity to oxidize organic compounds. In particular, the process characterized by the combination of radiation (visible or UV) and hydrogen peroxide (H_2O_2) has been shown to be promising in the treatment of effluents containing organic load. The present work investigated the degradation of phenol, a pollutant highly toxic to health and to the environment, using sunlight and H_2O_2 . The photodegradation experiments were carried out in a parabolic solar reactor, composed of four quartz tubes, where the influence of the main reaction parameters was analyzed: the stoichiometric ratio $\text{H}_2\text{O}_2:\text{Carbon}$, the initial concentration of phenol in terms of dissolved carbon (COD_0) and the initial solution pH (pH_0). Phenol degradation reached a maximum of 30.2% of Total of Organic Carbon (TOC), or COD removal in 180 min of reaction. Despite the low efficiency of the process, the statistical analysis using the Doehlert matrix demonstrated that, in an initial pH_0 of 3 or 6, the results indicated a tendency to increase the removal of organic carbon dissolved (COD) in the direction of an increase in $\text{H}_2\text{O}_2:\text{Carbon}$ and a decrease in COD_0 . At $\text{pH}_0 = 9$, a greater COD removal is expected in the course of a decrease in $\text{H}_2\text{O}_2:\text{Carbon}$ and an increase in COD_0 . However, the studied UV/ H_2O_2 technique demonstrated to be not efficient for the phenol degradation, as expected. This is due to the low intensity of UV irradiation.

KEYWORDS: Phenol, oxidation, UV/ H_2O_2 , parabolic solar reactor, Doehlert matrix.

1 | INTRODUÇÃO

Grandes quantidades de diversificados compostos orgânicos são produzidas diariamente como resultado do grande crescimento da indústria nas últimas décadas (Elmorsi et al., 2010). Muitos destes compostos, tóxicos e/ou recalcitrantes, podem afetar a saúde humana e o equilíbrio do meio ambiente (Bello et al., 2019; Zhang et al., 2019). Dessa forma, a aplicação de técnicas mais avançadas de tratamento de efluentes é necessária. Uma das alternativas estudadas atualmente são os

Processos Oxidativos Avançados (POAs) que utilizam o poder oxidante de espécies reativas de oxigênio (EROs), como o radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$; $E^0 = 2,8 \text{ V}$), para degradar compostos orgânicos em moléculas menores ou, até mesmo, até CO_2 e H_2O (Miranzadeh et al., 2016; Sreeja e Sosamony, 2016), a chamada mineralização.

O peróxido de hidrogênio (H_2O_2) é um oxidante ($E^0 = 1,77 \text{ V}$) aplicado, entre outras finalidades, na remoção de baixos níveis de poluentes (Neyens e Baeyens, 2003). O uso individual do H_2O_2 não costuma ser eficiente na oxidação de contaminantes mais complexos e recalcitrantes. Contudo, o emprego do H_2O_2 torna-se mais eficaz quando combinado com fontes de energia capazes de dissociá-lo para gerar radicais $\cdot\text{OH}$. Com a irradiação de UV em comprimentos de onda menores do que 300 nm, o H_2O_2 pode decompor-se e gerar radicais hidroxila (Nagel-Hassemer et al., 2012).

As vantagens do processo UV/ H_2O_2 podem ser atribuídas ao reagente H_2O_2 ser solúvel em água, não haver limitação de transferência de massa, ser uma fonte efetiva de radicais $\cdot\text{OH}$ e não necessitar de um processo de separação ao final do tratamento (Gogate e Pandit, 2004; Litter, 2005).

Muitos parâmetros podem influenciar a eficiência do processo UV/ H_2O_2 , em particular o pH da solução, a concentração de H_2O_2 e carga orgânica do contaminante são exemplos de fatores fundamentais. Assim, um planejamento experimental pode otimizar todos os parâmetros efetivos juntos e de uma só vez e pode ser empregado para obter a melhor otimização geral de um processo (Elhalil et al., 2016).

Logo, no presente trabalho foi investigada a influência da razão estequiométrica $\text{H}_2\text{O}_2:\text{C}$, a concentração inicial de fenol em termos de carbono orgânico dissolvido (COD_0) e o pH inicial da solução (pH_0) na degradação do fenol. Irradiação solar combinada com peróxido de hidrogênio foi também verificada para a remoção do fenol em um reator tubular parabólico (PTC).

2 | METODOLOGIA

Os testes de degradação de fenol através de peróxido de hidrogênio e irradiação solar foram realizados utilizando um PTC, operado em regime batelada, composto por quatro módulos, cada um contendo um tubo de quartzo disposto no eixo central de um refletor parabólico de alumínio. O sistema tubo-refletor foi disposto com uma inclinação de 10° baseado na localização de Natal-RN (latitude $5^\circ 42' \text{S}$; longitude $35^\circ 12' \text{W}$) voltado para a face norte visando maximizar a captação de radiação solar e garantir o preenchimento completo dos tubos durante o escoamento. Mais detalhes construtivos do reator fotoquímico podem ser encontrados em Mota et al. (2018). A solução de fenol (10 L) foi preparada no tanque de recirculação dissolvendo-se em água destilada e monitorada por analisador de carbono orgânico total (TOC), Shimadzu modelo 5000A. Ao longo de cada experimento, foi adicionado

1 L da correspondente solução de peróxido de hidrogênio à vazão de 6 mL min⁻¹ e o pH foi monitorado.

Os testes foram realizados segundo o planejamento experimental de distribuição uniforme, a matriz Doehlert, com o objetivo de explorar os efeitos da razão H₂O₂:C, do pH inicial e do teor de COD inicial (COD₀) na remoção de COD. Os níveis mínimo e máximo dessas variáveis são: H₂O₂:C (X₁) de 0,250 a 1,750, COD₀ (X₂) de 100 mg L⁻¹ a 1000 mg L⁻¹ e pH₀ (X₃) de 3 a 9. O planejamento experimental em termos de variáveis X₁, X₂ e X₃ e as condições em que foram realizados os testes encontram-se na Tabela 1. A matriz compreende 13 testes, 7 deles distribuídos uniformemente segundo os vértices de um hexágono regular com ponto central localizado na origem do sistema de coordenadas X₁ e X₂ e os demais segundo os vértices de dois triângulos localizados acima e abaixo do hexágono, ao longo da coordenada X₃ (Figura 1).

O percentual de remoção de COD após 180 minutos foi calculado pela Equação 1 e a constante de velocidade de remoção de COD (k; min⁻¹) foi calculada baseada na cinética de ordem zero de acordo com a Equação 2. Os resultados de ambos estão apresentados na Tabela 1.

$$\text{remoção \% de COD} = 100 (\text{COD}_0 - \text{COD}_{180}) / \text{COD}_0 \quad (1)$$

$$(\text{COD} - \text{COD}_0) / \text{COD}_0 = -k t \quad (2)$$

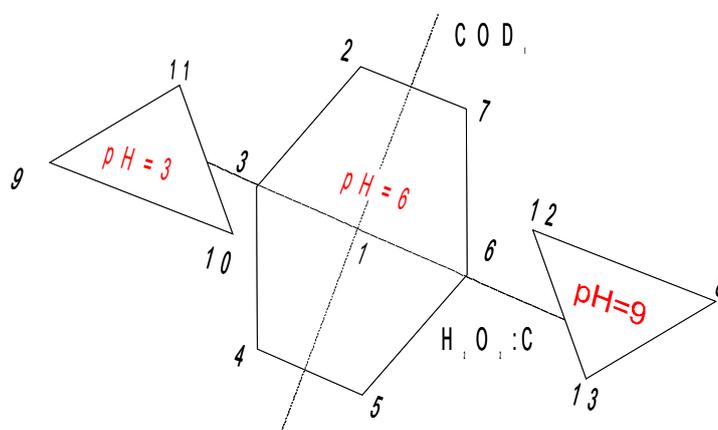


Figura1 – Planejamento Doehlert aplicado aos experimentos de degradação solar do fenol com H₂O₂.

Teste	X ₁	X ₂	X ₃	H ₂ O ₂ :C (a)	COD ₀ nominal (mg L ⁻¹)	pH ₀	COD ₀ real (mg L ⁻¹)	Remoção de COD (%) em 180 min (Y ₁)	k x 10 ⁴ (min ⁻¹)
PH-RN1	0	0	0	1,000	550	6,0	642	16,3	9,84
PH-RN2	-0,5	0,866	0	0,625	1000	6,0	1112	12,6	8,44
PH-RN3	-1	0	0	0,250	550	6,0	628	14,6	7,52
PH-RN4	-0,5	-0,866	0	0,625	100	6,0	105	11,5	5,33
PH-RN5	0,5	-0,866	0	1,375	100	6,0	104	19,1	11,05

PH-RN6	1	0	0	1,750	550	6,0	569	17,6	9,62
PH-RN7	0,5	0,866	0	1,375	1000	6,0	1127	6,7	3,51
PH-RN8	0,5	0,289	0,817	1,375	700	9,0	842	11,5	6,29
PH-RN9	-0,5	-0,289	-0,817	0,625	400	3,0	438	14,5	7,74
PH-RN10	0,5	-0,289	-0,817	1,375	400	3,0	444	30,2	15,14
PH-RN11	0	0,577	-0,817	1,000	850	3,0	804	11,8	6,72
PH-RN12	-0,5	0,289	0,817	0,625	700	9,0	1004	14,7	7,40
PH-RN13	0	-0,577	0,817	1,000	250	9,0	283	11,5	6,25

$H_2O_2:C$ é o fator que multiplica a razão estequiométrica de 2 mols de H_2O_2 para cada mol de Carbono em solução, com base na estequiometria aproximada $C+2H_2O_2 \rightarrow CO_2+2H_2O$.

constante de velocidade da remoção de COD baseada em cinética de ordem zero, Equação 2.

Tabela 1 - Condições experimentais e resultados para o estudo da degradação de fenol em solução aquosa por meio da combinação de irradiação solar e peróxido de hidrogênio em reator PTC.

3 | RESULTADOS E DISCUSSÕES

As curvas de COD/COD_0 em função do tempo obtidas estão apresentadas na Figura 2. Os valores de R^2 (coeficiente de determinação) indicam que o ajuste linear dos dados de COD/COD_0 em função do tempo foi satisfatório para todos os testes, com valor médio $0,932 \pm 0,035$.

De modo geral, os resultados da Tabela 1 demonstram que os valores de remoção de COD são baixos, não ultrapassando 20% na maior parte dos casos analisados. As perdas por evaporação do fenol na temperatura de operação (o efluente pode atingir temperaturas um pouco superiores a 40 °C) podem ser consideradas desprezíveis conforme outros trabalhos realizados com o mesmo reator e poluente modelo (Mota et al., 2018). Desta forma, a redução do fenol está associada à ocorrência de degradação do mesmo. Para haver a dissociação do peróxido de hidrogênio em dois radicais hidroxila (reação 1), que leva à oxidação da matéria orgânica, é necessária uma certa intensidade de energia, que pode ser alcançada pela ação da luz ultravioleta em sua maior intensidade para comprimentos de onda inferiores a 300 nm, uma vez que a absorção de luz para comprimentos de onda maiores do que este valor é pequena (Urey et al., 1929; Neyens e Baeyens, 2003; Litter, 2005). O espectro solar abrange faixas por volta de 300 nm na superfície, porém com baixa irradiância (Wm^2/nm) (Corrêia, 2015). Como foi constatada a degradação do fenol, a dissociação do peróxido de hidrogênio está ocorrendo, uma vez que o peróxido de hidrogênio por si não é capaz de promover a degradação do fenol, conforme constatado por Mota et al., (2018). Dessa forma, a dissociação do peróxido de hidrogênio pode estar ocorrendo pelo

ação da luz solar ou então de forma sinérgica com a temperatura, alcançando os valores de energia necessários para ocorrência da reação.



Os resultados apresentados na figura 2 indicam que o efeito da radiação UV solar sobre a fotólise do H_2O_2 foi insuficiente para gerar uma quantidade de radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$) capaz de degradar satisfatoriamente o fenol.

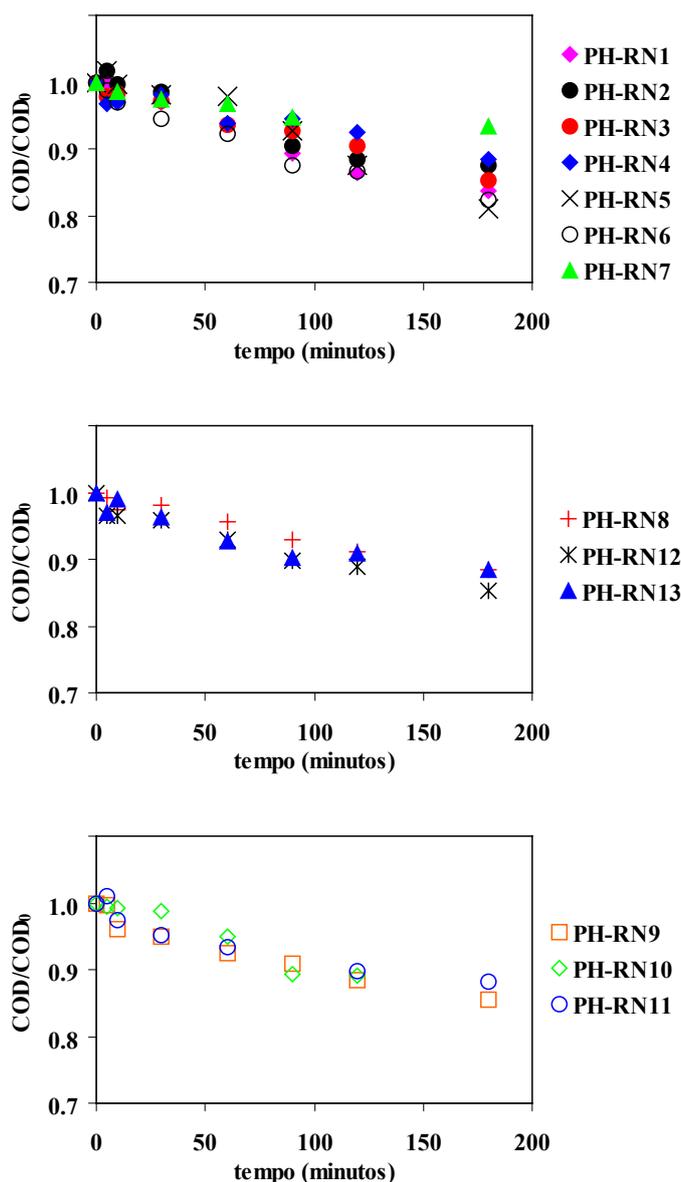


Figura 2 – Evolução do COD/COD_0 com o tempo na degradação solar do fenol com H_2O_2 .

Os testes podem ser comparados segundo o planejamento Doehlert, avaliando-se o efeito do aumento da razão molar de $\text{H}_2\text{O}_2:\text{C}$ quando COD_0 e pH_0 permanecem constantes. À exceção dos casos PH-RN2 e PH-RN7 ($\text{pH}_0 = 6$), e PH-RN12 e PH-RN8 ($\text{pH}_0 = 9$), a remoção de COD aumentou quando a razão molar de $\text{H}_2\text{O}_2:\text{C}$

também aumentou. Isso se deve ao efeito da geração dos radicais de $\cdot\text{OH}$, produzidos durante a fotólise do H_2O_2 , sobre a degradação do fenol, que tende a apresentar melhores resultados quando a concentração de H_2O_2 é maior. Entretanto, quando há excesso, os resultados sugerem uma diminuição na porcentagem de remoção de COD pelo fato do consumo de radicais $\cdot\text{OH}$ pelo próprio H_2O_2 , gerando o radical $\text{HO}_2\cdot$, que é menos reativo.

O efeito do aumento da razão molar de $\text{H}_2\text{O}_2:\text{C}$ foi verificado comparando-se os testes PH-RN3 ($\text{H}_2\text{O}_2:\text{C} = 0,25$; remoção de 14,6%; $k = 7,52 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$), PH-RN1 ($\text{H}_2\text{O}_2:\text{C} = 1,00$; remoção de 16,3%; $k = 9,84 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$), PH-RN6 ($\text{H}_2\text{O}_2:\text{C} = 1,75$; remoção de 17,6%; $k = 9,62 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$), PH-RN4 ($\text{H}_2\text{O}_2:\text{C} = 0,625$; remoção de 11,5%; $k = 5,33 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$) e PH-RN5 ($\text{H}_2\text{O}_2:\text{C} = 1,375$; remoção de 19,1%; $k = 11,05 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$), realizados em pH_0 6. Para os testes realizados em pH_0 9, comparou-se os resultados de PH-RN9 ($\text{H}_2\text{O}_2:\text{C} = 0,625$; remoção de 14,5%; $k = 7,74 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$) e PH-RN10 ($\text{H}_2\text{O}_2:\text{C} = 1,375$; remoção de 30,2%; $k = 15,14 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$).

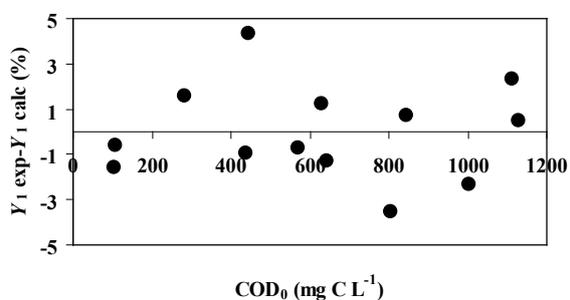
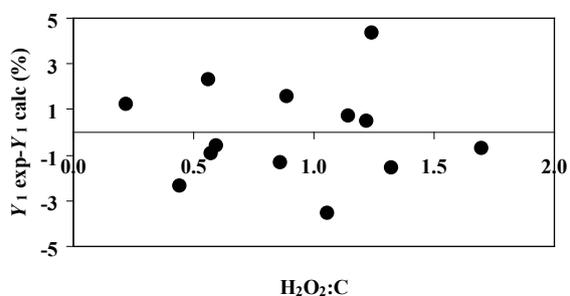
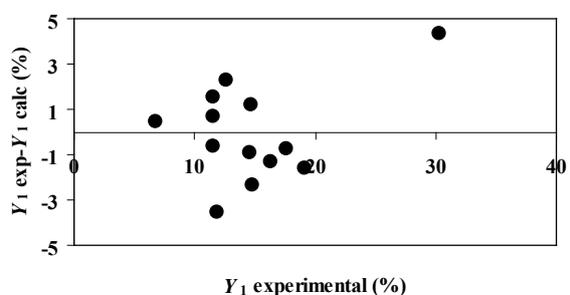
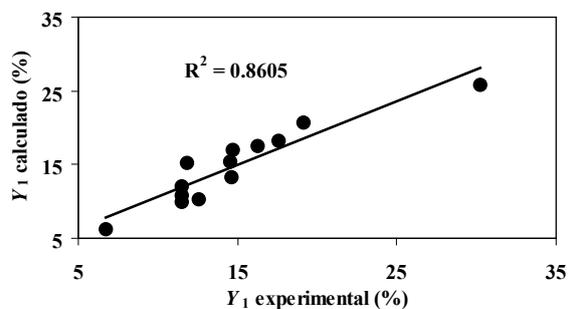
Ao comparar os testes em que a razão molar de $\text{H}_2\text{O}_2:\text{C}$ foi mantida constante, realizados em pH_0 6, notou-se um importante efeito de COD_0 sobre a constante de velocidade de remoção, como é o caso do PH-RN4 ($\text{COD}_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$; remoção de 11,5%; $k = 5,33 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$) e PH-RN2 ($\text{COD}_0 = 1000 \text{ mg L}^{-1}$; remoção de 12,6%; $k = 8,44 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$). Para PH-RN5 ($\text{COD}_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$; remoção de 19,1%; $k = 11,05 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$) e PH-RN7 ($\text{COD}_0 = 1000 \text{ mg L}^{-1}$; remoção de 6,7%; $k = 3,51 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$) o efeito é oposto, observando-se diminuição significativa da velocidade de degradação com o aumento de COD_0 . No teste PH-RN7, o excesso de H_2O_2 tornou a degradação do fenol mais lenta e a remoção, ao final de 180 minutos, significativamente menor.

O método dos mínimos quadrados foi utilizado para estimar os valores dos coeficientes do modelo quadrático que melhor descrevem os experimentos de degradação de fenol, em termos das variáveis normalizadas, empregando-se o algoritmo de Marquardt disponível no *software* Statgraphics Plus v. 3.0. Como os valores de COD_0 experimentais diferem dos valores nominais, foi necessário recalcular os valores das variáveis normalizadas X_1 e X_2 com base nos valores de COD_0 reais. Para a remoção de COD (Y_1), obteve-se a Equação 3.

$$Y_1 = 18,73 + 2,59X_1 - 3,44X_2 - 4,99X_3 - 2,88X_1^2 - 5,65X_2^2 - 2,88X_3^2 - 6,91X_1X_2 - 8,60X_1X_3 + 7,50X_2X_3 \quad (3)$$

O coeficiente de determinação $R^2 = 0,861$ indica que o modelo ajustado explica satisfatoriamente a variabilidade dos resultados experimentais em termos da resposta Y_1 , considerados o domínio das condições operacionais e o erro

experimental (Figura 3). Para os resultados utilizados no ajuste, o desvio-padrão dos resíduos absolutos (diferença entre valores observados e os calculados) é igual a 1,18 e o desvio médio absoluto igual a 1,66. A Figura 3 mostra também que os resíduos estão distribuídos aleatoriamente, não sendo observada qualquer tendência, isto é, nenhuma autocorrelação entre seus valores e a resposta Y_1 ou aos valores de razão molar de $H_2O_2:C$, COD_0 e pH_0 .



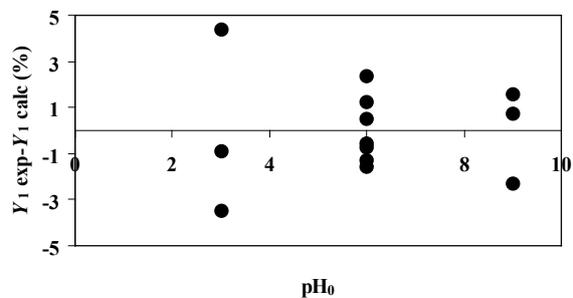


Figura 3 – Comparação entre os valores de Y_1 experimentais e calculados pela Equação 3 na degradação solar do fenol com H_2O_2 ; comparação entre o resíduo ($Y_{1exp} - Y_{1calc}$) e a resposta Y_1 ; e comparação entre o resíduo ($Y_{1exp} - Y_{1calc}$) e as variáveis independentes razão molar de $H_2O_2:C$, COD_0 e pH_0 .

A análise da superfície de resposta obtida para Y_1 em pH_0 3, 6 e 9 está apresentada na Figura 4.

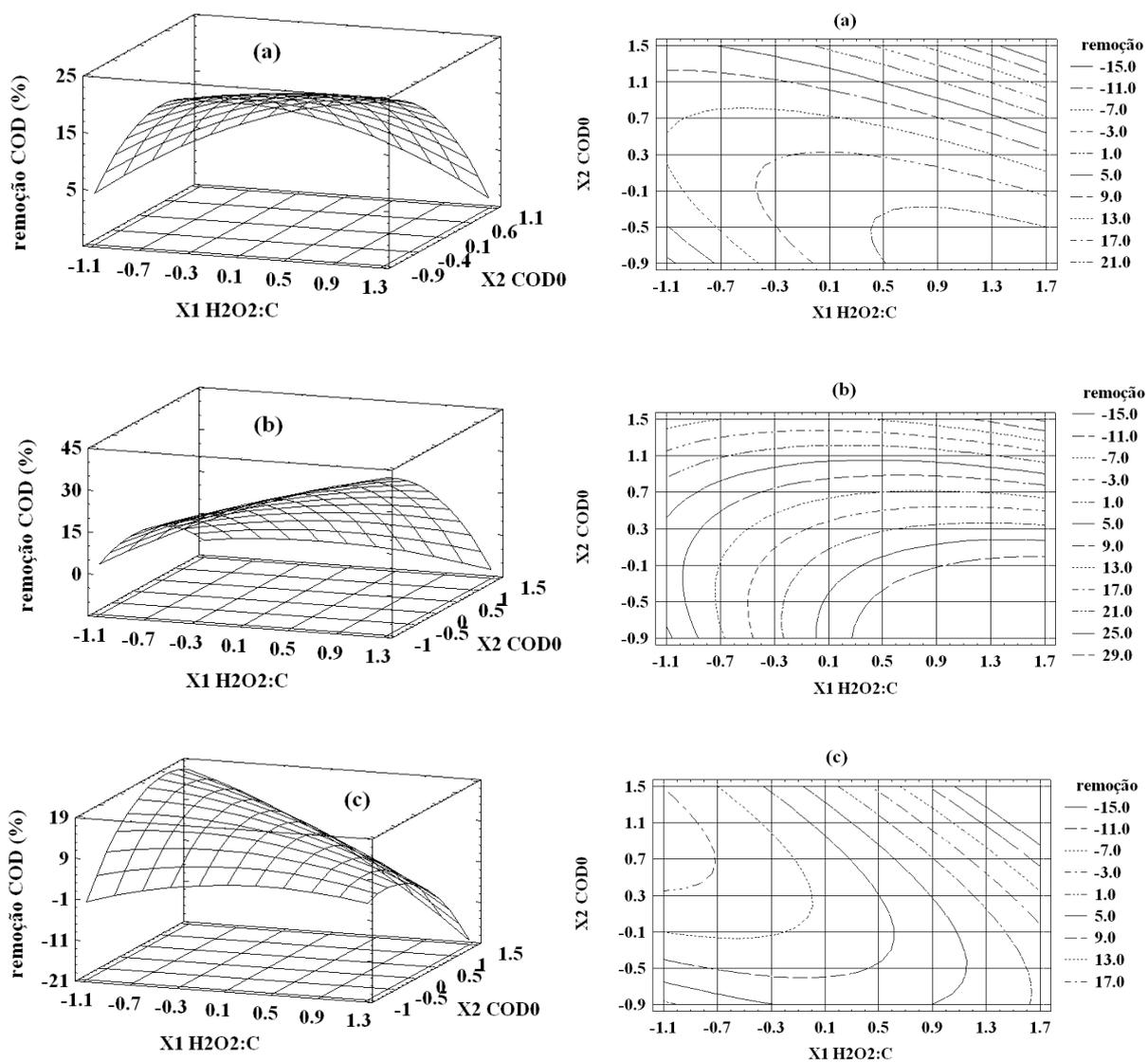


Figura 4 – Superfícies de resposta e curvas de nível para a remoção de COD (Y_1) via Equação 3 obtida na degradação solar do fenol com H_2O_2 : (a) $pH_0 = 6$ ($X_3 = 0$), (b) $pH_0 = 3$ ($X_3 = -0,817$) e (c) $pH_0 = 9$ ($X_3 = 0,817$).

Para pH_0 6 ($X_3 = 0$, Figura 4(a)) confirma as observações feitas em relação às variáveis razão molar de $\text{H}_2\text{O}_2:\text{C}$ e COD_0 , as quais, no domínio experimental estudado, apresentam efeito importante sobre a remoção de COD ao final de 180 minutos de tratamento. O percentual de remoção de COD tende a aumentar com o aumento da razão $\text{H}_2\text{O}_2:\text{C}$ para COD_0 em seu nível mínimo, alcançando cerca de 23% para razão molar de $\text{H}_2\text{O}_2:\text{C} = 1,75$ ($X_1 = 1$). Para COD_0 em seu nível máximo, a remoção atinge cerca de 14% para $\text{H}_2\text{O}_2:\text{C} = 0,25$ ($X_1 = -1$). É possível que o aumento da concentração de H_2O_2 , necessário para se obter as mesmas razões molares de $\text{H}_2\text{O}_2:\text{C}$ quando COD_0 é significativamente maior, resulte no efeito adverso de competição das espécies orgânicas e do peróxido de hidrogênio pelos radicais hidroxila, retardando a oxidação da matéria orgânica.

A remoção de COD aumenta substancialmente com a diminuição de COD_0 quando $\text{H}_2\text{O}_2:\text{C}$ é fixada em seu nível máximo, atingindo cerca de 24% para $\text{COD}_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$ ($X_2 = -0,866$). Nesse caso, como a concentração de H_2O_2 é calculada com base na concentração molar inicial de carbono em solução, a redução do COD_0 leva à redução de H_2O_2 proporcionalmente, de modo que a razão permaneça sempre em seu nível máximo ($\text{H}_2\text{O}_2:\text{C} = 1,75$).

Por outro lado, quando a razão molar de $\text{H}_2\text{O}_2:\text{C}$ está em seu nível mínimo, a diminuição de COD_0 inicialmente faz com que a remoção de COD aumente, atingindo um máximo, cerca de 13%, em $X_2 = 0,3$ ($\text{COD}_0 = 706 \text{ mg L}^{-1}$). Nesse caso, é possível que não houve H_2O_2 suficiente para a oxidação de todo o fenol presente inicialmente em solução. As curvas de nível associadas indicam uma tendência de aumento na remoção de COD ao final de 180 minutos de tratamento, no sentido do aumento da razão molar de $\text{H}_2\text{O}_2:\text{C}$ e da diminuição de COD_0 .

Para pH_0 3 ($X_3 = -0,817$), o comportamento da superfície de resposta (Figura 4(b)) é similar ao discutido em pH_0 6. Assim, para COD_0 em seu nível mínimo, a remoção de COD após 180 minutos de tratamento aumenta com o aumento da razão molar de $\text{H}_2\text{O}_2:\text{C}$, atingindo cerca de 35% para $\text{H}_2\text{O}_2:\text{C} = 1,75$ ($X_1 = 1$). Para COD_0 máximo, a remoção de COD varia pouco com razão molar de $\text{H}_2\text{O}_2:\text{C}$. Esta é a principal diferença em relação à superfície correspondente a pH_0 6, e pode estar relacionada ao efeito do pH sobre as reações de oxidação do fenol e/ou geração (ou consumo) de radicais hidroxila. Por outro lado, para razão molar de $\text{H}_2\text{O}_2:\text{C}$ mínima, a remoção de COD passa por um máximo (cerca de 9%) para $X_2 = -0,25$ ($\text{COD}_0 = 420 \text{ mg L}^{-1}$). Para razão molar de $\text{H}_2\text{O}_2:\text{C}$ máxima, a remoção de COD diminui com o aumento de COD_0 . As curvas de nível associadas indicam uma tendência de aumento na remoção de COD no sentido do aumento da razão molar de $\text{H}_2\text{O}_2:\text{C}$ e da diminuição de COD_0 .

A superfície de resposta para pH_0 9 ($X_3 = 0,817$, Figura 4(c)) mostra tendência diferente da observada nos casos anteriores. Para COD_0 mantido em seu nível

mínimo, a remoção de COD ao final de 180 minutos de tratamento aumenta pouco com a razão molar de $\text{H}_2\text{O}_2:\text{C}$, passando por um máximo em cerca de 8% em $X_1 = 0,25$ ($\text{H}_2\text{O}_2:\text{C} = 1,19$). Quando COD_0 é máximo, a remoção diminui com o aumento da razão molar de $\text{H}_2\text{O}_2:\text{C}$, atingindo cerca de 19,5% para $\text{H}_2\text{O}_2:\text{C} = 0,25$. Por outro lado, quando razão molar de $\text{H}_2\text{O}_2:\text{C}$ está em seu nível mínimo, a remoção de COD aumenta com o aumento de COD_0 , atingindo cerca de 19% para $\text{COD}_0 = 1000 \text{ mg L}^{-1}$. Finalmente, para razão molar de $\text{H}_2\text{O}_2:\text{C}$ máxima, a remoção aumenta com o aumento de COD_0 .

As curvas de nível para $\text{pH}_0 = 9$ indicam tendência de aumento da remoção de COD no sentido da diminuição da razão molar de $\text{H}_2\text{O}_2:\text{C}$ e aumento de COD_0 . Esse comportamento pode estar relacionado ao efeito do pH sobre o mecanismo das reações envolvidas na foto-oxidação do fenol em solução aquosa, sugerindo que o tratamento de soluções aquosas contendo esse composto em concentrações elevadas (acima de 500 mg L^{-1}) seja feito em pH maiores, quando se emprega o processo $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ em reator PTC. A análise das superfícies de resposta sugere também que, no caso de valores intermediários de COD_0 (550 mg L^{-1}), para razões de $\text{H}_2\text{O}_2:\text{C}$ maiores, o processo $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ solar, em condições de irradiação similares às estudadas, apresenta desempenho melhor quanto à remoção de COD ao final de 180 minutos de tratamento para valores de pH menores.

4 | CONCLUSÕES

A combinação de irradiação solar com H_2O_2 estudada neste trabalho não se mostrou eficiente para a degradação do fenol, alcançando um máximo de 30,2% de remoção de COD em 180 min. A fotólise do H_2O_2 por luz UV não foi suficiente para gerar uma quantidade de radicais $\cdot\text{OH}$ capaz de alcançar altas taxas de degradação do contaminante orgânico, como esperado. Por outro lado, o efeito da temperatura pode ter contribuído na degradação solar do fenol em conjunto com o H_2O_2 , como observado por Mota (2010). Um planejamento experimental, utilizando a matriz Doehlert, foi empregado para investigar a influência dos principais parâmetros da reação na remoção de COD: a razão estequiométrica de $\text{H}_2\text{O}_2:\text{C}$, a concentração inicial de fenol em termos de carbono (COD_0) e o pH inicial da solução (pH_0). Apesar da baixa eficiência da reação com H_2O_2 e luz solar, a análise estatística mostrou que, trabalhando em $\text{pH}_0 = 3$ ou 6, os resultados indicaram uma tendência de aumento na remoção de COD no sentido do aumento da razão de $\text{H}_2\text{O}_2:\text{C}$ e da diminuição de COD_0 . Já em $\text{pH}_0 = 9$, uma maior remoção de COD é esperada no sentido da diminuição da razão de $\text{H}_2\text{O}_2:\text{C}$ e do aumento de COD_0 .

AGRADECIMENTOS

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES), do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – Brasil (CNPq), da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) e da Petrobras.

REFERÊNCIAS

- BELLO, M. M.; RAMAN, A. A. A.; ASGHAR, A. **A review on approaches for addressing the limitations of Fenton oxidation for recalcitrant wastewater treatment.** *Process Safety and Environmental Protection*, v. 126, p. 119-140, 2019.
- CORRÊA, M. P. **Solar ultraviolet radiation: properties, characteristics and amounts observed in Brazil and South America.** *An Bras Dermatol*, v. 90(3), P. 297-313, 2015.
- ELHALIL, A.; TOUSANDI, H.; ELMOUBARKI, R.; MAHJOUBI, F. Z.; FARNANE, M.; SADIQ, M.; ABDENNOURI, M.; QOURZAL, S.; BARKA, N. **Factorial experimental design for the optimization of catalytic degradation of malachite green dye in aqueous solution by Fenton process.** *Water Resources and Industry*, v. 15, p. 41-48, 2016.
- ELMORSI, T. M.; RIYAD, Y. M.; MOHAMED, Z. H.; ABD EL BARY, H. M. H. **Decolorization of Mordant red 73 azo dye in water using H₂O₂/UV and photo-Fenton treatment.** *Journal of Hazardous Materials*, v. 174, p. 352-358, 2010.
- GOGATE, P. R.; PANDIT, A. B. **A review of imperative technologies for wastewater treatment II: hybrid methods.** *Advances in Environmental Research*, v. 8, p. 553-597, 2004.
- LITTER, M. **Introduction to Photochemical Advanced Oxidation Processes for Water Treatment.** *The Handbook of Environmental Chemistry*, v. 2, p. 325-366, 2005.
- MIRANZADEH, M. B.; TEHRANI, A. M.; TAVAKOLI, Z.; GILASI, H. **Comparing the efficiency of Fenton and ozonation with Fenton-ozonation process in excess sludge reduction.** *Journal of Mazandaran University of Medical Sciences*, v. 25, p. 166-176, 2016.
- MOTA, A. L. N. **Desenvolvimento de um sistema foto-oxidativo visando aplicação no tratamento de águas produzidas em campos de petróleo.** Tese de Doutorado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, UFRN, 2010.
- MOTA, A. L. N.; LOPES NETO, L. G.; FOLETTTO, E. L.; CHIAVONE-FILHO, O.; NASCIMENTO, C. A. O. **Analysis of solar and artificial UVA irradiations on the photo-Fenton treatment of phenolic effluent and oilfield produced water.** *Chemical Engineering Communications*, v. 205, n. 11, p. 1594-1603, 2018.
- NAGEL-HASSEMER, M. E.; CORAL, L. A.; LAPOLLI, F. R.; AMORIM, M. T. S. P. **Processo UV/H₂O₂ como pós-tratamento para remoção de cor e polimento final em efluentes têxteis.** *Química Nova*, v. 35, n. 5, 2012.
- NEYENS, E.; BAEYENS, J. **A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique.** *Journal of Hazardous Materials B*, v. 98, p. 33-50, 2003.
- SREEJA, P. H.; SOSAMONY, K. J. **A comparative study of homogeneous and heterogeneous photo-Fenton process for textile wastewater treatment.** *Procedia Technology*, v. 24, p. 217-223, 2016.

UREY, H. C.; DAWSEY, L. H.; RICE, F. O. **The absorption spectrum and decomposition of hydrogen peroxide by light.** J. Am. Chem. Soc., 51, 5, 1371-1383, 1929.

ZHANG, M.; DONG, H.; ZHAO, L.; WANG, D.; MENG, D. **A review on Fenton process for organic wastewater treatment based on optimization perspective.** Science of the Total Environment, v. 670, p. 110-121, 2019.

PRODUÇÃO DE NANOTUBOS DE CARBONO HIDROFÍLICOS

Data de aceite: 04/05/2020

Data de submissão: 17/04/2020

Leila Cottet

Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC -
Departamento de Química.
Florianópolis – Santa Catarina
<http://lattes.cnpq.br/7434501249236233>

Luís Otávio de Brito Benetoli

Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC -
Departamento de Química.
Florianópolis – Santa Catarina
<http://lattes.cnpq.br/0122388956231008>

Nito Angelo Debacher

Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC -
Departamento de Química.
Florianópolis – Santa Catarina
<http://lattes.cnpq.br/6587836674089838>

RESUMO: Neste trabalho foi desenvolvida uma técnica de produção de nanotubos de carbono hidrofílicos (CNTHs). Amostras de negro de carbono foram tratadas usando um reator de plasma frio e se reestruturaram em CNTHs. Análises de microscopia, espectroscopia Raman e Energia Dispersiva de raios-X foram utilizadas para confirmar que CNTHs foram produzidos. Este método de produção é considerado uma

tecnologia verde e tem algumas vantagens em relação aos métodos convencionais. Este trabalho é a base de uma patente nacional depositada pela Universidade Federal de Santa Catarina em 2013.

PALAVRAS-CHAVE: Nanotubos de carbono hidrofílicos, plasma frio, negro de carbono.

PRODUCTION OF HYDROPHILIC CARBON NANOTUBES

ABSTRACT: In this work, a production technique for hydrophilic carbon nanotubes (CNTHs) was developed. Carbon black samples were treated using a cold plasma reactor and restructured into CNTHs. Microscopy, Raman spectroscopy and X-Ray dispersive Energy analyses were used to confirm that CNTHs were used. This production method is considered a green technology and has some advantages over the methods used. This work is the basis of a national patent filed by the Federal University of Santa Catarina in 2013.

KEYWORDS: hydrophilic carbon nanotubes, cold plasma, black carbon.

1 | INTRODUÇÃO

Nanotubos de carbono (CNTs)

apresentam propriedades únicas de resistência mecânica, condutividade térmica e condutividade elétrica (YING, et al, 2011), (JAURIS, et al, 2011), (HERRERA-HERRERA, et al, 2012), (KUMAR, et al, 2020). Existem três tipos básicos de CNTs, os de parede simples (SWCNT), os de parede dupla (DWCNT) e os de parede múltipla (MWCNT) (YING, et al, 2011), (JAURIS, et al, 2011).

Atualmente, os principais métodos de produção de CNTs são: descarga por arco, ablação a laser, deposição de vapor químico e jato de plasma (YING, et al, 2011), (JAURIS, et al, 2011), (HERRERA-HERRERA, et al, 2012), (KUMAR, et al, 2020). Estas técnicas têm algumas desvantagens quanto ao uso de catalisadores metálicos, desgaste de eletrodos e alto custo de energia, justificando a busca e o desenvolvimento de novos métodos de produção (YING, et al, 2011). O tratamento com plasma frio (NTP) pode ser uma alternativa, limpa e econômica aos processos químicos convencionais (BENETOLI, et al, 2012). As tecnologias NTP geram espécies químicas altamente reativas no meio de reação, como radicais livres, elétrons de alta energia, íons, átomos e moléculas excitadas, acompanhados de ondas de pressão e emissão de luz ultravioleta (BENETOLI, et al, 2012), (JIANG, et al, 2014), (KAHOUSH, et al, 2019).

Um exemplo de tratamento por NTP é o do negro de carbono (CB), que consiste em partículas de carbono amorfo (hidrofóbicas) que podem ser obtidas por decomposição térmica de hidrocarbonetos (COTTET, et al, 2014).

Este trabalho apresenta o desenvolvimento de uma nova técnica para a produção de CNTHs a partir do CB por tratamento de NTP em meio aquoso. Características como morfologia, composição química e estrutura cristalina do produto obtido foram investigadas.

2 | MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Materiais

O CB utilizado foi obtido a partir de pirólise de metano (COTTET, et al, 2014). A figura 1 mostra o sistema de NTP utilizado neste trabalho (BENETOLI, et al, 2012).

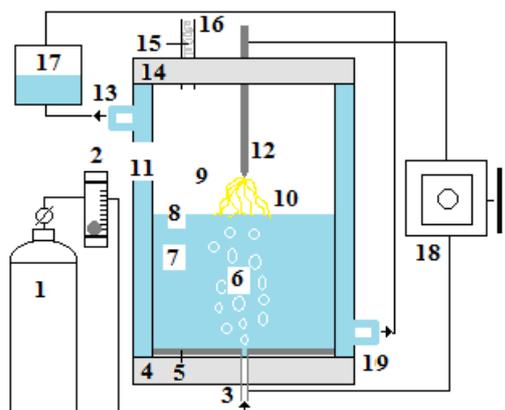


Figura 1. Desenho esquemático do sistema NTP: (1) Cilindro N_2 ; (2) rotâmetro; (3) entrada de gás; (4) tampa de teflon; (5) eletrodo; (6) bolhas de gás; (7) meio aquoso; (8) superfície da água; (9) atmosfera gasosa; (10) descarga NTP; (11) jaqueta de água; (12) eletrodo; (13) saída de água; (14) tampa de teflon; (15) lâ de vidro; (16) saída de gás; (17) banho térmico; (18) fonte de energia 220 V; (19) entrada de água (BENETOLI, et al, 2012).

2.2 Metodologia

As condições experimentais foram: meio aquoso (água deionizada); gás N_2 ($0,1 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$); potência aplicada de 60 W (RMS); tempo de tratamento de 2 h; temperatura de $25 \text{ }^\circ\text{C}$; a amostra de CB tratada em NTP foi filtrada e seca a $60 \text{ }^\circ\text{C}$.

Os espectros de Raman (ER) das amostras de carbono foram obtidos por um equipamento Project WITec. As análises de Raman foram realizadas em três regiões diferentes da amostra de carbono não tratado e do tratado. Para a amostra do CB, as três regiões foram equivalentes e nos referimos a todas elas como CB. Cada região da amostra CNTH foi classificada como CP1, CP2 e CP3 porque representam diferentes regiões da mesma amostra heterogênea.

Um microscópio eletrônico de varredura por emissão de campo JEOL JSM-6701F (FE-SEM) acoplado a um Espectrômetro de raios-X com dispersão de energia (EDX) e um microscópio eletrônico de transmissão JEM-1011 (TEM) foram utilizados para estudar os materiais de carbono.

3 | RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 Espectroscopia Raman

O ER fornece um espectro característico para materiais com carbono. As principais bandas observadas são: banda D ($\sim 1350 \text{ cm}^{-1}$) que é atribuída ao modo de respiração A_{1g} da hibridação sp^3 do carbono, a banda G ($\sim 1580 \text{ cm}^{-1}$) que é causada por E_{2g} tangencial e átomos de carbono com hibridização sp^2 , a banda $G1'$ (2700 cm^{-1}) causados por uma propagação de segunda ordem e sensível ao número de defeitos. Bandas encontradas em (280 cm^{-1}) são características de SWCNTs

(JAURIS, et al, 2011), (LOBO, et al, 2005). Os ER também fornecem informações sobre o grau de grafitação. A razão entre as intensidades da banda D e banda G (ID/IG) é usada para avaliar a qualidade dos CNTs, uma vez que os valores da relação mais baixa indicam uma melhoria na estrutura ordenada e, portanto, os CNTs de melhor qualidade (JAURIS, et al, 2011), (LOBO, et al, 2005). A banda D fornece uma indicação do grau de defeito na estrutura dos CNTs, por exemplo, impurezas ou defeitos nas paredes dos tubos. A banda G fornece dados sobre a cristalinidade. A banda G indica a pureza dos CNTs, considerando que a intensidade da banda G diminui de acordo com a quantidade de impurezas na amostra (JAURIS, et al, 2011), (LOBO, et al, 2005), (LING, et al, 2013). A figura 2 mostra o ER de CB. É possível observar que a banda D tem maior intensidade que a banda G (ID/IG=1,03), o que sugere que a estrutura é desorganizada, indicando a presença de impurezas de carbono grafíticas ou amorfas (JAURIS, et al, 2011), (DILEO, et al, 2007), (MONHAN, MANOJ, 2012). Também é interessante observar a baixa intensidade da banda G que confirma que a estrutura está desorganizada (JAURIS, et al, 2011), (DILEO, et al, 2007), (MONHAN, MANOJ, 2012). Kameya e Hanamura apresentaram resultados semelhantes de ER do CB obtido por decomposição de metano (KAMEYA, et al, 2011).

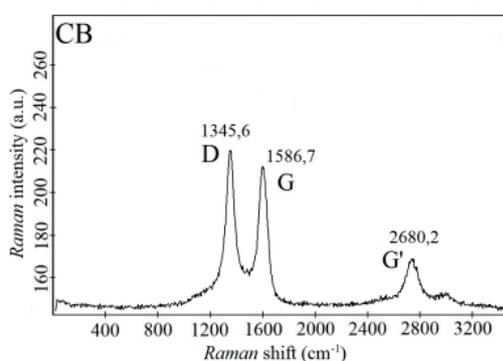


Figura 2. Espectro Raman do CB.

O ER de CBP1 (Figura 3) mostra uma proporção de ID/IG=1,03 e um espectro muito semelhante ao do CB (figura 2). Em ambos os ER pode-se observar as bandas e relações ID/IG semelhantes. Isto sugere que parte do CB não foi reestruturado durante o tratamento e permaneceu presente no produto final, porém o material apresenta características hidrofílicas.

O ER CBP2 (figura 3) é característico de CNTs e tem uma relação ID/IG=0,87. Isso indica uma estrutura cristalina mais organizada do que na amostra CB (JAURIS, et al, 2011), (SHAMSUDIN, et al, 2012). A intensidade da banda G na amostra CBP2 também indica uma menor quantidade de impurezas, confirmando que a estrutura está organizada e os CNTs são de boa qualidade. Resultados semelhantes foram

obtidos no trabalho de Dileo e Colls (DILEO, et al, 2007). O espectro CBP3 (figura 3) é característico de SWCNTs e tem uma relação ID/IG=0,97, indicando a presença de estrutura cristalina. No entanto, o valor da relação ID/IG é menor do que o CBP2, o que pode indicar que os SWCNTs formados não são tão perfeitos quanto os MWCNTs (RAI, et al, 2008). Essa diferença pode ser devido à presença de defeitos nas paredes dos SWCNTs. Os dois picos do Raman entre 200 e 300 cm^{-1} estão relacionados aos modos de respiração radial (RBM) e distinguem os SWCNTs dos MWCNTs (JAURIS, et al, 2011), (HERRERA-HERRERA, et al, 2012). Para purificar CNTs por meio térmico, Sarkar e Das relataram espectros similares ao deste trabalho (SARKAR, DAS, 2013).

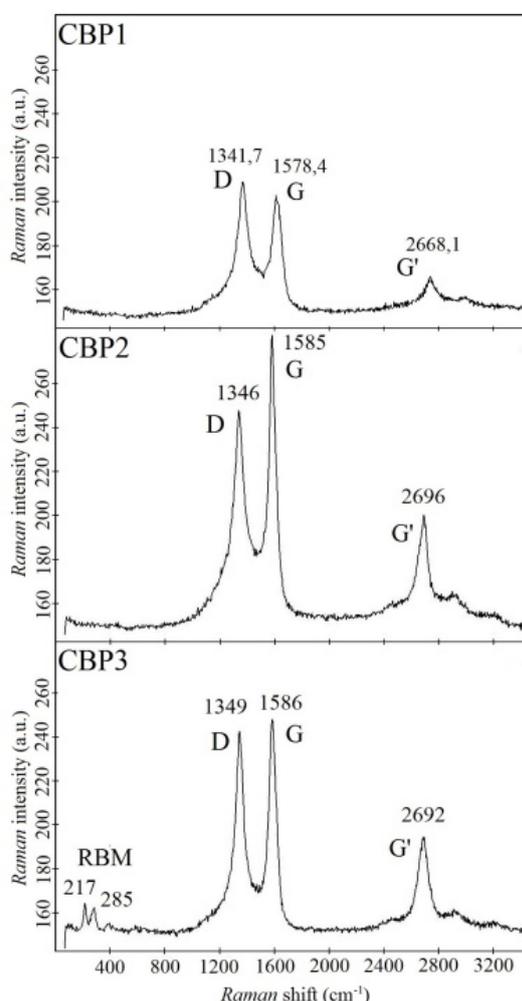


Figura 3. Espectro Raman de CBP (CBP2, CPB2, CBP3).

Os resultados dos ER sugerem que o tratamento com CB por NTP em meio aquoso é uma nova técnica para a produção de CNTHs e o produto obtido foi uma mistura de MWCNTs, SWCNTs e CB todos com características hidrofílicas (PATENTE INPI, 2013), (COTTET, 2015).

3.2 Microscopia FE-SEM e EDS

A figura 4 mostra uma imagem de FE-SEM da amostra de CB. Pode-se observar que a superfície do material é formada por agregados de 100 a 300 nm (COTTET, et al, 2014), (ABÁNADES, et al, 2012), (LONG, et al, 2013), (KHODABAKHSHI, FULVIO, ANDREOLI, 2020).

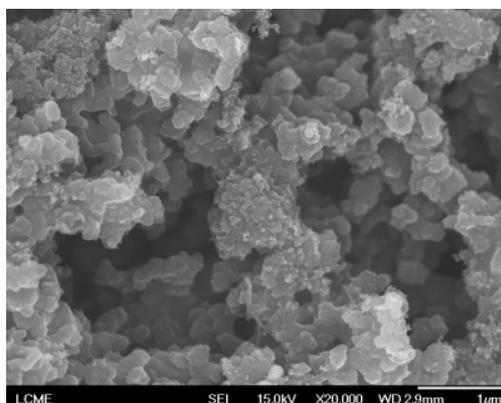


Figura 4. Microscopia FE-SEM de CB.

De acordo com a literatura, o CB apresenta um material formado por agregados na forma de esferas (COTTET, et al, 2014), (ABÁDANES, et al, 2012), (KHODABAKHSHI, FULVIO, ANDREOLI, 2020). Os resultados de EDS mostraram que o CB apresentou uma composição superficial elemental e 100% de carbono (alta pureza) (COTTET, et al, 2014), (LONG, et al, 2013). Assim, o CB pode ser considerado livre de catalisadores e substratos metálicos (COTTET, 2015).

A Figura 5 mostra a imagem de FE-SEM do CBP que indica modificações significativas na morfologia do CB após o tratamento por NTP (PATENTE INPI, 2013). A imagem mostra CNTs com larguras médias entre 20 e 40 nm e vestígios de CB. A imagem do CBP confirma os resultados observados por ER.



Figura 5. Microscopia FE-SEM do CBP.

Djokic e colaboradores relataram uma imagem semelhante constituída por MWCNTs/TiO₂ onde é possível observar agregados dispersos na amostra (DJOKIC, et al, 2014).

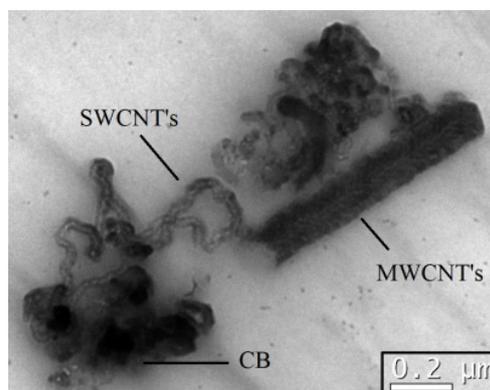


Figura 6. Microscopia TEM de CBP.

A figura 6 mostra a imagem de TEM do CBP que mostra a presença de CB, SWCNTs e MWCNTs o que confirma os resultados da ER e indica que o produto obtido é uma mistura de materiais (PATENTE INPI, 2013). A figura 6 apresenta aglomerados de CB (100 e 300 nm), SWCNTs (20 e 40 nm) e MWCNTs (40 e 60 nm) (COTTET, 2015). Acomb e colaboradores mostraram a produção de CNTs de alta qualidade mas com baixo rendimento (ACOUMB, et al, 2014).

Finalmente pode-se dizer que o método para a produção de CNTHs relatado aqui tem muitas aplicações potenciais em diferentes áreas, desde eletrônicos até ciências materiais (PATENTE INPI, 2013), (COTTET, 2015). Também devemos relatar que o rendimento da técnica ainda não foi verificado e permanece como o próximo passo para o desenvolvimento da pesquisa.

4 | CONCLUSÕES

O método de produção de CNTHs descrito neste trabalho traz uma alternativa para produção de nanoestruturas de carbono e apresenta vantagens como: produção sem catalisadores metálicos ou substratos; síntese em meio aquoso, o que facilita a separação do material; possibilidade de utilizar matérias-primas de baixo custo como fonte de carbono; produção de CNTs hidrofílicos a partir de um método com apenas um passo; síntese de nanoestruturas de carbono à temperatura e pressão ambientes, o que torna a técnica viável industrialmente e agrega valor a um material reciclado.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o apoio financeiro da Capes e do CNPq. Gostaríamos também de agradecer a UFPR pela Análise de Raman, e ao LCME da UFSC pelas análises de microscopia.

REFERÊNCIAS

- ABÁNADES, A. et al. **Technological challenges for industrial development of hydrogen production based on methane cracking.** *Energy*, v. 46, p. 359-362, 2012.
- ACOUMB, J. C. et al. **Control of steam input to the pyrolysis-gasification of waste plastics for improved production of hydrogen or carbon nanotubes.** *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 147, 571-584, 2014.
- BENETOLI, L. O. de B. et al. **Pyrite-enhanced methylene blue degradation in non-thermal plasma water treatment reactor.** *Journal of Hazardous Materials*, p. 237-238:55-62, 2012.
- COTTET, L. et al. **Produção de Hidrogênio e Negro de Carbono a partir da Degradação de Metano por Plasma Térmico.** *Semina: Ciências exatas e tecnológicas*, v. 35, p.103-114, 2014.
- COTTET, L. **Produção de nanotubos de carbono hidrofílicos a partir d enegro de carbono tratado por plasma frio em meio líquido.** 2015. 186 f. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC, Florianópolis, Santa Catarina, 2015.
- DILEO, R. A. et al. **Purity assessment of multiwalled carbon nanotubes by Raman Spectroscopy.** *Journal of Applied Physics*, v. 101, p. 1-5, 2007.
- DJOKIC, V. R. et al. **The dependence of the photocatalytic activity of TiO₂/carbon nanotubes nanocomposites on the modification of the carbon nanotubes.** *Ceramics International*, v. 40, p. 4009-4018, 2014.
- HERRERA-HERRERA, A. V. et al. **Carbon nanotubes applications in separation science: A review.** *Analytica Chimica Acta*, v. 734, p. 1-30, 2012.
- PATENTE INPI, 2013: Processo de produção de nanotubos, nanofibras e nanoestruturas de carbono. 17/10/2013. Protocolo: BR 10 2013 026766 0.
- JAURIS, I. et al. **Production of carbon nanotubes by chemical vapor deposition technique.** *Revista Disciplinarum Scientia*, v. 12, p. 125-137, 2011.
- JIANG, B. et al. **Review on electrical discharge plasma technology for wastewater remediation.** *Chemical Engineering Journal*, v. 236, p. 348-368, 2014.
- KAHOUSH, M.; et al. **Surface modification of carbon felt by cold remote plasma for glucose oxidase enzyme immobilization.** *Applies Surface Science*, v. 476, p.1016-1024, 2019.
- KAMEYA, Y. et al. **Kinetic and Raman spectroscopic study on catalytic characteristics of carbon blacks in methane decomposition.** *Chemical Engineering Journal*, v. 173, p. 627-635, 2011.
- KHODABAKHSHI, S.; FULVIO, P.F.; ANDREOLI, E. **Carbon black reborn: Structure and chemistry for renewable energy harnessing.** *Carbon*, v.162, p.604-449, 2020.

- KUMAR, S.D.; et al. **Processing and properties of carbon nanotube reinforced composites: A review.** Materials Today Proceedings. In press, Correct Proof. 2020.
- LING, X. et al. **The effect of different order of purification treatment on the purity of multiwalled carbon nanotubes.** Applied Surface Science, v. 276, p. 156-166, 2013.
- LOBO, A. O. et al. **Caracterização de materiais carbonosos por Espectroscopia Raman.** Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo, v. 24, p. 98-103, 2005.
- LONG, C. M. et al. **Carbon black vs. black carbon and other materials containing elemental carbon: Physical and Chemical distinctions.** Environmental Pollution, v. 181, p. 271-286, 2013.
- MONHAN, A. N.; MANOJ, B. **Synthesis and Characterization of Carbon Nanospheres from Hydrocarbon Soot.** International Journal Electrochemistry Science, v. 7, p. 9537-9549, 2012.
- RAI, P. et al. **Appearance of radial breathing modes in Raman spectra of multi-walled carbon nanotubes upon laser illumination.** Chemical Physics Letters, v. 455, p. 83-87, 2008.
- SHAMSUDIN, M.S. et al. **An Investigation on the Formation of Carbon Nanotubes by Two-Stage Chemical Vapor Deposition.** Journal of Nanomaterials, v. 1, p. 1-5, 2012.
- SARKAR, S; DAS, P.K. **Thermal and structural stability of single and multi-walled carbon nanotubes up to 1800°C in Argon studied by Raman spectroscopy and transmission electron microscopy.** Materials Research Bulletin, v.48, p.41-47, 2013.
- YING L. S. et al. **Continuous production of carbon nanotubes – A review.** Journal of Industrial and Engineering Chemistry, v. 17, p. 367-376, 2011.

ÓXIDOS DO TIPO PEROVSKITA $\text{Nd}_{0,95}\text{FeO}_3$ E $\text{Nd}_{0,95}\text{CrO}_3$ PARA PRODUÇÃO DE GÁS DE SÍNTESE ATRAVÉS DA OXIDAÇÃO PARCIAL DO METANO

Data de aceite: 04/05/2020

<http://lattes.cnpq.br/4707025505903896>

Data de submissão: 28/01/2020

Karina Tamião de Campos Roseno

Escola Politécnica da Universidade de São Paulo,
Departamento de Engenharia Química
São Paulo – São Paulo
<http://lattes.cnpq.br/7887306801931681>

Rodrigo Brackmann

Universidade Tecnológica Federal do Paraná,
Departamento de Química
Pato Branco – Paraná
<http://lattes.cnpq.br/4017429345069523>

Rita Maria de Brito Alves

Escola Politécnica da Universidade de São Paulo,
Departamento de Engenharia Química
São Paulo – São Paulo
<http://lattes.cnpq.br/2784703187800324>

Reinaldo Giudici

Escola Politécnica da Universidade de São Paulo,
Departamento de Engenharia Química
São Paulo – São Paulo
<http://lattes.cnpq.br/4750838304742762>

Martin Schmal

Escola Politécnica da Universidade de São Paulo,
Departamento de Engenharia Química
São Paulo – São Paulo
Universidade Federal do Rio de Janeiro,
Programa de Engenharia Química – COPPE
Rio de Janeiro – Rio de Janeiro

RESUMO: Óxidos mistos com estrutura perovskita $\text{Nd}_{0,95}\text{FeO}_3$ (NF) e $\text{Nd}_{0,95}\text{CrO}_3$ (NC) foram sintetizados por meio da calcinação de polímeros obtidos pelo método de Pechini. Os catalisadores foram caracterizados por análise termogravimétrica (TG/DTA), microscopia eletrônica de transmissão (MET) e difração de raios X (DRX) com o intuito de se verificar a estabilidade térmica, a morfologia e a estrutura cristalina dos materiais sintetizados, respectivamente. Os óxidos obtidos foram empregados na reação de oxidação parcial do metano. As perovskitas apresentaram-se altamente cristalinas e aglomeradas. Ambos os óxidos se mostraram promissores candidatos a catalisadores da reação de oxidação parcial do CH_4 com destaque para a perovskita NC, que se evidenciou ativa e seletiva à formação de gás de síntese a 700 °C. A reação de oxidação total do CH_4 foi favorecida, em maior extensão, quando se empregou a perovskita NF. Os produtos da combustão total do CH_4 , por sua vez, conduziram à ocorrência de reações paralelas como a reforma a vapor do CH_4 e a reação de *Shift*, o que explica a elevada razão H_2/CO determinada para este catalisador (6,5)

em comparação ao catalisador NF (3,7).

PALAVRAS-CHAVE: perovskita, oxidação parcial do metano, gás de síntese, neodímio, reforma do metano.

ND_{0,95}FeO₃ AND ND_{0,95}CrO₃ PEROVSKITE-TYPE OXIDES FOR PRODUCTION OF SYNTHESIS GAS THROUGH PARTIAL OXIDATION OF METHANE

ABSTRACT: Nd_{0,95}FeO₃ (NF) and Nd_{0,95}CrO₃ (NC) perovskite-type structures were synthesized by the calcination of polymers obtained by the Pechini method. The catalysts were characterized by thermogravimetric analysis (TG/DTA), transmission electron microscopy (TEM) and X-ray diffraction (XRD) in order to verify the thermal stability, morphology and crystalline structure of the synthesized materials, respectively. The obtained oxides were used in the partial oxidation of methane (POM reaction). The perovskites were highly crystalline and agglomerated. Both oxides are promising candidates as catalysts for the POM reaction with prominence for NC perovskite, which was active and selective for the formation of synthesis gas at 700 °C. Total oxidation of CH₄ was favored to a greater extent when the perovskite NF was used. Products of the total combustion of CH₄, in turn, led to the occurrence of parallel reactions such as CH₄ steam reforming and the Shift reaction, which explains the high H₂/CO ratio determined for this catalyst (6.5) compared to the NF catalyst (3.7).

KEYWORDS: perovskite, partial oxidation of methane, syngas, neodymium, methane reforming.

1 | INTRODUÇÃO

As preocupações ambientais levaram a um aumento do interesse em fontes alternativas de energia para substituir recursos energéticos à base de combustíveis fósseis (IZQUIERDO *et al.*, 2012). O gás de síntese ou *syngas* (CO + H₂) utilizado como matéria-prima no processo de produção de metanol e combustíveis sintéticos pode ser produzido por diferentes reações dentre as quais a oxidação parcial do metano tem despertado interesse, devido a sua exotermicidade e, portanto, trata-se de uma reação que requer menos energia em relação à convencional e endotérmica reação de reforma a vapor do metano (ZHAO *et al.*, 2014). Os catalisadores à base de metais nobres apresentam elevado desempenho na conversão do metano e seletividade a gás de síntese, além de serem menos sensíveis à formação de carbono. No entanto, os metais de transição têm sido estudados devido ao seu baixo custo e maior disponibilidade em comparação aos metais nobres. Porém, os catalisadores à base de metais de transição apresentam como desvantagem a desativação pela formação de coque e sinterização de partículas metálicas como

consequência das elevadas temperaturas no reator de reforma.

Na busca por catalisadores ativos nas reações de reforma de hidrocarbonetos, os precursores óxidos do tipo perovskita, com fórmula geral ABO_3 , apresentam significativa atividade catalítica, estabilidade térmica e capacidade de impedir a deposição de carbono. Estes óxidos são muito interessantes em função de suas propriedades redox (mobilidade de oxigênio), além de tolerarem a substituição parcial e não estequiométrica de uma variedade de cátions nos sítios A e/ou B, e ainda manter a estrutura perovskita (PENA; FIERRO, 2001).

A perovskita $LaCrO_3$ tem destaque devido à sua estabilidade e alta atividade sob condições de reforma (MELCHIORI *et al.*, 2014), enquanto que a estrutura $LaFeO_3$ é muito atrativa pela sua elevada mobilidade de oxigênio (TANG; XU; FAN, 2015). Watanabe *et al.* (2016) estudaram o desempenho de uma série de perovskitas não estequiométricas do tipo $A_xCrO_{3-\delta}$ (A: La, Pr, Nd, $0,90 \leq x \leq 1,05$) na desidrogenação do propano com vapor. Os autores verificaram que o catalisador $Nd_{0,95}CrO_{3-\delta}$ foi o que apresentou o melhor desempenho na reação dentre as perovskitas estudadas.

Inserido nesse contexto, o presente trabalho visa a análise do desempenho das perovskitas $Nd_{0,95}FeO_3$ e $Nd_{0,95}CrO_3$ na reação de oxidação parcial do metano para a produção de gás de síntese.

2 | EXPERIMENTAL

2.1 Síntese das perovskitas

As perovskitas $Nd_{0,95}FeO_3$ (NF) e $Nd_{0,95}CrO_3$ (NC) foram preparadas na forma mássica através da Rota do Complexo Polimerizável (RCP), também conhecida como método de Pechini. Soluções 0,4M de $Nd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ e/ou $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ e solução 1,1M de ácido cítrico (AC) foram preparadas. As soluções dos nitratos metálicos foram misturadas, à temperatura ambiente, de modo a se obter uma mistura estequiométrica dos cátions. Em seguida, adicionou-se o AC ao sistema, e a temperatura foi elevada a 60°C, permanecendo, sob agitação, nesta condição por 30 minutos. Adicionou-se então o etilenoglicol (EG) na razão AC:EG de 3:2 e elevou-se a temperatura para 90°C, mantendo-a constante por aproximadamente 3 horas. Nesta condição, ocorre a reação de poliesterificação entre o complexo metálico e o EG, produzindo a resina polimérica e água. As resinas foram secas a 110°C por 19 horas com o objetivo de se eliminar a água produzida na reação e que tenha permanecido retida em sua estrutura. O polímero seco foi macerado com grau e pistilo e submetido a duas etapas de calcinação em forno mufla, sob atmosfera estática: a primeira à temperatura de 500°C por 30 minutos com taxa de aquecimento de 1°C/min, e a segunda a 700°C por 3 horas com taxa

de 5°C/min.

2.2 Caracterização das perovskitas

Análise termogravimétrica e análise térmica diferencial (TG/DTA) foram conduzidas usando-se os precursores dos catalisadores (não-calcinados), com o objetivo de se estudar a estabilidade térmica dos materiais bem como monitorar a decomposição dos compostos de partida como nitratos, carbonatos, água e outros materiais. Os experimentos foram conduzidos em um aparelho Shimadzu DTG-60H. Aproximadamente 10 mg de amostra foram inseridas em cadinho de alumina e aquecidas da temperatura ambiente (25°C) até 1000°C, com taxa de aquecimento de 10°C/min, sob vazão de ar sintético (100 cm³/min). As perdas de massa foram monitoradas utilizando-se uma termobalança sensível a pequenas variações de massa. As análises de DTA foram realizadas utilizando-se um cadinho vazio como material de referência.

Os experimentos difração de raios X foram realizados em aparelho Rigaku modelo Miniflex, com radiação de cobre (CuK α λ =1,5418 Å). Foram registradas varreduras angulares de 10 a 90° com passo de 2 θ de 0,05° e 6 segundos por passo. O tamanho médio dos cristalitos foi calculado empregando-se a equação de Scherrer com base no pico mais intenso dos difratogramas referente aos planos cristalográficos (121).

Para avaliação morfológica das perovskitas, foram realizadas análises de microscopia eletrônica de transmissão (MET). O equipamento utilizado foi um modelo JEOL JEM 2100, com tensão de aceleração máxima de 200 kV; resolução de 0,23 nm (ponto) e 0,14 nm (rede); magnificação máxima de 1.500.000 vezes e detector HAADF (*High Angle Annular Dark Field*). As amostras foram suspensas em álcool isopropílico e dispersas em ultrassom por 15 min. Uma gota da suspensão foi depositada sobre uma grade circular de cobre coberta por filme de carbono.

2.3 Testes catalíticos

Os catalisadores foram avaliados na reação de oxidação parcial do metano à pressão atmosférica e 700°C. 100 mg de amostra foi posicionada entre duas camadas de lã de quartzo em um reator de quartzo na forma de “U” com fluxo descendente, aquecido por um forno com programador de temperatura. A temperatura reacional foi determinada por um termopar instalado na altura do leito e controlada por um regulador. Antes da realização dos testes catalíticos, as perovskitas foram reduzidas em 50 cm³.min⁻¹ de H₂ a 650°C, com taxa de 10°C/min, permanecendo, nesta temperatura, por 1 h. Em seguida, os testes catalíticos foram conduzidos com razão de alimentação CH₄:O₂= 2:1 e vazão total de 200 cm³.min⁻¹. Os gases efluentes do reator foram analisados por cromatógrafo a gás Perkin Elmer N2000,

equipado com detector de condutividade térmica (TCD) e coluna capilar (Carboxen 1010), utilizando He como gás de arraste. Os produtos reacionais identificados foram H₂, CO, CO₂, eteno e etano. Os gases de alimentação CH₄ e O₂ e o gás de redução H₂ são de alta pureza (99,995%).

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

As curvas de TG e DTA são apresentadas na Figura 1(a) e 1(b), respectivamente. Através da análise da curva de TG (a), constata-se uma perda de massa total de, aproximadamente, 65% para ambas perovskitas sintetizadas. Em temperaturas inferiores a 240°C, ocorre principalmente a desidratação da resina e a eliminação de compostos orgânicos voláteis. Na faixa de 240°C a 370°C, a perda de massa se deve à decomposição e queima da maior parte do material orgânico. A perda de massa identificada em temperaturas superiores a 400°C está relacionada à decomposição de carbonatos ou compostos orgânicos residuais. Um patamar na curva de TG é estabelecido em temperaturas superiores a 780°C, o que pode indicar a formação da estrutura perovskita (POPA; KAKIHANA, 2002). No entanto, como a perda de massa acima de 400°C não se mostrou muito expressiva, a temperatura de 700°C foi definida para calcinação dos polímeros para formação dos óxidos mistos Nd_{0,95}FeO₃ e Nd_{0,95}CrO₃.

O estudo da curva de DTA, uma importante ferramenta de análise do comportamento térmico dos materiais, permitiu verificar que a temperatura de máxima perda de massa ocorre em torno de 350°C com pico exotérmico devido à combustão dos compostos orgânicos.

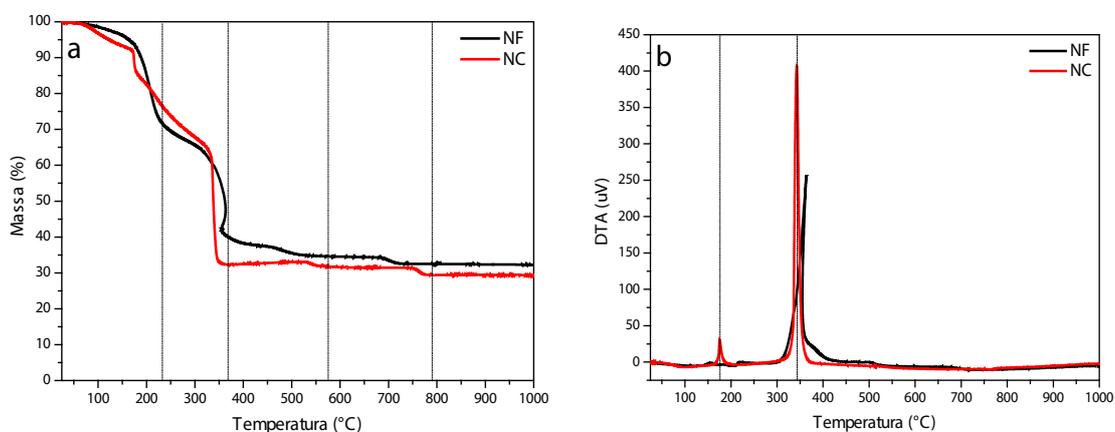


Figura 1. Análise de TG (a) e DTA (b) das resinas precursoras das perovskitas NF e NC.

A Figura 2 mostra a microestrutura obtida pelo método Pechini, com a presença de partículas irregulares de tamanhos inferiores a 100 nm. Existe uma tendência

de aglomeração devido à elevada temperatura de calcinação empregada. Os grãos de maior diâmetro são policristais resultantes da sinterização de vários cristalitos durante a etapa de calcinação.

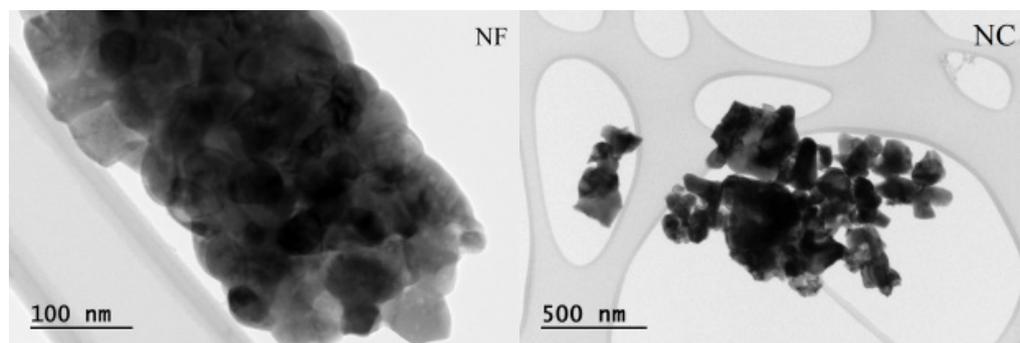


Figura 2. Imagens de TEM das perovskitas NF e NC após a etapa de calcinação a 700°C.

A Figura 3(a) apresenta o difratograma obtido para a perovskita NC. Foi identificada como fase única a perovskita NdCrO_3 (JCPDS39-1429). Trata-se de uma estrutura muito cristalina devido à elevada temperatura de calcinação empregada durante a síntese. Não foram identificadas fases segregadas contendo os metais Nd e Cr. O tamanho de cristalito calculado foi de 29,5 nm.

A Figura 3(b) mostra o difratograma obtido para o óxido NF. Assim como para a amostra NC, também foi identificada uma única fase cristalina referente à estrutura perovskita NdFeO_3 (JCPDS25-1149). O tamanho de cristalito foi de 25,7 nm. Verifica-se que ambas as amostras apresentaram elevada cristalinidade, sendo que os tamanhos de cristalito das perovskitas não diferiram significativamente. Pode-se afirmar, dessa forma, que o método de Pechini se mostrou adequado para a síntese de perovskitas, que são estruturas precursoras dos catalisadores empregados na reação de oxidação parcial do metano.

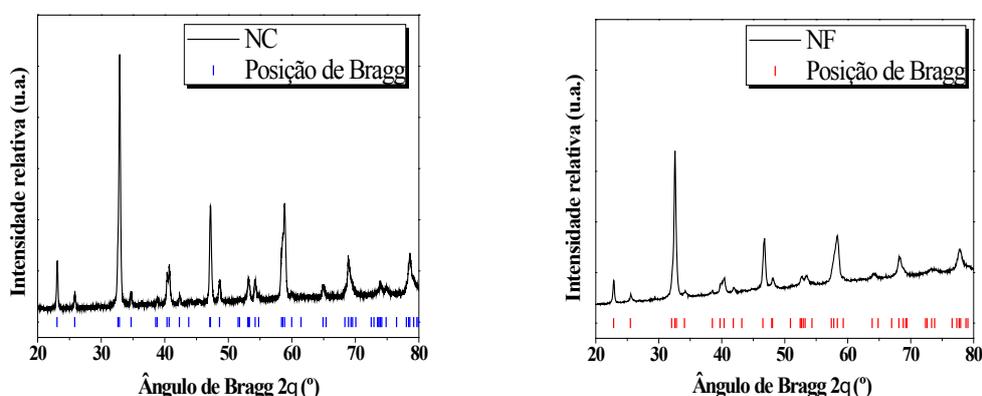


Figura 3. Difratogramas dos óxidos mistos NC (a) e NF (b) obtidos pela decomposição térmica de polímeros sintetizados pelo método de Pechini.

A Figura 4 apresenta os resultados de conversão e seletividade obtidas na reação de oxidação parcial do metano empregando as perovskitas NF e NC. Verifica-se que a conversão de metano foi de, aproximadamente, 28% e 35% para os catalisadores NF e NC, respectivamente, enquanto o oxigênio foi consumido quase que na sua totalidade. As conversões de O₂ foram de 90% para a perovskita NF e de 99% para a NC.

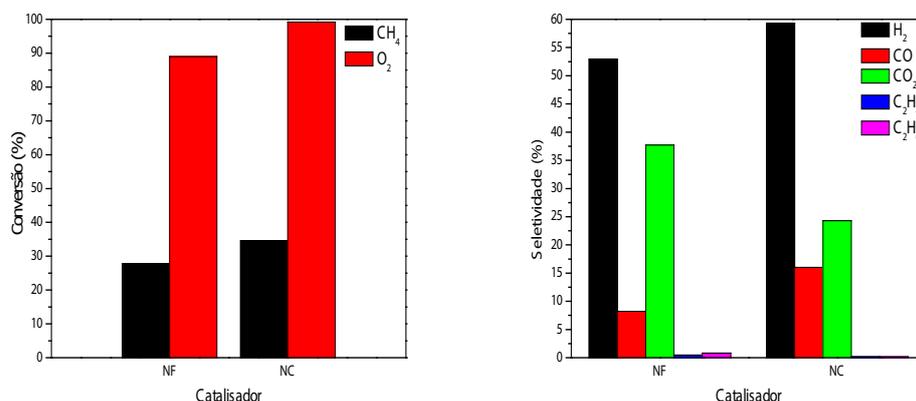


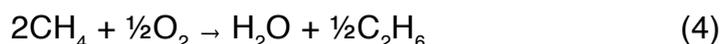
Figura 4. Conversão e seletividade das perovskitas na oxidação parcial do metano a 700°C.

Quanto à seletividade, foram observados os produtos H₂, CO, CO₂, eteno e etano, além de H₂O (não quantificada). A água, quando formada, era purgada por meio da utilização de um condensador instalado na saída do reator a jusante da entrada dos produtos ao cromatógrafo. Verifica-se maior seletividade a gás de síntese quando utilizado o catalisador NC (59,3% H₂ e 16,1% CO) em relação à perovskita NF (52,9% H₂ e 8,2% CO). No entanto, a razão H₂/CO foi maior para o catalisador NF (H₂/CO = 6,5) comparada ao NC (H₂/CO = 3,7). Contudo, a razão H₂/CO para ambos os catalisadores foi maior do que 2 (equação 1, oxidação parcial do metano). Este resultado indica a ocorrência de outras reações, como a reforma a vapor (equação 2) e *Shift* (equação 3), além da oxidação parcial do metano (equação 1).



Etano e eteno foram produtos da reação, principalmente quando empregada a perovskita NF. A formação destes hidrocarbonetos é atribuída a reações secundárias. Em particular, pode ocorrer a associação oxidativa do metano formando etano (equação 4) e, em paralelo, a desidrogenação do etano levando à formação de

etano (equação 5) (Roseno *et al.*, 2016).



De posse desses resultados, pode-se sugerir que a presença de ferro favoreceu a reação de combustão do metano com formação de CO, CO₂ e H₂O, além da reação de associação oxidativa do metano produzindo etano. Enquanto, a presença do cromo na composição do catalisador possibilitou as reações de reforma a vapor e reforma a seco do metano com os produtos da combustão formando H₂ e CO.

4 | CONCLUSÕES

Óxidos mistos Nd_{0,95}FeO₃ (NF) e Nd_{0,95}CrO₃ (NC) foram sintetizados pelo método de Pechini, metodologia simples e barata para obtenção de óxidos nanoparticulados. Os óxidos apresentaram, como fases únicas, as perovskitas correspondentes. Nenhuma fase segregada foi identificada em ambas as amostras, que se mostraram policristalinas e aglomeradas devido à elevada temperatura de calcinação empregada. A perovskita NC se mostrou mais ativa tanto em termos de conversão de CH₄ quanto de O₂, e também se apresentou mais seletiva à formação de gás de síntese. Já a perovskita NF apresentou atividade significativa para a reação de oxidação total do metano, levando à formação de CO₂ e H₂O. A maior formação destes compostos com o catalisador NF favoreceu a ocorrência de reações paralelas, como a reforma a vapor do metano e a reação de *Shift*, e em consequência, teve uma elevada razão H₂/CO (6,5), à medida que o catalisador NC apresentou razão 3,7. Ambas as perovskitas levaram à formação de um gás de síntese com razão H₂/CO superior à estequiométrica (2,0), mostrando-se excelentes candidatas a catalisadores para obtenção de H₂ a partir da reação de oxidação parcial do metano.

AGRADECIMENTOS

Agradecemos o apoio do RCGI – *Research Centre for Gas Innovation*, localizado na Universidade de São Paulo (USP) e financiado pela FAPESP – Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (2014/50279-4) e Shell Brasil. O presente trabalho também foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

REFERÊNCIAS

- IZQUIERDO, U; BARRIO, V.L.; CAMBRA, J.F.; REQUIES, J.; GÜEMEZ, M.B.; ARIAS, P.L.; KOLB, G.; ZAPF, R.; GUTIÉRREZ, A.M.; ARRAIBI, J.R.. Hydrogen production from methane and natural gas steam reforming in conventional and microreactor reaction systems. **International Journal of Hydrogen Energy**, v.37, p.7026-7033, 2012.
- MELCHIORI, T; DI FELICE, L; MOTA, N; NAVARRO, RM; FIERRO, JLG; VAN SINT ANNALAND, M; GALLUCCI, F. Methane partial oxidation over a $\text{LaCr}_{0.85}\text{Ru}_{0.15}\text{O}_3$ catalyst: Characterization, activity tests and kinetic modeling. **Applied Catalysis A General**, v.486, p.239-249, 2014.
- PENA, MA; FIERRO, JLG. Chemical structures and performance of perovskite oxides. **Chemical Reviews**, v.101, p.1981-2018, 2001.
- POPA, M; KAKIHANA, M. Synthesis of lanthanum cobaltite (LaCoO_3) by the polymerizable complex route. **Solid State Ionics**, v.151, p.251-257, 2002.
- ROSENO, KTC; BRACKMANN, R; SILVA, MA DA; SCHMAL, M. Investigation of LaCoO_3 , LaFeO_3 and $\text{LaCo}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_3$ perovskites as catalyst precursors for syngas production by partial oxidation of methane. **International Journal of Hydrogen Energy**, v.41, p.18178-18192, 2016.
- TANG, M; XU, L; FAN, M. Progress in oxygen carrier development of methane-based chemical-looping reforming: A review. **Applied Energy**, v.151, p.143-156, 2015.
- WATANABE, R; TSUJIOKA, M; FUKUHARA, C. Performance of Non-stoichiometric perovskite catalyst ($\text{A}_x\text{CrO}_{3-\delta}$, A: La, Pr, Nd) for dehydrogenation of propane under steam condition. **Catalysis Letter**, v.146, p.2458-2467, 2016.
- ZHAO, K; HE, F; HUANG, Z; ZHENG, A; LI, H; ZHAO, Z. $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ perovskites as oxygen carriers for the partial oxidation of methane to syngas. **Chinese Journal of Catalysis**, v.35, p.1196-1205, 2014.

PRODUÇÃO DE ETANOL UTILIZANDO BAGAÇO DE SORGO BIOMASSA

Data de aceite: 04/05/2020

Cristian Jacques Bolner de Lima

Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Mato Grosso, IFMT
Cáceres-MT

Charles Nunes de Lima

Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Mato Grosso, IFMT
Cáceres-MT

Fernanda Maria da Silva Costa

Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Mato Grosso, IFMT
Cáceres-MT

Érik Ramos da Silva de Oliveira

Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Mato Grosso, IFMT
Cáceres-MT

Monique Virões Barbosa dos Santos

Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Mato Grosso, IFMT
Cáceres-MT

RESUMO: A produção de bioetanol, a partir de materiais lignocelulósicos, envolve processos de elevada complexidade englobando diversas operações, entre as quais a hidrólise da celulose. Desta forma, o objetivo deste trabalho consistiu em avaliar a produção de etanol, a partir de sorgo biomassa [*Sorghum bicolor* (L.)

Moench] utilizando métodos de tratamentos hidrolítico da celulose. Neste trabalho, o sorgo foi submetido ao pré-tratamento ácido, básico e enzimático, sob altas temperaturas. Após análises experimentais, os maiores resultados encontrados, em biorreator, para a produção de etanol foi de 31 g/L, com um rendimento de ($Y_{P/S}$) de 0,36 g_{etanol}/g_{glicose} e produtividade volumétrica de 1,9 g/L.h, a partir do sorgo biomassa pré-tratado, utilizando a carga enzimática de 35 FPU/g. Diante dos resultados apresentados, conclui-se que o sorgo biomassa, aliado ao desenvolvimento de novas metodologias, mostra-se promissor podendo consistir em uma alternativa tecnológica com enorme potencial energético.

PALAVRAS-CHAVE: Bioetanol, biomassa, processos enzimáticos.

ETHANOL PRODUCTION USING BIOMASS SORGHUM BAGASSE

ABSTRACT: The production of bioethanol, from lignocellulose materials, involves processes of high complexity encompassing several operations, among them the hydrolysis of cellulose. This way, this composition aimed at evaluating ethanol production from sorghum biomass [*Sorghum bicolor* (L.) Moench] using hydrolytic cellulose treatment methods. In this

composition, the sorghum was submitted to acid, basic and enzymatic pre-treatment, under high temperatures. After experimental analysis, the greatest results found in bioreactor for ethanol production were 31 g/L, with a yield of ($Y_{P/S}$) of 0.36 g_{ethanol}/g_{glucose} and a volumetric yield of 1.9 g/Lh, from the pretreated biomass sorghum using the enzyme loading of 35 FPU /g. It is concluded that biomass sorghum, combined with the development of new methodologies, is promising and may consist of a technological alternative with enormous energy potential.

KEYWORDS: Bioethanol, biomass, enzymatic processes.

1 | INTRODUÇÃO

A energia tem importância fundamental no planejamento estratégico, tático e operacional das nações, questões ligadas a política de desenvolvimento econômico, operacionalização da sociedade e segurança nacional são decididas também com base na capacidade energética de cada país.

Contudo, grande parte da energia consumida no mundo é oriunda de fontes não renováveis, como o petróleo e o carvão mineral. Essa conjuntura coloca grande parte dos países em situação de vulnerabilidade estratégica, devido a possibilidade de esgotamento desses recursos mesmo em longo prazo, além de ser um dos grandes responsáveis pelo aquecimento global e de seus desdobramentos.

Portanto é fundamental investir em pesquisa e novas tecnologias de produção de fontes alternativas de energia, como a produção de etanol de segunda geração.

A produção de etanol a partir de materiais lignocelulósicos, denominado etanol de segunda geração (E2G) é uma tecnologia desafiadora, pela necessidade de se dominar o conhecimento e os processos de transformação da biomassa em açúcares fermentescíveis, os quais precisam ser fermentados a custos compatíveis com o mercado (CHEN e FU, 2016).

Os materiais lignocelulósicos apresentam estrutura complexa e compacta sendo necessário submetê-los a pré-tratamentos físicos, químicos e enzimáticos antes da hidrólise. Este processo é um passo-chave na via da remoção/modificação da lignina e hemiceluloses, redução da cristalinidade da celulose e aumento da porosidade do material, tornando-o mais passível da hidrólise enzimática (LOSORDO et al., 2016).

Matérias-primas dedicadas à bioenergia produzidas para biomassa lignocelulósica pode melhorar a eficiência da produção de etanol porque seu maior teor de fibra pode ser hidrolisado em açúcares e prontamente convertidos em etanol (SOLOMON, BARNES e HALVORSEN, 2007). A obtenção de variedades com maior produção de biomassa tem sido uma meta de diversos programas de melhoramento genéticos (CARRILLO et al., 2014).

Entre as culturas anuais, o sorgo biomassa [*Sorghum bicolor* (L.) Moench] apresenta-se como um grande potencial para produção de etanol de segunda geração devido a sua versatilidade como fonte de amido e fibras (DAVILA-GOMEZ et al., 2011; ZEGADA-LIZARAZU e MONTI, 2012).

Além disso, o sorgo biomassa, possui a particularidade de ser sensível à foto período, acarretando em um maior período vegetativo e conseqüentemente maior produção de massa verde e massa seca (ROONEY e AYDIN, 1999; VENUTO e KINDIGER, 2008; MURRAY et al., 2008; MAY, SILVA e SANTOS, 2013).

Nesse contexto, este trabalho teve como objetivo realizar a produção de etanol de segunda geração em biorreator, a partir do bagaço do sorgo biomassa pré tratado.

2 | MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Material experimental

O sorgo biomassa utilizado na realização dos experimentos foi cedido, gentilmente, pela Universidade Estadual do Mato Grosso/campus Cáceres. A biomassa de composição lignocelulósica foi seca a 60°C em estufa por 12 horas. Em seguida, a mesma foi triturada em moinho de lâminas e acondicionada em sistemas herméticos para posterior uso.

2.2 Microrganismos

O processo de fermentação alcoólica foi realizado com a levedura *Saccharomyces cerevisiae* não isolada, obtido de fermento biológico comercial (Fleischmann, Londres, Reino Unido).

2.3 Ativação e propagação celular

O cultivo do pré-inóculo foi realizado em Erlenmeyers de 500 mL, com 200 mL de meio líquido, pH inicial 5,0, agitação de 150 rpm, à 35°C, por 24 horas, nas seguintes concentrações em g/L: 4 de levedura desidratada, 20 de glicose, 2,5 de extrato de levedura, 1 de sulfato de amônia, 0,5 de fosfato de potássio 0,5 de sulfato de magnésio heptahidratado. Os meios de cultura para o pré-inóculo foram esterilizados em uma autoclave por 15 minutos, a temperatura de 121°C.

2.4 Pré-tratamento do sorgo biomassa

O pré-tratamento ácido foi realizado para desorganizar a matriz lignocelulósica e remover a fração hemicelulósica. Assim, para cada grama de biomassa seca adicionou-se 2,8 mL de H₂SO₄ 1,09% (v/v) a 121 °C, em autoclave, durante 30

minutos (BETANCUR; PEREIRA, 2010). A hemicelulose foi filtrada em funil de Büchner sendo a fase sólida denominada de celulignina. Após esta etapa, iniciou-se o pré-tratamento alcalino, assim, a celulignina foi submetida à deslignificação com uso de solução de NaOH a 4% (m/v), na relação sólido:líquido de 1:20 (VÁSQUEZ, 2007) e submetida novamente a tratamento térmico a 121 °C durante 30 minutos em autoclave. Logo depois, foram realizadas várias sequências de lavagens, com água destilada, para à remoção da alcalinidade e extração da lignina residual até que a água descartada apresentasse pH próximo da neutralidade. Posteriormente, realizou-se a secagem da biomassa obtida.

2.5 Hidrólise enzimática da celulose

Após os pré-tratamentos químicos com ácido e base diluídos foi realizada a etapa de hidrólise enzimática, na qual a celulose pôde ser convertida a açúcares fermentáveis. Dessa forma a celulignina foi submetida à hidrólise enzimática com uso de um preparado celulásico comercial (enzima celulase a partir de *Aspergillus Niger*, Sigma Aldrich, USA), que continha uma atividade de 40 FPU/mL. O experimento foi desenvolvido em Shaker utilizando uma concentração de sólido fixo a 6% (m/v), a partir de diferentes valores de cargas enzimáticas, 15, 20, 25, 30, 35 e 40 FPU/g. A temperatura de hidrólise foi mantida em 50°C, durante 12 horas para o sorgo biomassa pré-tratado.

2.6 Fermentação

Decorridos 12 horas de pré-hidrólise enzimática do sorgo biomassa, a cinética do processo de fermentação foi realizada em um fermentador SL 137 (SOLAB, SP, BR) com capacidade para 8 litros, contendo 5 litros de volume de trabalho. A concentração do inóculo inserida no meio de produção foi de 10% (m/v). O meio fermentativo teve a mesma composição do meio do pré-inóculo, com exceção da adição de glicose, que foi substituída pelo pré-hidrolisado da celulose. Durante 24 horas de processo, foram mantidas constantes a temperatura e o pH em 35 °C e 5,0 respectivamente, sob agitação a 150 rpm. As amostras do caldo fermentado foram retiradas a cada 4 horas, sendo centrifugadas a 5.000 g durante 10 minutos, para a separação da biomassa, e o sobrenadante obtido foi analisado quanto à concentração do produto formado e consumo de substrato. Visando uma maior confiabilidade nos resultados obtidos, foi realizada uma tréplica do experimento.

2.7 Concentração de etanol e açúcares

Concentrações de glicose e etanol foram determinados utilizando cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE). Foi utilizado um sistema cromatográfico (Waters Co., Milford, MA, USA) composto por uma coluna Park I, operando a 60 °C com fluxo

de 0,4 mL/min de fase móvel (água MilliQ) e volume de injeção de 10 µL, bomba Waters 510 com detector de índice de refração Waters 2695. Antes de análise, as amostras foram filtradas em membrana de acetato de celulose 0,22 µm.

2.8 Quantificação de microrganismos

Para acompanhar o crescimento celular ao longo da fermentação, foi utilizado o método espectrofotométrico. O meio fermentativo foi diluído na proporção 1:100, no qual, leu-se a absorbância a 650 nm. O valor obtido foi comparado com uma curva padrão que relaciona absorbância com concentração celular em termos de massa seca em gramas por litro, previamente determinada.

2.9 Determinação da atividade enzimática

Para a enzima celulase, a atividade foi determinada como atividade de papel de filtro e expressa em FPU (Filter Paper Units) por volume de enzima original, como recomendado pela IUPAC (ADNEY e BAKER, 1996; GHOSE, 1987).

2.10 Rendimento

Os parâmetros cinéticos calculados nas fermentações foram o rendimento em grama de etanol por grama de glicose e a produtividade em grama de etanol por grama de glicose, determinados pelas equações 1 e 2, respectivamente.

$$Y_{P/AR} = \frac{EC_F}{(TS_1 - TS_F) \cdot 0,511} \cdot 100 \quad (1)$$

$$P_E = \frac{EC_F}{T} \cdot 100 \quad (2)$$

Em que:

$Y_{P/AR}$ = Rendimento de etanol formado em relação ao consumo do açúcar redutor (%);

E_{CF} = Concentração de etanol ao final da fermentação (g/L);

T_{SF} = Concentração de açúcar final (g/L);

T_{S1} = Concentração de açúcar inicial (g/L).

P_E = Produtividade de etanol;

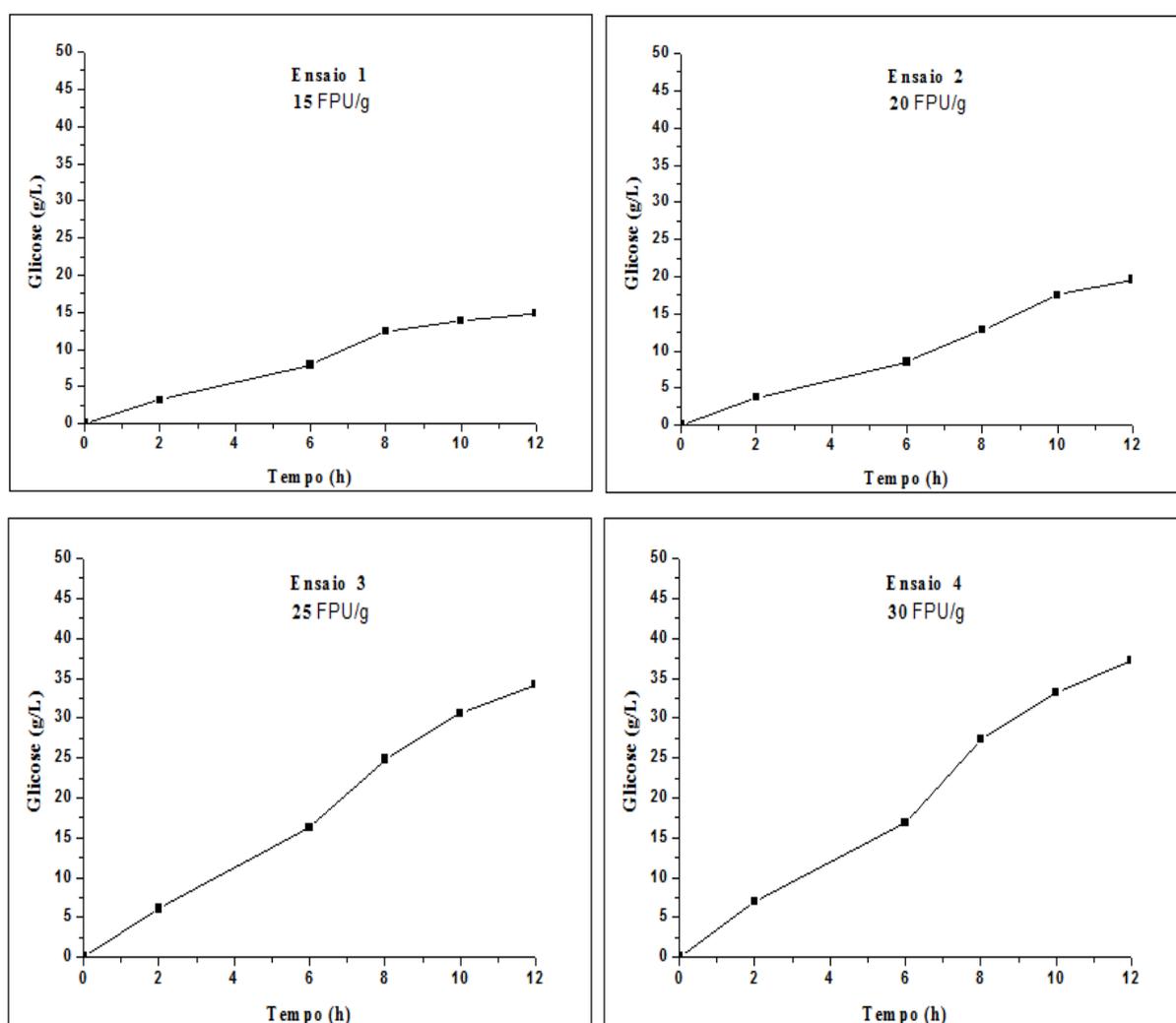
t = tempo de fermentação (h).

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Análise hidrolítica da celulose em relação a variação da carga enzimática durante o pré-tratamento com celulase comercial

Visando definir a melhor condição que resultasse em elevadas concentrações de glicose a partir da celulose hidrolisada, variou-se a carga enzimática (celulase comercial de *Aspergillus Niger*) em 15, 20, 25, 30, 35 e 40 FPU/g. Os ensaios foram conduzidos em shaker com um tempo de pré-hidrólise enzimática de 12 h a 50 °C.

Para todos os ensaios (figura 1), o teor de carboidrato liberados em função do tempo de hidrólise foram analisadas, utilizando concentração de sólido fixo a 6% (m/v).



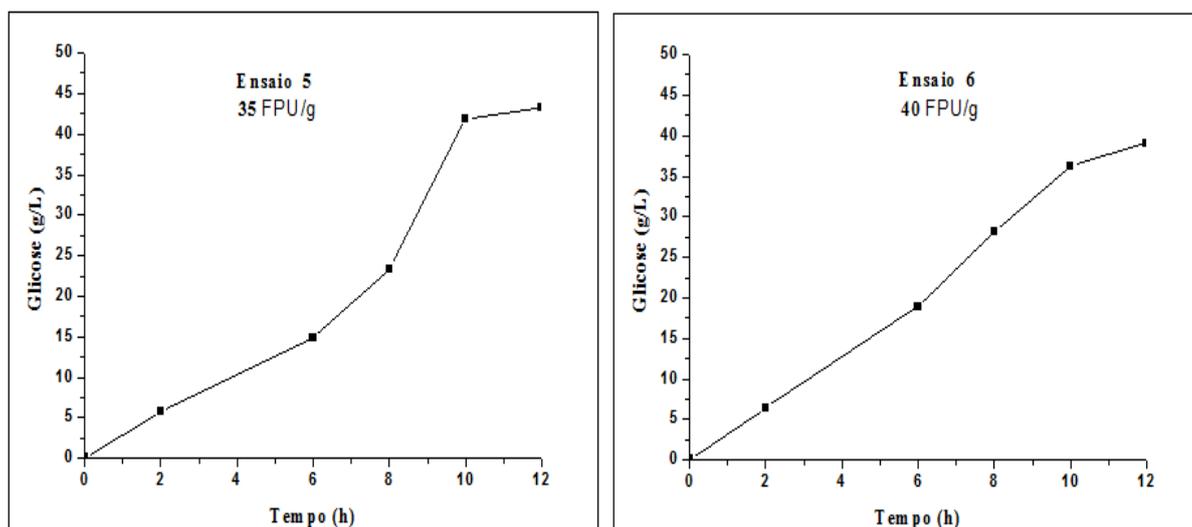


Figura 1 - Perfis de hidrólise para a variação de carga enzimática de celulose do sorgo biomassa pré-tratado com celulase comercial utilizando concentração de sólido fixo a 6% (m/v).

Analisando a Figura 1, dos ensaios de 1 ao 6, pode-se notar que a maior produção de glicose para o sorgo biomassa utilizando a carga enzimática de celulose comercial foi observada no ensaio 5, ou seja, 35 FPU/mL, atingindo cerca de 43,2 g/L de glicose. De acordo com Vásquez (2007), esse comportamento se justifica pelo fato do material (biomassa), provavelmente, apresentar uma composição química menos favorável ao processo hidrolítico, ou seja, maiores teores de lignina e hemicelulose, acarretou na utilização de maiores cargas enzimáticas no meio.

Entretanto, percebe-se, que utilizando 40 FPU/mL, a concentração de glicose diminuiu para 39,1 g/L de glicose. Este fato, provavelmente, ocorre devido ao aumento excessivo das cargas enzimáticas (concentração de celulase) no meio, desfavorecendo o processo de hidrólise.

3.2 Resultados dos processos fermentativos em biorreator

A partir do melhor resultado obtido da variação da carga enzimática para o pré-tratamento com celulase comercial, ensaio 5, realizou-se um perfil cinético do processo fermentativo em biorreator, sob condições controladas, visando analisar a influência do hidrolisado quanto ao crescimento celular, consumo do substrato e produção de etanol.

Assim, foi realizado fermentações utilizando a carga enzimática de 35 FPU/g durante 12 horas de pré-hidrólise enzimática, atingindo concentração inicial de glicose de 43 g/L (figura 2). Neste trabalho, a temperatura de fermentação, a agitação e o pH foram mantidos constantes a 35°C, 150 rpm e 5, respectivamente. O pH e a temperatura são alguns dos principais fatores que influenciam na produção de etanol nos processos fermentativos, pois a atividade catalítica das enzimas e a atividade metabólica dos microrganismos dependem do pH e da temperatura

extracelular (LIMA, et al. 2002).

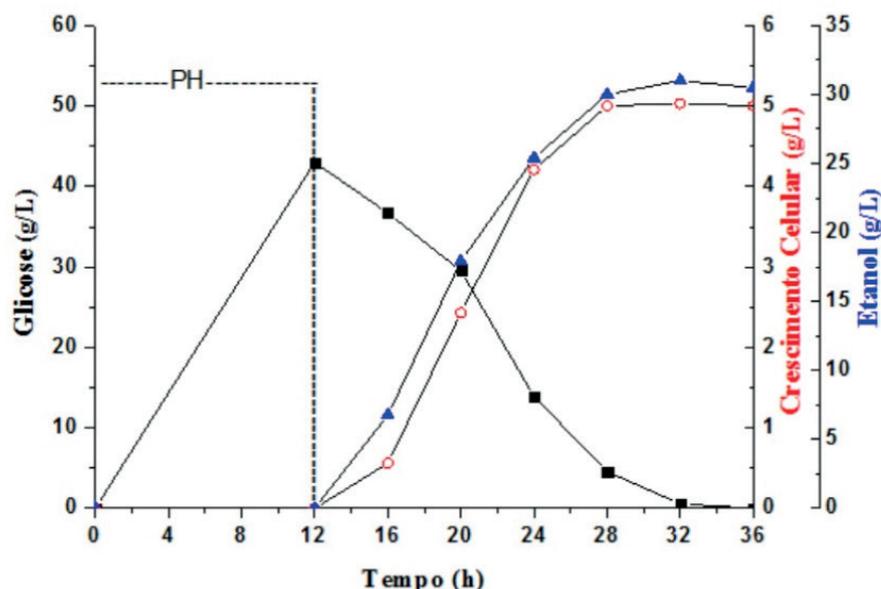


Figura 2 - Perfil cinético da produção de etanol, crescimento celular e consumo de substrato, em biorreator, a partir do sorgo biomassa pré-tratado enzimaticamente (PH) na concentração fixa de 6% (m/v) e carga enzimática de 35 FPU/g, utilizando a levedura *Saccharomyces cerevisiae*.

Na figura 2, observa-se um intenso crescimento celular até 16 horas de fermentação quando a fase estacionária é estabelecida, alcançando uma taxa de produção celular ($Y_{P/X}$) de $6,0 \text{ g}_{\text{etanol}}/\text{g}_{\text{células}}$.

Após 4 horas, a concentração de etanol aumentou rapidamente, produzindo 31 g/L em 20 horas de fermentação, atingindo uma produtividade volumétrica de 1,55 g/L.h e máxima produtividade volumétrica de 1,9 g/L.h durante 16 horas de processo, consumindo aproximadamente 90% da glicose constituída no meio. Com o consumo de todo o substrato do meio fermentativo, obteve-se um rendimento ($Y_{P/S}$) de $0,36 \text{ g}_{\text{etanol}}/\text{g}_{\text{glicose}}$ e eficiência de 72%. Vale ressaltar que o rendimento teórico de etanol por grama de glicose consumida é 0,511 gramas, sendo este valor considerado 100% quando o substrato for glicose (SANTOS et al. 2012). De acordo com Bosqueiro (2010) nas fermentações industriais brasileiras, o rendimento alcançado é em média 91%, isto corresponde a 0,465 gramas de etanol por grama de açúcar redutor total (ART) consumido.

Manoj (2016) em seus estudos, sacarificou 2000g de sorgo biomassa com ácido sulfúrico a 3% (v/v), durante 60 minutos a 180°C, obtendo 36,3% de açúcar, o que proporcionou um rendimento de 0,49 g de etanol/g de açúcar a partir do hidrolisado obtido. Rabelo et al. (2011), atingiu rendimentos de $0,87 \text{ g}_{\text{etanol}}/\text{g}_{\text{glicose}}$ a partir para o hidrolisado do bagaço de cana de açúcar pré-tratado com hidróxido de cálcio e de $0,88 \text{ g}_{\text{etanol}}/\text{g}_{\text{glicose}}$ para o hidrolisado do bagaço pré-tratado com peróxido

de hidrogênio alcalino. Além disso, obteve como resultado da concentração de açúcares liberados após hidrólise enzimática a 50°C, pH 4,8 e carga enzimática de 3,5 FPU/g biomassa seca pré-tratada o valor de 0,233 g/g bruta seca de glicose.

Vásquez (2007), atingiu 70 g/L de etanol a partir de processos de sacarificação e fermentação simultânea (SSF) a partir do bagaço de cana sob condições semelhantes, utilizando a levedura *Sacharomyces cerevisiae*. As maiores diferenças entre os resultados obtidos no presente estudo, quando comparados com Vásquez (2007), provavelmente, está associado ao tempo de hidrólise enzimática da biomassa pré-tratada, pois os ensaios conduzidos por Vasquez foram com um tempo de pré-hidrólise enzimática de 50 horas. Isso, provavelmente, possibilitou uma hidrólise mais eficiente no experimento. Já Souza (2014) verificou-se que o rendimento em etanol foi maior quando o bagaço foi submetido inicialmente a uma pré-hidrólise a 50°C por 72 horas.

Davila-Gomez et al. (2011), pesquisando cinco genótipos de sorgo sacarino, obtiveram eficiência fermentativa variando de 79,99 a 89,75%, enquanto que Ratnavathi et al. (2010), obtiveram valores de eficiência fermentativa na faixa de 86,5 a 94,7% para sorgo sacarino utilizando leveduras *Saccharomyces cerevisiae* CFTR 01.

4 | CONCLUSÃO

Neste trabalho, o material lignocelulósico derivado de sorgo biomassa foi utilizado como fonte de matéria-prima para a obtenção de bioetanol. A partir da conversão do material celulósico, empregando como melhor resultado a carga enzimática comercial de 35 FPU/g, atingiu-se uma concentração inicial de glicose de 43 g/L.

Após análises experimentais, o maior resultado encontrado, em biorreator, para a produção de etanol foi de 31 g/L, com um rendimento de ($Y_{P/S}$) de 0,36 g_{etanol}/g_{glicose} e produtividade volumétrica de 1,9 g/L.h, atingindo 72% de eficiência final do processo.

Tais resultados demonstraram que a utilização do sorgo biomassa da espécie *Sorghum bicolor* (L.) Moench, para a produção de álcool combustível pela rota enzimática pode ser uma opção bastante promissora, em virtude da possibilidade de atingir rendimentos glicosídicos próximos ao teórico.

AGRADECIMENTOS

À Pró-reitora de pesquisa do Instituto Federal do Mato Grosso (PROPES) e a Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Mato Grosso (FAPEMAT) pelo

suporte financeiro.

REFERÊNCIAS

ADNEY, B.; BAKER, J. Measurement of cellulase activities. Chemical analysis and testing task – laboratory analytical procedure. **National Renewable Energy Laboratory** (NREL), Colorado, 1996.

BETANCUR, G. J. V.; PEREIRA, Jr. N. Sugarcane bagasse as feedstock for second-generation ethanol production. Part I: Diluted acid pretreatment optimization. **Electronic Journal of Biotechnology**, Chile, v. 13, n. 3, p. 10-11, 2010.

BOSQUEIRO, A. **Composição química da aguardente de Cana-de-açúcar ao longo do processo de dupla destilação em alambique simples**. 2010. Disponível em: http://www.livrosgratis.com.br/arquivos_livros/cp_1_24103.pdf. Acesso em: 14 jul. 2018.

CARRILLO, M.A. et al. Washing sorghum biomass with water to improve its quality for combustion. **Fuel**, London, v.116, p. 427-431, 2014.

CHEN, H. FU, X. Industrial technologies for bioethanol production from lignocellulosic biomass. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, vol. 57, p.468-78, 2016.

DAVILA-GOMEZ, F. J. et al. Evaluation of bioethanol production from five different varieties of sweet and forage sorghums (*Sorghum bicolor* (L) Moench). **Industrial Crops and Products**, Amsterdam, v. 33, n. 3, p. 611-616, 2011.

GHOSE, T. K. Measurement of cellulase activities. **Pure & Applied Chemistry**, Oxford, v. 59, n. 2, p. 257-268, 1987.

LIMA, U. A.; AQUARONE, E.; BORZANI, W.; SCHMIDELL, W. **Biotecnologia Industrial: Processos Fermentativos e Enzimáticos**. 1ª ed. São Paulo: Edgard Blücher, 2002.

LOSORDO Z. et al. Cost competitive second generation ethanol production from hemicellulose in a Brazilian sugarcane biorefinery. Online Library. **Biofuels, Bioproducts and Biorefining**, vol. 10, p. 589-602. 2016.

MANOJ, K. et al. Pretreatment optimization of Sorghum pioneer biomass for bioethanol production and its scale-up. **Bioresource Technology**, Gujarat, v. 199, p. 142-147, 2016.

MAY, A.; SILVA, D. D.; SANTOS, F. C. **Cultivo do sorgo biomassa para cogeração de energia elétrica**. 1. ed. Sete Lagoas: EMBRAPA, p. 65, 2013.

MURRAY, S. C. et al. Genetic improvement of sorghum as a biofuel feedstock: II. QTL for system and leaf structural carbohydrates. **Crop Science**, v. 48, p. 2180–2193, 2008.

SOLOMON, B. D. BARNES, J.R., HALVORSEN, K.E. Grain and cellulosic ethanol: history, economics, and energy policy. **Biomass Energy**, Houghton, n. 6, v. 31, p. 416–425, 2007.

RABELO, S. C. et al. Ethanol production from enzymatic hydrolysis of sugarcane bagasse pretreated with lime and alkaline hydrogen peroxide. **Biomass & Bioenergy**, Campinas, v. 35, p. 2600-2607, 2011.

RATNAVATHI, C. V. et al. Study on genotypic variation for ethanol production from sweet sorghum juice. **Biomass and Bioenergy**, Killington, v. 34, n. 7, p. 947-952, 2010.

ROONEY, W. L.; AYDIN, S. Genetic control of a photoperiod-sensitive response in *Sorghum bicolor* (L.)

Moench. **Crop Science**, Texas, v.39, p.397-400, 1999.

SANTOS, F. A. et al. Potencial da palha de cana-de-açúcar para produção de etanol. **Química Nova**, Viçosa, n. 5, v.35, p. 1004, 2012.

SOUZA, R. F. R. **Produção de etanol a partir de hidrolisado enzimático do bagaço da cana-de-açúcar por leveduras isoladas do bioma amazônico**. 2014. 24 f. Dissertação (Mestre em Biotecnologia Industrial) – Faculdade de Biotecnologia Industrial, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2014.

VÁSQUEZ, M. P. **Desenvolvimento de processo de hidrólise enzimática e fermentação simultâneas para a produção de etanol a partir de sorgo biomassa**. 2007. 185 f. Tese (Doutorado em Ciências). Faculdade em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2014.

VENUTO, B.; KINDIGER, B. Forage and biomass feedstock production from hybrid forage sorghum and sorghum–sudangrass hybrids. **Grassland science**, Oklahoma, v. 54, n. 4, p. 189–196, 2008.

ZEGADA-LIZARAZU, W.; MONTI, A. Are we ready to cultivate sweet sorghum as a bioenergy feedstock? A review on field management practices. **Biomass and Bioenergy**, Bologna, v. 40, p. 1-12, 2012.

UTILIZAÇÃO DAS CINZAS PESADAS DE TERMOELÉTRICA COMO CATALISADOR EM REAÇÃO FOTO-FENTON PARA REMOÇÃO DE CORANTE TÊXTIL EM EFLUENTE AQUOSO

Data de aceite: 04/05/2020

Fernanda Caroline Drumm

Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria – RS, Brasil

<http://lattes.cnpq.br/7458315977853354>

Patrícia Grassi

Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria – RS, Brasil

<http://lattes.cnpq.br/9280400364164863>

Jivago Schumacher de Oliveira

Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria – RS, Brasil

<http://lattes.cnpq.br/2660307350708175>

Julia da Silveira Salla

Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria – RS, Brasil

<http://lattes.cnpq.br/0161157740868923>

Sérgio Luiz Jahn

Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria – RS, Brasil

<http://lattes.cnpq.br/7735147410610776>

Edson Luiz Foletto

Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria – RS, Brasil

<http://lattes.cnpq.br/6550340290019699>

RESUMO: Neste trabalho, as cinzas pesadas de carvão geradas na termoeletrica de Candiota (RS, Brasil) foram utilizadas como catalisador heterogêneo em reação foto-Fenton para a degradação do corante vermelho Procion. As cinzas pesadas foram caracterizadas pelas técnicas de DRX, FTIR, FRX e MEV. A influência dos parâmetros de reação, tais como dosagem de catalisador e pH da solução, sobre a remoção do corante, foram estudadas. De acordo com os resultados da caracterização, a presença de ferro no material foi confirmada através da análise de composição química por FRX, apresentando 5,5 % (em peso) em termos de óxido de ferro. Na atividade catalítica, ocorreu 92% de descoloração do corante vermelho Procion em 45 min de reação, utilizando 0,8 g/L da massa de cinza pesada em pH = 3. O presente estudo mostrou que as cinzas pesadas de carvão, um resíduo abundante e de baixo custo, apresenta potencial como catalisador em reações do tipo foto-Fenton para a remoção do corante vermelho procion em solução aquosa.

PALAVRAS-CHAVE: Cinza volante; foto-Fenton, descoloração, vermelho Procion.

ABSTRACT: In this work, the heavy coal

ash generated in the Candiota thermoelectric plant (RS, Brazil) was tested as a heterogeneous catalyst in a photo-Fenton reaction for the degradation of the Procion red dye. The heavy ashes were characterized by techniques of DRX, FTIR, FRX and SEM. The influence of reaction parameters such as, catalyst dosage and pH on the dye removal were studied. According to the results of the characterization, the presence of iron on the material was confirmed through the analysis of chemical composition by FRX, presenting 5.5 wt.% in terms of iron oxide. For the catalytic activity 92% discoloration of the Procion red dye occurred at 45 min of reaction, using 0.8 g L⁻¹ of ash mass at pH = 3. This study showed that the heavy ash, an abundant and low-cost residue, has potential as a catalyst in photo-Fenton reactions for the removal of Procion red dye from aqueous solution.

KEYWORDS: Fly ash; photo-Fenton, discoloration, Procion red.

1 | INTRODUÇÃO

Devido à crescente demanda por energia elétrica, grandes quantidades de cinzas de carvão são descartadas diariamente como subproduto das termoelétricas. Anualmente, aproximadamente 600 milhões de toneladas de cinzas de carvão são produzidas no mundo (LEE *et al.*, 2017). O grande volume de cinzas geradas pelo processo de queima do carvão é um dos principais problemas enfrentados pelas termoelétricas, que acabam se tornando grandes produtoras de resíduos sólidos. Nesse processo são gerados diferentes tipos de cinzas, classificadas como leves (volantes) e cinzas pesadas (PERON *et al.*, 2017).

As cinzas volantes são as cinzas de textura mais fina, arrastadas pelos gases de combustão das fornalhas da caldeira e coletadas por precipitadores eletrostáticos ou filtros mangas, no processo de tratamento dos gases. Já as cinzas pesadas são as cinzas de textura mais grosseira que ficam no fundo da fornalha e são removidas mecanicamente ou hidraulicamente, por fluxos de água. Atualmente, uma pequena parcela das cinzas volantes são aproveitadas na construção civil, como na fabricação de cimento, devido a sua textura e pequena granulometria. Já as cinzas pesadas dificilmente tem utilidade, sendo geralmente descartadas em aterros ou em minas de carvão já esgotadas (CARDOSO, 2012).

A composição química das cinzas pesadas varia de 40% a 70% de sílica, 15% a 30% de alumina e de 2% a 14% de óxido de ferro, o que corresponde aproximadamente 90% do total da sua composição (MATSINHE *et al.*, 2015). Devido a presença de Fe₂O₃ neste material, as cinzas pesadas poderiam ser utilizadas em reações do tipo Fenton no tratamento de efluentes, tendo assim uma aplicação para este tipo de resíduo.

As reações do tipo Fenton são bastante conhecidas por utilizarem uma fonte

de ferro como catalisador sólido, e que, em combinação com peróxido de hidrogênio (H_2O_2) geram o radical hidroxila ($\text{HO}\cdot$) e o hidroperoxila ($\text{HO}_2\cdot$), os quais oxidam uma série de poluentes orgânicos (XU *et al.*, 2017). A eficiência deste processo pode ser melhorada pela incidência de radiação, devido a geração adicional de radicais, em um processo denominado foto-Fenton (ARAÚJO *et al.*, 2016).

Este trabalho tem como objetivo utilizar as cinzas pesadas de carvão geradas na Usina Termoeletrica Presidente Médici (UTPM)/Candiota-RS, como catalisador heterogêneo em reação foto-Fenton, visando a degradação do corante vermelho Procion. Além da caracterização das cinzas pesadas, o efeito do pH inicial da solução do corante e a dosagem do catalisador foram estudados.

2 | MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Obtenção e caracterização do catalisador

A cinza pesada foi fornecida pela Usina Termoeletrica Presidente Médici (UTPM) - Candiota, localizada no município de Candiota/RS, Brasil. As cinzas foram secas em estufa a 100 °C, moídas e peneiradas (60 mesh), para posterior utilização. A composição química das cinzas pesadas foi determinada por fluorescência de raio-X (FRX), usando um espectrômetro (modelo Bruker S8 Tiger). As fases cristalinas presentes na amostra foram obtidas através de difração de raios-X (DRX), utilizando difratômetro Rigaku (modelo Miniflex 300), com radiação Cu-K α ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), fonte de energia com 30 kV e 10 mA, grau de avanço de 0,03° e tempo de aquisição de 0,5 s. As propriedades texturais da amostra foram determinadas por adsorção e dessorção de N_2 a 77 K, (ASAP 2020, Micromeritics), sendo a área de superfície específica obtida pelo método Brunauer, Emmett & Teller (BET) e o tamanho e volume de poro pelo método Barrett-Joyner-Halenda (BJH). A identificação dos grupos funcionais presentes no material foram determinados por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) (Prestige, 21210045, Japão), na faixa de 2000 - 450 cm^{-1} . A morfologia das cinzas foi analisada através de microscopia eletrônica de varredura (MEV-EDS), utilizando aparelho (Tescan - Vegan 3).

2.2 Experimentos foto-Fenton

Como poluente foi utilizado o corante vermelho Procion H-E7B (fórmula química: $\text{C}_{52}\text{H}_{26}\text{O}_{26}\text{S}_8\text{Cl}_2\text{N}_{14}\text{Na}_8$, peso molecular de 1774,15 g mol^{-1}), o qual foi escolhido por ser amplamente utilizado nos processos de tingimento das indústrias têxteis. Os experimentos foram realizados em um foto-reator de vidro de 250 ml com agitação magnética e lâmpada fluorescente espiral (85W, Empalux), a qual foi colocada verticalmente a 10 cm da solução aquosa. Os ensaios fotocatalíticos foram

feitos utilizando solução do corante em concentração de 50 mg L⁻¹ sob temperatura ambiente (25 °C). Antes de iniciar a reação, o pH da solução era ajustado com ácido sulfúrico (H₂SO₄, 0,1 M) e o catalisador adicionado sob agitação, a fim de atingir o equilíbrio de adsorção (60 min). Após a adsorção, a reação era iniciada com adição do H₂O₂ (40 µl) e, a seguir, era acionada a lâmpada. A quantidade de H₂O₂ adicionada ao meio reacional foi determinada com base na quantidade de mols necessário para mineralização completa do corante em estudo. Após a reação, o catalisador era removido das solução por centrifugação. A leitura da absorbância foi realizada em espectrofotômetro de UV-vis (Bel Photonics, SP1105), em comprimento de onda de máxima absorção, 544 nm.

A porcentagem da eficiência de descoloração (*ED*, %) da solução ao longo do tempo foi calculada de acordo com a Equação 1:

$$ED(\%) = \left(\frac{A_0 - A_t}{A_0} \right) \times 100 \quad (1)$$

Onde, *A*₀ é a absorbância inicial da solução e *A*_{*t*} é a absorbância no tempo de reação *t*.

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Caracterização da cinza pesada

A Tabela 1 mostra os elementos químicos presentes na composição da cinza pesada de carvão mineral, os quais foram identificados pela técnica de FRX. De acordo com os resultados encontrados, verifica-se que a maior parte da cinza é constituída principalmente por sílica (SiO₂) e alumina (Al₂O₃), além de quantidades menores de óxidos de ferro, cálcio, potássio, entre outros. A quantidade de óxido de ferro nas cinzas pesadas, em termos de Fe₂O₃, é de aproximadamente 5,5 % (em peso), de acordo com a análise de FRX. Essa quantidade tem sido considerada satisfatória para aplicação deste material em reações foto-Fenton, de acordo com o reportado por outros trabalhos da literatura (OLIVEIRA *et al.*, 2016; DRUMM *et al.*, 2018).

Composição	%
SiO ₂	64.94
Al ₂ O ₃	22.89
Fe ₂ O ₃	5.51
CaO	2.49
K ₂ O	1.74
Outros óxidos	< 1%

Tabela 1. Composição química da cinza pesada.

A Figura 1 apresenta o difratograma de raios-X das cinzas pesadas obtidas a partir da combustão do carvão mineral. Analisando o difratograma, observa-se a que a principal fase cristalina encontrada na difração é o quartzo (SiO_2), apresentando picos intensos e característicos em 2θ de 20.6° , 26.3° , 49.4° , 67.0° (Cartão JCPDS No. 85-1780). Outra fase identificada foi a mulita ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), uma associação entre a sílica e a alumina com picos em 2θ de 16.3° , 26.5° , 30.9° , 39.0° , 33.8° , 35.17° , 60.6° (Cartão JCPDS No. 88-2049). Além disso, um pico relacionado a magnetita (Fe_3O_4) é observada em 2θ de 35.06° (JCPDS N° 19-0629), confirmando a presença de óxido de ferro na amostra.

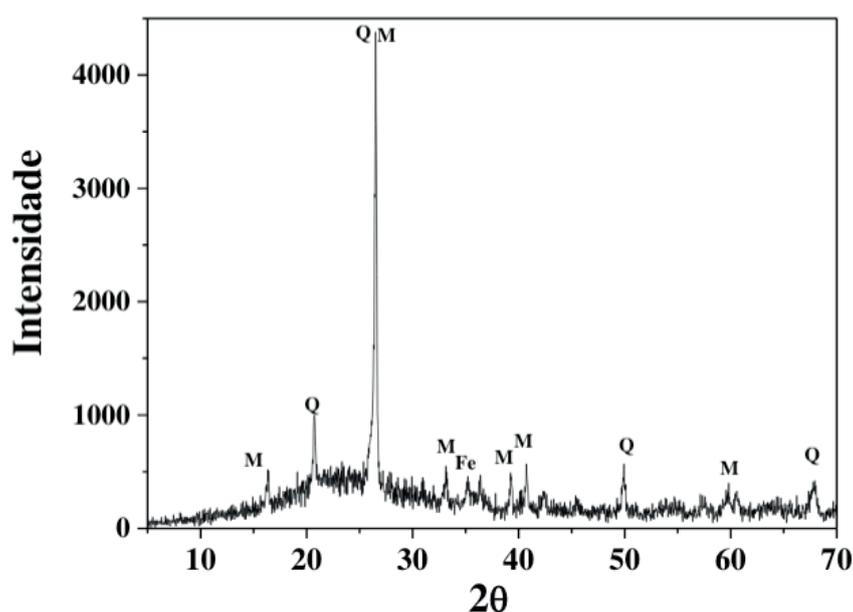


Figura 1. Difração de raio-X das cinzas pesadas de carvão.

O espectro de FTIR das cinzas pesadas é apresentado na Figura 2, onde foi possível observar bandas características da presença de sílica, e da associação desta com a alumina (mulita). A banda em 1636 cm^{-1} pode ser atribuída a *deformação* vibracional da molécula da *água*. O pequeno ombro observado próximo a 1165 cm^{-1} corresponde a presença de mulita no material (JURADO; ARÉVALO HERNÁNDEZ; ROCHA-RANGEL, 2013). A presença de sílica nas cinzas pesadas pode ser atribuída ao pico intenso na região de absorção próximo a 1080 cm^{-1} , o qual corresponde a vibrações de estiramento assimétricas das ligações de Si-O-Si. Já, a banda de absorção a cerca de 798 cm^{-1} pode estar associada às vibrações de estiramento simétricas das pontes de Si-O-Si (JURADO; ARÉVALO HERNÁNDEZ; ROCHA-RANGEL, 2013).; MAZUMDER: RANO, 2015). A banda de absorção derivada da ligação Al-O foi observada a 690 cm^{-1} (JURADO; ARÉVALO HERNÁNDEZ; ROCHA-RANGEL, 2013).). O pequeno ombro observado em 560 cm^{-1} pode estar associado à vibração de estiramento assimétrica de Si-O-

Al presente em estruturas de aluminossilicatos, e o pico acentuado em 460 cm^{-1} , está associado com as vibrações de flexão O-Si-O presentes em tetraedros de silicato (MAZUMDER: RANO, 2015). As bandas em 560 cm^{-1} e 460 cm^{-1} podem ser atribuídas à vibração de estiramento de Fe-O dos óxidos de ferro (RENDON; SERNA 1981; RAMÍREZ-FRANCO; GALEANO; VICENTE, 2019).

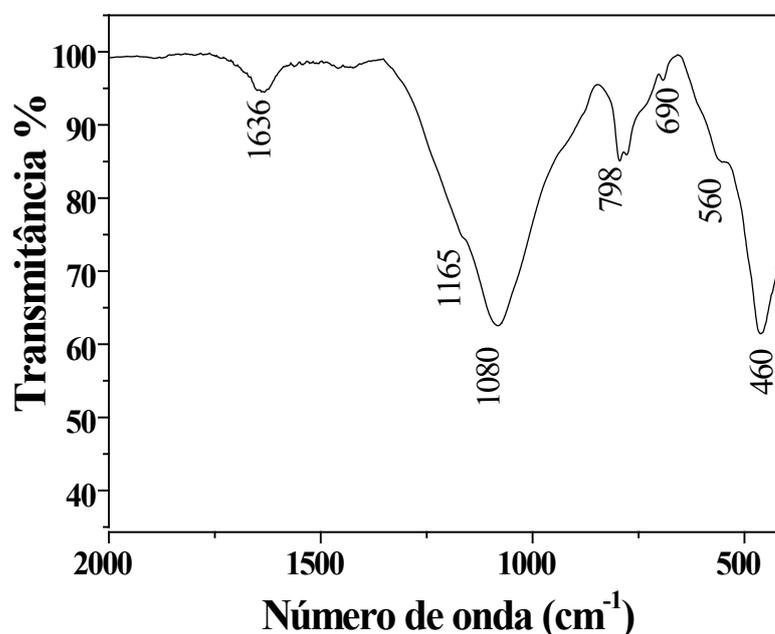


Figura 2. Espectro FTIR da cinza pesada de carvão.

As imagens da microscopia eletrônica de varredura, Figura 3(a), mostram partículas com formatos irregulares e de tamanhos variados. Foi possível também observar a presença de poros em algumas partículas (Figura 3b). De acordo com os resultados texturais, a área de superfície (BET), o tamanho médio dos poros e volume total dos poros encontrados neste trabalho foram de $1,50\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$, 11 nm e $0,0036\text{ cm}^3\text{ g}^{-1}$, respectivamente.

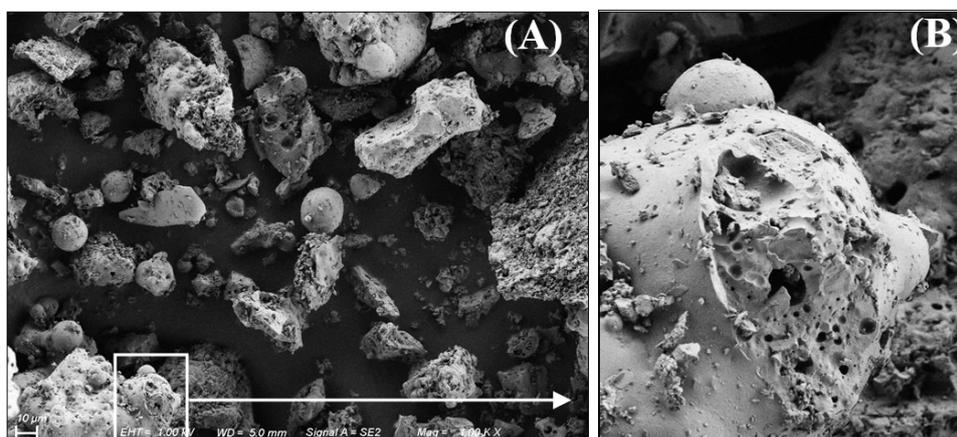


Figura 3. (a) Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura da cinza pesada, (b) presença de poros na partícula.

3.2 Atividade catalítica das cinzas

3.2.1 Efeito da dosagem de catalisador

A Figura 4 apresenta os resultados da eficiência de remoção da cor para a solução do corante vermelho procion usando diferentes dosagens de cinza (0,2; 0,4; 0,6 e 0,8 g L⁻¹) na presença de irradiação artificial visível. Cabe ressaltar que ensaios preliminares realizados sob a condição Fenton (presença de catalisador e peróxido de hidrogênio e sem irradiação) apresentaram eficiências desprezíveis de descoloração da solução.

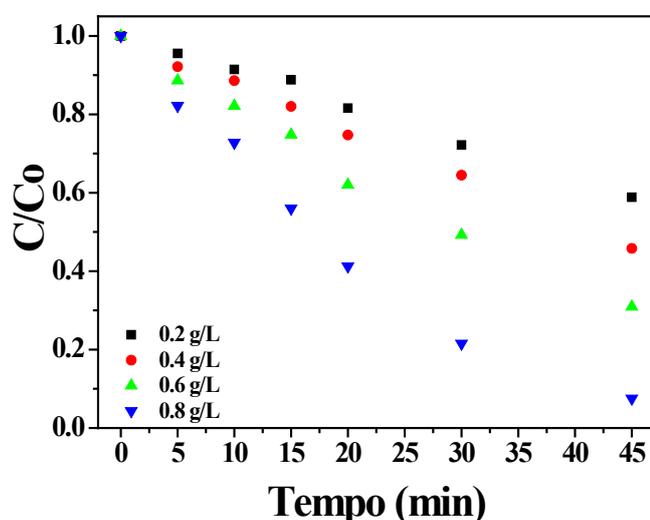


Figura 4. Remoção da cor utilizando diferentes dosagens de catalisador (pH = 3 e H₂O₂ = 40 μl).

Verificou-se na Figura 4 que o aumento da dosagem de catalisador melhorou consideravelmente o desempenho da remoção da cor na solução. Esse resultado é atribuído ao aumento dos locais ativos para a disponibilidade de ferro no meio reacional, o que promove uma maior geração de radicais hidroxila (HO•), responsáveis pela oxidação das moléculas do corante (GUO; ZHANG; WANG, 2014). A quantidade máxima utilizada foi de 0,8 g L⁻¹, sendo esta a que apresentou melhor eficiência de degradação.

3.2.2 Efeito do pH da solução de corante

A fim de analisar o efeito do pH na atividade catalítica das cinzas, e sabendo que as reações Foto-Fenton funcionam melhor em meio ácido, a remoção da cor foi analisada nos pH 2, 3 e 4, como mostra a Figura 5. De acordo com o gráfico, é possível observar que em pH 2, a remoção da cor foi de 44 % em 45 min de reação, e com aumento do pH para 3, a remoção foi quase completa, removendo 92% da

cor da solução. De acordo com Nogueira *et al.* (2007) e Martins *et al.* (2011), pH menores que 2,5 podem ser prejudiciais a reação, pois altas concentrações de H^+ no meio podem acabar sequestrando os radicais hidroxila gerados, diminuindo assim a velocidade da reação. Com o aumento do pH para 4, a remoção cai drasticamente para 35%. Essa redução da atividade para pH acima de 3 é decorrente da menor estabilidade do peróxido de hidrogênio, o qual decompõe-se rapidamente em oxigênio molecular, acarretando diminuição na geração de radicais hidroxila (RAMIREZ, *et al.*, 2007; RACHE, *et al.*, 2014). Assim, o pH = 3 foi considerado o ideal, para melhor atividade catalítica das cinzas, resultados semelhantes com demais trabalhos apresentados na literatura (OLIVEIRA *et al.*, 2016; DRUMM *et al.*, 2018).

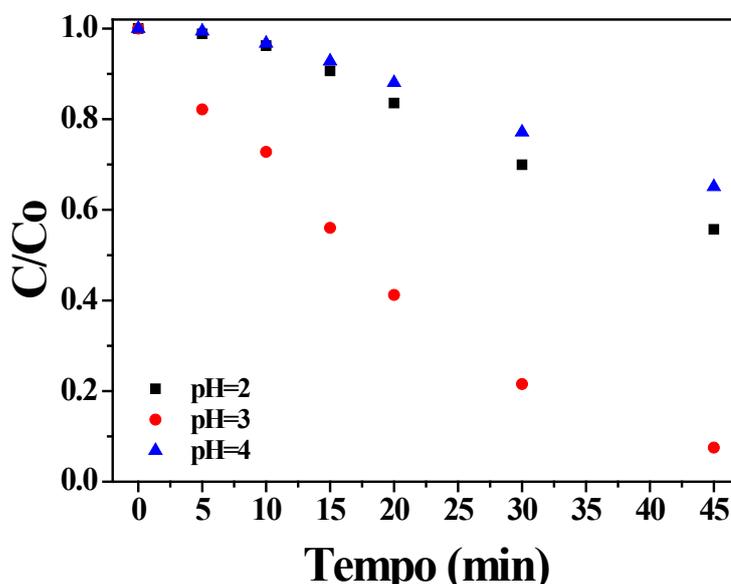


Figura 5. Remoção da cor em diferentes pH (dosagem de catalisador = 0.8 g L^{-1} e $H_2O_2 = 40 \mu\text{l}$).

4 | CONCLUSÕES

Através das técnicas de análise empregadas neste trabalho, foi possível confirmar a presença de ferro na composição química das cinzas pesadas, o qual torna-as um potencial catalisador para a degradação de contaminantes orgânicos em águas residuais. A cinza apresentou destacada eficiência catalítica, atingindo 92% de descoloração do vermelho Procion em 45 min de reação, quando utilizado $0,8 \text{ g L}^{-1}$ de massa da cinza e pH = 3. Portanto, as cinzas pesadas podem ser aplicadas como catalisador heterogêneo alternativo para o tratamento de efluentes contendo corantes devido à disponibilidade deste resíduo e eficiência catalítica satisfatória.

AGRADECIMENTOS

À CAPES e CNPq pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS

- ARAÚJO, K. S. *et al.* **Processos oxidativos avançados: uma revisão de fundamentos e aplicações no tratamento de águas residuais urbanas e efluentes industriais.** *Ambiente & Água- An Interdisciplinary Journal of Applied Science*, v. 11, n. 2, p. 387-401, 2016.
- CARDOSO, A. M. **Síntese integrada em condições brandas de zeólitas 4a e NaP1, a partir de cinzas de carvão, para o uso em detergente e descontaminação ambiental.** Dissertação de Mestrado-Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais (PGETEMA)- Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul. 2012.
- DRUMM, F. C. *et al.* **Response surface methodology approach for the optimization of tartrazine removal by heterogeneous photo-Fenton process using mesostructured Fe₂O₃-supported ZSM-5 prepared by chitin-templating.** *Chemical Engineering Communications*, v. 205, n. 4, p. 445-455, 2018.
- GUO, S.; ZHANG, G.; WANG, J. **Photo-Fenton degradation of rhodamine B using Fe₂O₃-Kaolin as heterogeneous catalyst: Characterization, process optimization and mechanism.** *Journal of colloid and interface science*, v. 433, p. 1-8, 2014.
- LEE, Y-R. *et al.* **Synthesis of nanoporous materials via recycling coal fly ash and other solid wastes: A mini review.** *Chemical Engineering Journal*, v. 317, p. 821-843, 2017.
- MARTINS, L. M. *et al.* **Aplicação de Fenton, foto-Fenton e UV/H₂O₂ no tratamento de efluente têxtil sintético contendo o corante Preto Biozol UC.** *Engenharia Sanitária e Ambiental*, v. 16, n. 3, p. 261-270, 2011.
- MATSINHE, J. V. *et al.* **Uso de cinza pesada resultante da queima de carvão mineral na formulação de materiais vítreos: efeito de fundentes.** *Blucher Chemical Engineering Proceedings*, v. 1, n. 2, p. 14219-14225, 2015.
- NOGUEIRA, R. F. P. *et al.* **Fundamentos e aplicações ambientais dos processos Fenton e foto-Fenton.** *Química nova*, v. 30, n. 2, p. 400-408, 2007.
- PERON D. *et al.* **Síntese de zeólita do tipo zsm-5 a partir de cinzas volantes de carvão mineral de Candiota – RS.** V Congresso Brasileiro de Carvão Mineral. Criciúma – SC.jun.2017.
- OLIVEIRA, J. S. *et al.* **Preparação do sistema Fe₂O₃/ZSM-5 para uso como catalisador na reação foto-Fenton.** *Cerâmica*, v. 62, n. 363, p. 281-287, 2016.
- RACHE, M. L. *et al.* **Azo-dye orange II degradation by the heterogeneous Fenton-like process using a zeolite Y-Fe catalyst—kinetics with a model based on the Fermi's equation.** *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 146, p. 192-200, 2014.
- RAMIREZ, J. H. *et al.* **Azo-dye Orange II degradation by heterogeneous Fenton-like reaction using carbon-Fe catalysts.** *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 75, n. 3-4, p. 312-323, 2007.
- XU, T. *et al.* **Mechanisms for the enhanced photo-Fenton activity of ferrihydrite modified with BiVO₄ at neutral pH.** *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 212, p. 50-58, 2017.
- JURADO, L. T.; ARÉVALO HERNÁNDEZ, R. M.; ROCHA-RANGEL, E. **Sol-gel synthesis of mullite starting from different inorganic precursors.** *Journal of Powder Technology*, v. 2013, 2013.

MAZUMDER, N. A.; RANO, R. **An efficient solid base catalyst from coal combustion fly ash for green synthesis of dibenzylideneacetone.** Journal of Industrial and Engineering Chemistry, v. 29, p. 359-365, 2015.

RAMÍREZ-FRANCO, J. H.; GALEANO, L-A; VICENTE, M-A. **Fly ash as photo-Fenton catalyst for the degradation of amoxicillin.** Journal of Environmental Chemical Engineering, v. 7, n. 5, p. 103274, 2019.

RENDON, J. L.; SERNA, C. J. **IR spectra of powder hematite: effects of particle size and shape.** Clay Minerals, v. 16, n. 4, p. 375-382, 1981.

AVALIAÇÃO DA PRODUÇÃO DE ETANOL A PARTIR DA SELEÇÃO DE UM CULTIVAR DE SORGO SACARINO NO ESTADO DE MATO GROSSO

Data de aceite: 04/05/2020

Cristian Jacques Bolner de Lima

Instituto Federal de Educação, Ciência e
Tecnologia de Mato Grosso, IFMT
Cáceres-MT

Fernanda Maria da Silva Costa

Instituto Federal de Educação, Ciência e
Tecnologia de Mato Grosso, IFMT
Cáceres-MT

Érik Ramos da Silva de Oliveira

Instituto Federal de Educação, Ciência e
Tecnologia de Mato Grosso, IFMT
Cáceres-MT

Francieli Fernandes

Instituto Federal de Educação, Ciência e
Tecnologia de Mato Grosso, IFMT
Cáceres-MT

Charles Souza da Silva

Instituto Federal de Educação, Ciência e
Tecnologia de Mato Grosso, IFMT
Cáceres-MT

Juniele Gonçalves Amador

Instituto Federal de Educação, Ciência e
Tecnologia de Mato Grosso, IFMT
Cáceres-MT

Monique Virões Barbosa dos Santos

Instituto Federal de Educação, Ciência e
Tecnologia de Mato Grosso, IFMT
Cáceres-MT

RESUMO: Não há dúvidas que a produção de etanol, a partir de cana, trata-se de um complexo produtivo impressionante, porém com a matriz energética centrada apenas em uma cultura, faz-se necessária a busca por outras fontes de matérias-primas para produção de etanol, visando à sustentabilidade e à consolidação do conceito de energia renovável. Assim, um especial destaque vem sendo dado ao sorgo sacarino, pois o caldo extraído de seus colmos é composto por sacarose, glicose, frutose e podem, portanto, ser facilmente fermentados para produção de etanol. Neste trabalho avaliou-se o comportamento das concentrações de açúcares e nutrientes no caldo do sorgo sacarino de um cultivar desenvolvido pela Embrapa Agrossilvipastoril (BRS 508). Os melhores resultados encontrados para as concentrações de etanol, utilizando o cultivar BRS 508, sem e com nutrientes, foram 81,8 e 83,7 g/L, respectivamente, em 8 horas de fermentação. Além disso, as máximas produtividades volumétricas alcançadas foram de 6,3, 6,6 e 6,7 g/L.h, alcançando rendimentos finais de 81,8, 83,7 e 83,9%, a partir do cultivar BRS 508 (sem e com nutrientes) e da cana-de-açúcar, respectivamente. Os resultados das fermentações encontradas para a concentração, rendimento, produtividade final de etanol

e viabilidade celular, a partir do caldo da cultivar BRS 508 sem suplementação de nutrientes, não apresentaram perdas significativas, quando comparadas aos resultados obtidos do caldo da cultivar BRS 508 (suplementado) e da cana-de-açúcar.

PALAVRAS-CHAVE: Energias renováveis, Biocombustível, Fermentação.

EVALUATION OF ETHANOL PRODUCTION FROM THE SELECTION OF A SWEET SORGHUM CULTIVAR IN THE STATE OF MATO GROSSO

ABSTRACT: There is no doubt that the production of ethanol, from sugarcane, is an impressive production complex, but with the energy matrix centered only on one culture, is necessary to search for other sources of raw materials for the production of ethanol, aiming at sustainability and the consolidation of the renewable energy concept. Thus, a special emphasis has been given to sweet sorghum, since the juice extracted from its stalks is composed of sucrose, glucose, fructose and can therefore be easily fermented to produce ethanol. In this work, the behavior of the concentrations of sugars and nutrients in the sweet sorghum broth of a cultivar developed by Embrapa Agrossilvipastoril (BRS 508) was evaluated. The best results found for ethanol concentrations, using the cultivar BRS 508, without and with nutrients, were 81.8 and 83.7 g/L, respectively, in 8 hours of fermentation. In addition, the maximum volumetric yields achieved were 6.3, 6.6 and 6.7 g/Lh, reaching final yields of 81.8, 83.7 and 83.9%, from the cultivar BRS 508 (without and nutrients) and sugar cane, respectively. The results of the fermentations found for the concentration, yield, final productivity of ethanol and cell viability, from the broth of cultivar BRS 508 without supplementation of nutrients, did not present significant losses, when compared to the results obtained from the broth of cultivar BRS 508 (supplemented) and sugar cane.

KEYWORDS: Renewable energy, Biofuel, Fermentation.

1 | INTRODUÇÃO

As alterações climáticas constituem um dos maiores desafios com que a humanidade terá de se defrontar nos próximos anos, e juntamente com esta preocupação surge a necessidade de se alterar drasticamente a matriz energética mundial, reduzindo o consumo das energias fósseis, buscando a cada dia alternativas para se obter um combustível renovável, acessível, disponível, seguro e eficaz. Estes são desafios que a humanidade deve enfrentar.

O Brasil destaca-se como maior produtor mundial de bioetanol a partir da cana-de-açúcar. Entretanto, avaliando-se as perspectivas de expansão do mercado interno e externo, verifica-se que a produção de 29 bilhões de litros de etanol, na safra de 2015/2016, deverá ser ampliada para 65,3 bilhões de litros na safra de 2020/2021, representando 15% da matriz energética brasileira (MASSON et al.

2015).

Sob essa óptica, verifica-se a importância do conhecimento e do domínio de matrizes (espécies vegetais) energéticas que apresentem elevada eficiência e rendimento agroindustrial. Assim, faz-se necessário o desenvolvimento de estudos com culturas alternativas, que possam suprir o setor industrial com matérias-primas adequadas, inclusive ampliando o período de processamento industrial, com custos e eficiências compatíveis com o mercado (EMBRAPA, 2012).

E entre as diversas matérias-primas renováveis que estão sendo avaliadas atualmente para produção de etanol, especial destaque vem sendo dado ao sorgo sacarino (*Sorghum bicolor* (L) Moench), pois o caldo extraído de seus colmos é composto por sacarose, glicose, frutose e pode, portanto, ser facilmente fermentado para produção de etanol (VIATOR; LU; ARAGON, 2015).

Diante do exposto, este trabalho teve como o objetivo avaliar um cultivar de sorgo sacarino desenvolvido pela Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA), localizada na cidade de Sinop no Estado do Mato Grosso.

2 | MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Microrganismos

O Microrganismo utilizado foi a levedura *Saccharomyces cerevisiae* CPB1, isolada a partir do bagacilho de cana-de-açúcar obtidos na usina alcooleira COOPERB Novo Milênio localizada em Lambari D'Oeste/MT.

2.2 Sorgo sacarino

Para o desenvolvimento deste trabalho, foi utilizado um cultivar de sorgo sacarino BRS 508, gentilmente, cedido pela Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (Embrapa) Agrossilvipastoril, situada na MT 220, no Município de Sinop em Mato Grosso.

2.3 Colheita do sorgo e determinação da produtividade

A colheita das parcelas de sorgo sacarino foi realizada com 90 dias após o plantio, ou seja, quando os genótipos atingiram a maturidade fisiológica dos grãos. Todas as avaliações foram realizadas a partir do caldo proveniente das extrações dos colmos da cultivar do sorgo sacarino BRS 508.

2.4 Extração do caldo

Para a obtenção do caldo para as análises, os colmos do sorgo sacarino da cultivar, sem folha e sem panícula, foi submetido a um processo de extração

utilizando um sistema de moenda simples que removeu o caldo por pressão por duas vezes consecutivas.

2.5 Caracterização química do caldo

As análises de nitrogênio foram realizadas utilizando o método de Kjeldahl e a determinação do teor de fósforo, empregou-se a metodologia da calorimetria do metavanadato de amônio, ambos pelo método de Malavolta e Vitti (1997). As determinações de cálcio e magnésio presentes no caldo do sorgo sacarino foram executadas utilizando o princípio de espectrofotometria de absorção atômica, segundo metodologia proposta por Malavolta e Vitti (1997). A dosagem de etanol foi realizada pelo método espectrofotométrico de dicromato de potássio (STECKELBERG, 2001). Os teores de açúcares redutores totais (ART) e açúcar redutor (AR) foram determinados pelo método do ácido dinitrossalicílico (DNS), descrito por Miller (1959). Na determinação de ART, foi hidrolisada uma alíquota do sobrenadante (contendo sacarose não consumida pelo microrganismo) com HCl 1,0 N, aquecida em banho de água em ebulição, por 15 minutos, resfriada e neutralizada com NaOH 1,0 N.

2.6 Manutenção, ativação e propagação celular de *Saccharomyces cerevisiae*

A levedura foi repicada em meio sólido, pH 5,0, a 30 °C por 24 horas e estocada sob refrigeração a 4 °C, nas seguintes concentrações em g/L: glicose (20); extrato de levedura (10) e agar (15). O cultivo do pré-inóculo foi realizado em frascos cônicos de 500 mL, com 200 mL de meio líquido, pH 5,0, a 32 °C e agitação de 150 rpm, nas seguintes concentrações em g/L: glicose (20); extrato de levedura (2,5), sulfato de amônia (1), fosfato de potássio (0,5) e sulfato de magnésio heptahidratado (0,5). Os meios de cultura para o pré-inóculo foram autoclavados por 15 minutos a temperatura de 120 °C.

2.7 Biorreator

Na fermentação foi utilizado um biorreator SL 137 (SOLAB, SP, BR) constituído por um vaso cilíndrico de 6,0 litros, dotado de controle automático de pH e agitação, com um sistema de refrigeração por camisa, com monitoramento e controle constante de temperatura utilizando água como fluido refrigerante. O volume de trabalho no fermentador foi de 4 litros.

2.8 Fermentação do caldo do sorgo *in natura* com e sem adição de nutrientes

Foram realizados ensaios para a avaliação da fermentabilidade com caldo de sorgo proveniente da cultivar BRS 508 (sem e com suplementação de nutrientes).

As concentrações adotadas dos nutrientes adicionados, quando suplementados, foram em g/L: KH_2PO_4 (3), $(\text{NH}_4)\text{Cl}$ (1), $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (0,5) e Extrato de levedura (5,0).

A temperatura de fermentação foi de 32 °C, sob agitação de 150 rpm, por 10 horas e pH inicial do meio em 4,8. A concentração de células utilizada nas fermentações foi de 40 g / L. As alíquotas foram retiradas e centrifugadas a 6000 rpm por 10 minutos. Visando uma maior confiabilidade nos resultados obtidos, todos os ensaios foram conduzidos em triplicata. A contagem de células viáveis (CV) foi realizada empregando a câmara de Neubauer. Para efeito de comparação com o sorgo sacarino (BRS 508), também foram efetuadas fermentações com caldo de cana-de-açúcar *in natura*.

2.9 Cálculo de Rendimento

Os parâmetros cinéticos calculados foram o rendimento de etanol por grama de açúcar redutor totais (AT) ($Y_{P/AT}$) e a produtividade em grama de etanol por grama de açúcares redutores totais, conforme demonstrados nas equações (1) e (2), respectivamente.

$$Y_{P/AR} = \frac{EC_F}{(TS_1 - TS_F) \cdot 0,511} \cdot 100 \quad (1)$$

$$P_E = \frac{EC_F}{T} \cdot 100 \quad (2)$$

Em que:

$Y_{P/AR}$ = Rendimento de etanol formado em relação ao consumo do açúcar redutor (%);

E_{CF} = Concentração de etanol ao final da fermentação (g/L);

T_{SF} = Concentração de açúcar final (g/L);

T_{S1} = Concentração de açúcar inicial (g/L).

P_E = Produtividade de etanol;

t = tempo de fermentação (h).

3 | RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 Qualidade do caldo fermentado

Os valores médios obtidos para Brix, pH, AR, ART e acidez total para o cultivar do sorgo sacarino BRS 508 e do caldo de cana-de-açúcar, estão apresentados na tabela 01.

Tratamento	Brix (%)	pH	AR (%)	ART (%)	Acidez (g/L H ₂ SO ₄)
Cultivar BRS 508	14,5	4,81	1,97	12,3	1,12
Cana-de-açúcar	15,3	5,26	0,94	14,1	1,97

Tabela 01. Valores das análises do brix, pH, AR, ART, acidez e amido do caldo extraído do sorgo sacarino BRS 508 e do caldo de cana-de-açúcar.

Para a produção de etanol foi utilizado o caldo obtido da extração do sorgo sacarino da cultivar BRS 508, além do caldo de cana *in natura*. O Brix do caldo do sorgo sacarino apresentou um teor inicial de 14,5 °Brix.

Parella (2011), explica que a concentração do mosto é determinada de acordo com a produção pretendida, a capacidade de produção e o modelo de fermentação utilizado. Contudo, geralmente esta concentração é entre 12 e 25 °Brix. Mostos com altos níveis de concentração ocasionam perdas de açúcares que não são fermentados, devido ao estresse osmótico causados nas leveduras.

Verificou-se que o pH do meio inicialmente era 4,81. Este valor é o mesmo relatado no trabalho de Masson et al (2015). Ribeiro Filho et al. (2008) caracterizando o caldo de sorgo relatou valores de pH superiores aos obtidos nesta pesquisa, sendo 5,3. Amorim (2005), relata que o pH entre 4,5 a 6,5 favorecem o crescimento e desenvolvimento das leveduras.

Comparando os resultados de brix e pH do sorgo sacarino (BRS 508) com o da cana-de-açúcar, verificou-se valores ligeiramente superiores na cana. O sorgo sacarino apresentou teor de açúcar redutor (AR) que pode ser considerado elevado, quando comparado ao valor obtido para a cana. Os resultados obtidos nesta pesquisa são inferiores aos relatados por Teixeira et al. (1997) e por Masson et al. (2015) que obtiveram valores entre 4,16 a 8,27 % e 3,34 % de AR em sorgo, respectivamente. Os açúcares redutores presentes no sorgo, de acordo com EMBRAPA (2012), podem ocorrer em ampla faixa de variação (entre 1 a 3 %), em função do genótipo e da fase de desenvolvimento da planta.

Estes são utilizados em várias reações metabólicas e também como fonte de energia. Durante os estágios de desenvolvimento de sorgo, há relatos de redução nos teores de açúcares redutores, quando a planta se encontra na fase de maturação fisiológica das sementes (CHANNAPPAGOUDAR et al., 2007).

De acordo com a tabela 01, o caldo de cana apresentou valor de 0,94% de açúcar redutor, sendo recomendado valor inferior a 0,8% para o processamento, indicando, provavelmente, que nesta época a cultivar não se encontrava com elevada maturação (AMORIM, 2005). Além disso, a cana-de-açúcar apresentou teor de açúcar redutor total (ART) maior que os do sorgo sacarino

ALMODARES e HADI (2009), em seus estudos, relataram resultados

semelhantes aos de sorgo sacarino com valores na faixa de 12 a 17 %, sendo que ALMODARES et al. (2008) obtiveram resultados entre 4,2 a 15,2 % de açúcares redutores totais.

Outro fator importante verificado foi a acidez total presente no caldo (0,5 g/L), pois é um dos indicativos do estado de maturação do vegetal, sendo que valores menores que 0,8 g/L de H_2SO_4 , representam teores ideais para a cana ser processada (RIPOLI; RIPOLI, 2009).

3.2 Determinação dos nutrientes e amido do sorgo sacarino da cultivar BRS 508

Os teores dos nutrientes e do amido, no caldo do sorgo sacarino, podem ser visualizados na tabela 02.

Tratamento	Fósforo (ppm)	Nitrogênio (ppm)	Cálcio (ppm)	Magnésio (ppm)	Amido (ppm)
Sorgo BRS 508	25	18	131	116	4,6

Tabela 02. Teores de fósforo e nitrogênio do cultivar BRS 508

De acordo com Amorim (1985), a determinação de fósforo no caldo do sorgo sacarino é muito importante, pois o fósforo absorvido pela levedura nos processos de fermentação tem sua principal função relacionada com a transferência de energia na célula de levedura. Este elemento é considerado indispensável à absorção do carboidrato e sua posterior conversão em etanol. Laopaiboon et al. (2009), em seus relatos, verificou que o caldo de sorgo sacarino da cultivar KKU 40, cultivado na Tailândia, apresentou um teor de 20 ppm de fósforo, 18,4 ppm de nitrogênio, 166 ppm de cálcio e 194 ppm de magnésio. Yu et al. (2009), encontraram 50 ppm de fósforo, 93 ppm de cálcio e 84 de magnésio, em seus trabalhos, utilizando o caldo do sorgo sacarino colhido em Pequim,

É fundamental frisar que a absorção de nutrientes obtidas pelas plantas é limitada por diversos fatores. De acordo com Franco et al. (2008) a cultivar, o clima, o ciclo da cultura, o tipo de solo e a quantidade de fertilizantes aplicados são fatores importantes que influenciam na composição mineral da planta.

Com relação ao teor de amido (Tabela 02), o valor máximo encontrado para o cultivar BRS 508 foi de 4,6 ppm. Segundo Magalhães e Durães (2003), na fase reprodutiva, quando os grãos começam a se formar (60 a 80 dias), eles se enchem de açúcar. Para Anyangwa et al. (1993), o amido é um polissacarídeo natural da cana-de-açúcar e sua concentração depende de diversos fatores como condições de crescimento, variedade da planta, solo de cultivo, método de colheita. Os estudos apontaram que o índice de maturação é considerado como o mais importante para a determinação dos fatores de qualidade.

3.3 Fermentações alcólicas do caldo do sorgo sacarino sem e com adição de nutrientes

Para efeito de comparação foram realizadas fermentações do caldo do sorgo BRS 508 (sem e com nutrientes) com o caldo da cana-de-açúcar.

A tabela 03, apresenta os valores iniciais e finais da concentração de açúcares totais (sacarose, glicose e frutose), concentração de células vivas/mL, concentração de etanol produzido, o rendimento e a produtividade para 8 horas de fermentação com e sem adição de nutrientes.

Cultivar	ART _i (g/L)	ART _f (g/L)	CV _i /mL	CV _f /mL	CE _f (g/L)	Y _{P/AT} (%)	P _{etanol} (g/L.h)
BRS 508 (sem nutrientes)	123,5 ±0,67	1,9 ± 0,21	1,6 x 10 ⁸	1,2 x 10 ⁹	50,1 ± 0,42	81,8 ± 0,28	6,3 ± 0,39
BRS 508 (com nutrientes)	123,5 ±0,67	0,3 ± 0,17	1,3 x 10 ⁸	1,7 x 10 ⁹	52,7 ± 0,31	83,7 ± 0,41	6,6 ± 0,22
Cana-de- açúcar	124,7 ±0,31	0,4 ± 0,24	1,4 x 10 ⁸	1,5 x 10 ⁹	53,4 ± 0,76	83,9 ± 0,15	6,7 ± 0,21

Tabela 03. Condições e resultados da fermentação alcoólica em relação à média da concentração inicial (ART_i) e final (ART_f) de açúcar redutor total, a concentração média inicial (CV_i) e final (CV_f) de células vivas/mL e a concentração média de etanol final (CE_f), rendimento (Y_{P/AT}) e produtividade (P_{etanol})

A partir da tabela 03, verifica-se que as máximas concentrações de etanol produzidas foram de 81,8 e 83,7 g/L utilizando o cultivar BRS 508 sem e com nutrientes, respectivamente, bem como, 83,93 g/L com a cana-de-açúcar, nas primeiras 8 horas de fermentação consumindo, praticamente, 100% do açúcar redutor total final. Além disso, nota-se que a diferença entre os rendimentos e as produtividades, para ambas fermentações, apresentaram valores bem semelhantes.

Observa-se nas Figuras 01, 02 e 03 o perfil cinético da concentração de açúcar total, produção de etanol e a concentração de células vivas durante as fermentações do caldo de sorgo sacarino da cultivar BRS 508 (sem e com nutrientes) e do caldo de cana.

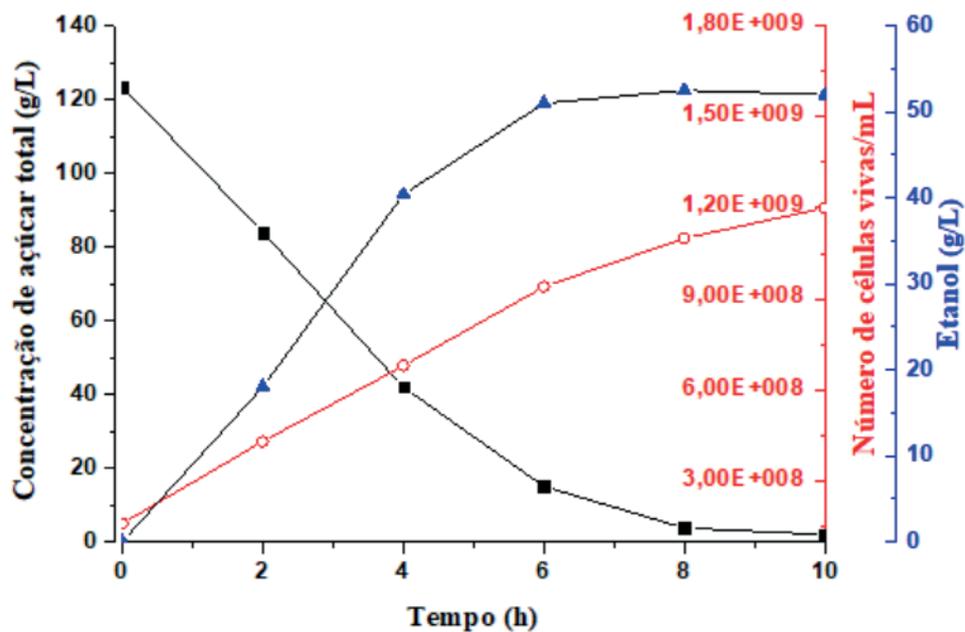


Figura 01. Perfil cinético da concentração de etanol (\blacktriangle), consumo de açúcares totais (\blacksquare) e crescimento celular (O) no caldo de sorgo sacarino da cultivar BRS 508 (sem nutrientes) em função do tempo de fermentação.

Fonte: (Autor, 2019)

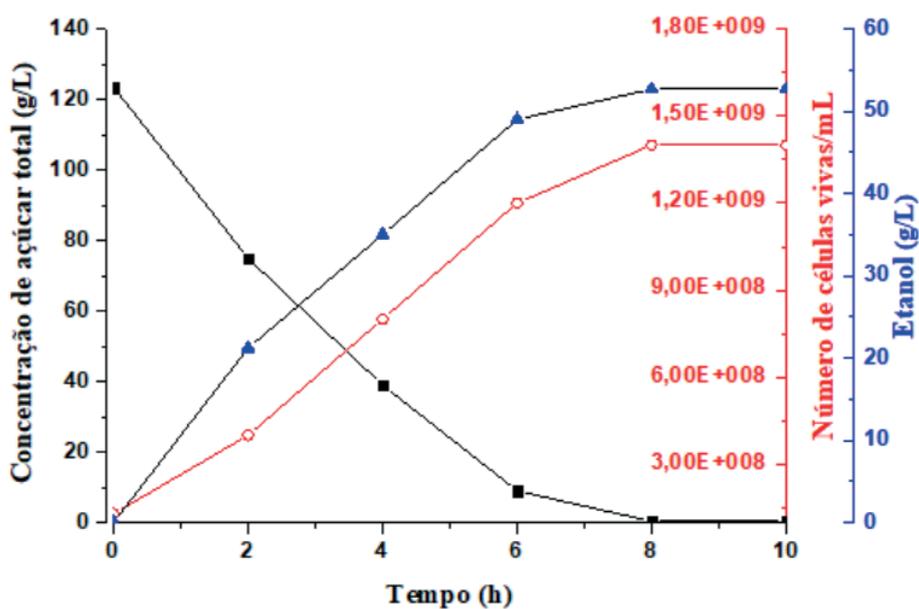


Figura 02. Perfil cinético da concentração de etanol (\blacktriangle), consumo de açúcares totais (\blacksquare) e crescimento celular (O) no caldo de sorgo sacarino da cultivar BRS 508 (com nutrientes) em função do tempo de fermentação.

Fonte: (Autor, 2019)

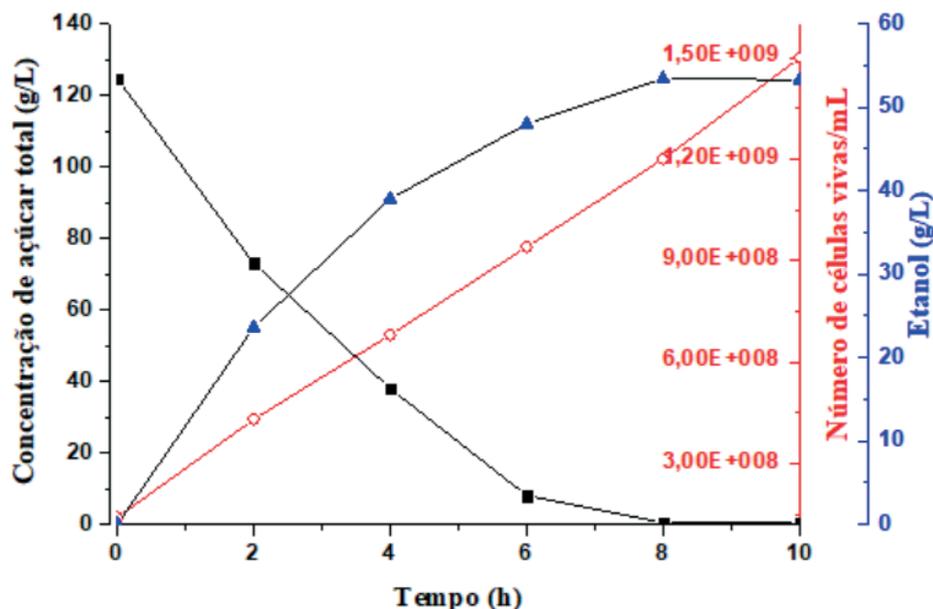


Figura 03. Perfil cinético da concentração de etanol (▲), consumo de açúcares totais (■) e crescimento celular (O) no caldo de caldo-de-cana em função do tempo de fermentação.

Fonte: (Autor, 2019)

Para todas as cultivares, observou-se um pequeno crescimento celular, nas duas primeiras horas de fermentação, devido à alta concentração inicial de leveduras, sendo que durante a fermentação a quantidade de célula foi da ordem de 10^8 células viáveis /mL.

De acordo com Roukas (1998), este fato ocorre, provavelmente devido à adaptação do microrganismo ao meio de cultivo, pois, existem, além da alta concentração de substrato no meio, alguns compostos inibitórios no caldo como, ácidos orgânicos, aldeídos, compostos fenólicos e alguns metais pesados.

É importante frisar que, em ambas fermentações (BRS 508 sem e com nutrientes, além da cana-de-açúcar), no final do processo, os valores da concentração de etanol, do rendimento e da produtividade foram semelhantes. Contudo, uma pequena diferença na concentração de açúcar redutor final foi observada na fermentação com o BRS 508 sem nutrientes, quando comparada as fermentações com a BRS 508 com nutrientes e com a cana-de-açúcar, na qual praticamente todo o ART_F foi consumido (Tabela 3).

Segundo Viegas (2003), em uma unidade de fermentação contínua convencional, geralmente opera com rendimento de 87% e produtividade de 7,9 g etanol/L.h., quando o caldo de cana-de-açúcar é utilizado como matéria-prima. Assim, em relação aos resultados obtidos (Tabela 3), para o cultivar estudado (sem nutriente e com nutriente), pode-se verificar que a produtividade e o rendimento foram um pouco abaixo dos obtidos em usinas.

Com relação aos rendimentos dos produtos em relação aos substratos ($Y_{P/S}$),

obteve-se 81,8%, 83,7% e 83,9% para a cultivar BRS 508 sem nutriente, com nutriente e cana-de-açúcar, respectivamente.

Davila-Gomez et al. (2011), em estudo de fermentação com caldo de cinco genótipos de sorgo sacarino, obtiveram rendimento variando de 79,99 a 89,75%, enquanto que Ratnavathi et al. (2010), obtiveram valores na faixa de 86,5 a 94,7% para sorgo sacarino utilizando leveduras *Saccharomyces cerevisiae* CFTR 01.

Vale ressaltar que o rendimento teórico de etanol por grama de glicose consumida é 0,511 gramas, sendo este valor considerado 100% quando o substrato for glicose (RIBEIRO, 2010; ANDRIETTA; STECKELBERG; ANDRIETTA, 2008; LEE et al. 1995).

Verifica-se que acima de 6 horas de fermentação (Figuras 01. 02 e 03), o aumento na produção de etanol foi muito pequeno, uma vez que, o substrato foi praticamente todo consumido e o remanescente, provavelmente, foi sendo utilizados para o crescimento e manutenção celular. A redução na produtividade volumétrica, 0,25 g/L.h, 0,95 e 1,32 para a cultivar BRS 508 sem nutrientes, BRS 508 com nutrientes e cana-de-açúcar, respectivamente, com o aumento do tempo de fermentação, entre 6 a 10 horas, também, confirma esta hipótese

4 | CONCLUSÃO

- Os maiores resultados encontrados para as concentrações de etanol, utilizando o cultivar BRS 508 (sem e com nutrientes) e a cana-de-açúcar foram 81,8, 83,7 e 83,9, g/L, respectivamente, em 8 horas de fermentação;
- As máximas produtividades volumétricas obtidas foram de 6,3, 6,6 e 6,7 g/L.h alcançando rendimentos finais de 81,8, 83,7 e 83,9%, durante 8 horas de processo, a partir do cultivar BRS 508 (sem e com nutrientes) e da cana-de-açúcar, respectivamente;
- A suplementação de nutrientes na fermentação da cultivar BRS 508, não apresentou ganhos significativos com relação a concentração, rendimento e produtividade final de etanol, além da concentração final de células vivas, sendo, portanto, uma alternativa bastante promissora para o cultivo em regiões em que a cana-de-açúcar não tem adaptação.

AGRADECIMENTOS

Aos órgãos de fomento que contribuíram financeiramente para a realização deste projeto, como a Pró-reitora de pesquisa do Instituto Federal do Mato Grosso (PROPE), a Fundação de Amparo de Pesquisa do Estado do Mato Grosso (FAPEMAT), além do IFMT *Campus Cáceres*.

REFERÊNCIAS

- ANDRIETTA, S. R.; STECKELBERG, C.; ANDRIETTA, M. G. S. **Study of flocculent yeast performance in tower reactors for bioethanol production in a continuous fermentation process with no cell recycling**. *Bioresource Technology*, v. 99, p. 3002-3008, 2008.
- ALMODARES, A.; TAHERI, R.; ADELI, S. **Categorization of sweet sorghum cultivars and lines as sweet, dual purpose and grain sorghum**. *Journal Tropical Agriculture*. v.46, 62–63, 2008.
- ALMODARES, A.; HADI, M. R. **Production of bioethanol from sweet sorghum: A review**. *African Journal of Agricultural Research*. vol. 4, n.9, p. 772-780, 2009.
- AMORIM, H. V. **Nutrição mineral da levedura. Aspectos teóricos e práticos**. In: **Semana de Fermentação Alcoólica “Jaime Rocha De Almeida”, Piracicaba**. Anais Piracicaba: Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, 1985, 1, 144-148.
- AMORIM, H. V. (Coord.) **Fermentação alcoólica, ciência & tecnologia**. Piracicaba: Fermentec, 2005. 448 p.
- ANYANGWA, E. M.; KAPSEU, C. E.; MUSONGE, P. **The effect and removal of starch the sugar refining industry**. *Institute Sugar Journal*. v.95, p.210-213.1993
- CHANNAPPAGOUDAR, B. B. et al. **Assessment of sweet sorghum genotypes for cane yield, juice characters and sugar levels**. *Karnataka Journal of Agricultural Sciences*, 20(2):294-296, 2007.
- DAVILA-GOMEZ, F. J.; CHUCK-HERNANDEZ, C.; PEREZ-CARRILLO, E.; ROONEY, W. L.; SERNASALDIVAR, S. O. **Evaluation of bioethanol production from five different varieties of sweet and forage sorghums (*Sorghum bicolor* (L) Moench)**. *Industrial Crops and Products*, Amsterdam, v. 33, n. 3, p. 611-616, 2011.
- EMBRAPA - Milho e Sorgo. **Sistema Embrapa de Produção Agroindustrial de Sorgo Sacarino para Bioetanol Sistema BRS1G – Tecnologia Qualidade Embrapa**. Documentos 139. 2012.
- FRANCO, H. C. L., et al. **Aproveitamento pela cana-de-açúcar da adubação nitrogenada de plantio**. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v.32, p. 2763-277, 2008.
- LAOPAIBOON, L.; NUANPENG, S.; SRINOPHAKUN, P.; KLANRIT, P.; LAOPAIBOON, P. **Ethanol production from sweet sorghum juice using very high gravity technology: Effects of carbon and nitrogen supplementations**. *Bioresource Technology*, v. 100, p. 4176-4182, 2009.
- LEE, Y. S.; LEE, W. G.; CHANG, Y. K. E CHANG, H. N. **Modelling of Ethanol Production by *Saccharomyces cerevisiae* from a Glucose and Maltose Mixture**. *Biotechnology Letters*, v. 32, p. 791-796, 1995.
- MAGALHÃES, P.C.; DURÃES, F.O.M. **Ecofisiologia da Produção de Sorgo**. Sete Lagoas: EMBRAPA Milho e Sorgo, 4p. (Comunicado Técnico, 87), 2003.
- MALAVOLTA, E; VITTI, G. C. **Avaliação do estado nutricional das plantas**. 1997, 230p.
- MASSON, I. S. **Produção de bioetanol a partir da fermentação de caldo de sorgo sacarino e cana-de-açúcar**. *Ciência Rural*, V. 45, n. 8, p. 1695-1700, 2015.
- MILLER, G. L. **Use of de dinitrosalicylic acid reagent for determination of reducing sugar**. *Analytical Chemistry*, Washington, v. 31, n. 3, p. 426-428, 1959.
- RATNAVATHI, C.V.; SURESH, K.; VIJAY KUMAR, B. S.; PALLAVI, M.; KOMALA,V. V.; SEETHARAMA,

N. **Study on genotypic variation for ethanol production from sweet sorghum juice.** Biomass and Bioenergy, v. 34, p. 947-952, 2010.

RIBEIRO FILHO, N. M.; FLORÊNCIO I. M.; ROCHA A. S; DANTAS J. P.; FLORENTINO E. R.; SILVA F. L. H. **Aproveitamento do caldo do sorgo sacarino para produção de aguardente.** Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais, Campina Grande, v. 10, n. 1, p. 9-16, 2008.

RIBEIRO, E. J. **Fermentação Alcoólica.** Apostila - Módulo II. Processamento na Indústria Sucroalcooleira. Uberaba, FAZU, 2010.

RIPOLI, T. C.C., RIPOLI, M. L. C. **Biomassa da cana-de-açúcar: colheita, energia e ambiente.** 2 ed. Piracicaba: Os Autores, 333p., 2009.

ROUKAS, T. **Pretreatment of beet molasses to increase pullulan production.** Proc. Biochemistry, v.33, 805–810, 1998.

STECKELBERG, C. **Caracterização de Leveduras de processos de fermentação alcoólica utilizando atributos de composição celular e características cinéticas.** Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidades Estadual de Campinas, 215p. Campinas - SP, 2001.

TEIXEIRA, C. G.; JARDINE, J. G.; BEISMAN, D. A. **Utilização do sorgo sacarino como matéria-prima complementar à cana-de-açúcar para obtenção de etanol em microdestilaria.** Ciência e Tecnologia de Alimentos, v. 17, p. 221- 229, 1997.

YU, J.; ZHANG, X.; TAN, T. **Optimization of media conditions for the production of etanol from sweet sorghum juice by immobilized *Saccharomyces cerevisiae*.** Biomass and Bioenergy, v. 33, p. 5210-526, 2009.

PRODUÇÃO DE BIOGÁS A PARTIR DA BIODIGESTÃO ANAERÓBICA DO LODO DA ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE ESGOTOS (ETE) DA UFRN

Data de aceite: 04/05/2020

Oscar Eduardo Reyes Cavalcanti

Universidade Federal do Rio Grande do Norte,
Instituto de Química.
Natal – RN

Ana Beatriz de Gois Lima

Universidade Federal do Rio Grande do Norte,
Instituto de Química.
Natal – RN

Thalita Gomes Ferreira

Universidade Federal do Rio Grande do Norte,
Instituto de Química.
Natal – RN

Nathalia Souza Teixeira

Universidade Federal do Rio Grande do Norte,
Instituto de Química.
Natal – RN

Rosângela Dala Possa

Universidade Federal do Sul e Sudeste do Pará,
Instituto de Estudos do Xingu.
São Félix do Xingu – PA.

Leila Maria Aguilera Campos

Universidade de Salvador, Departamento de
Engenharia Química
Salvador – BA

Maritza Montoya Urbina

Universidade Federal de Alagoas, Departamento
de Engenharia Química
Maceió – AL

Adriano Santos de Sousa

Universidade Federal da Bahia, Departamento de
Engenharia Química, Salvador - BA

Luciene Santos de Carvalho

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

RESUMO: O biogás é uma valiosa fonte de energia renovável, pois é composto principalmente por metano (60-80%) e dióxido de carbono (20-40%). Este trabalho teve como objetivo avaliar qualitativamente e quantitativamente a produção de biogás a partir de amostras de lodos, provenientes da Estação de Tratamento de Esgoto (ETE) da Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN) em dois períodos do ano. Construiu-se um sistema de biodigestão anaeróbica, em temperaturas controladas, com válvulas de fluxo, para facilitar a coleta, caracterização e quantificação do biogás produzido. Os lodos foram caracterizados quanto à umidade, teor de cinzas, teor de matéria orgânica, presença de grupos funcionais, identificação de fases cristalinas e a quantidade em porcentagem dos elementos presentes na amostra. O biogás foi caracterizado utilizando um kit portátil analisador,

o qual identifica a presença de NH₃ e H₂S por metodologia colorimétrica e leitura em fotocolorímetro, CH₄ e CO₂ são identificadas pelo método de Orsat. Foram realizados quatro experimentos, dois com o Lodo 1 em temperaturas de 35°C e 45°C, e dois com o Lodo 2, nas mesmas temperaturas. Observou-se que os Lodos são compostos majoritariamente por SiO₂, Al₂O₃, K₂O e FeO₃. Pode-se afirmar que a composição do mesmo varia de acordo com o período do ano, alterando principalmente a quantidade de matéria orgânica presente, influenciando diretamente a quantidade do biogás produzido. Os melhores resultados foram obtidos para o Lodo 2, em temperatura de 45°C, que apresentou composição média de 2,56 ppmV de H₂S, 4,75 de ppmV NH₃, teor de metano de 80 %(v/v) e 20 %(v/v) de dióxido de carbono, com volume médio de 241,6 mL de gás a cada 24 horas. Conclui-se que o lodo produzido na ETE tem elevado potencial orgânico, o qual pode ser utilizado na produção de biogás.

PALAVRAS-CHAVE: Biogás, Biodigestor, Lodo de esgoto.

ABSTRACT: Biogas is a potentially valuable source of renewable energy composed primarily of methane (60–80%) and carbon dioxide (20–40%). The present study evaluated qualitatively and quantitatively the production of biogas from samples of sludge obtained from the Waste Treatment Station (WTS) of the Federal University of Rio Grande do Norte (UFRN) during two distinct seasons. An anaerobic digestion system was built under controlled temperatures, with flow valves to facilitate the collection, description, and quantification of the biogas produced. The sludge was classified according to its humidity, the content of ash and organic matter, the presence of functional groups, the identification of crystalline phases, and the quantity (percentage) of the elements present in the sample. The biogas was classified using a portable biogas analyzer kit, which identifies the presence of NH₃ and H₂S by colorimetric methods with readings in a photo-colorimeter, and CH₄ and CO₂ by the Orsat method. Four experiments were conducted, two with Sludge 1 at temperatures of 35°C and 45°C, and two with Sludge 2, at the same temperatures. The sludges from the WTS are composed primarily of SiO₂, Al₂O₃, K₂O, and FeO₃. The composition of the sludge also varied seasonally, with the quantity of organic matter varying over the course of the year, a process that had a direct effect on the quantity of biogas produced. The best results were obtained from Sludge 2, at a temperature of 45°C, which produced biogas with a mean composition of 2.56 ppmV of H₂S, 4.75 ppmV of NH₃, 80 %(v/v) of methane, and 20 %(v/v) of carbon dioxide, with a mean volume of 241.6 mL being produced per 24 hour period. The results of the study indicate that the sludge produced by the WTS has a high organic potential that can be exploited for the production of biogas.

KEYWORDS: Biogas, Biodigestor, Sewage sludge

1 | INTRODUÇÃO

A geração e uso eficiente da energia se apresentam como um dos grandes desafios da sociedade deste século. Dentre as alternativas energéticas, a biomassa destaca-se no panorama brasileiro, sendo biomassa toda a matéria orgânica, incluindo os rejeitos domésticos e industriais (PEDROZA, 2011). O Lodo de esgoto é uma biomassa que está sendo estudada por muitos pesquisadores atualmente, para geração de energia renovável.

Dentre as principais fontes de energias renováveis está o biogás, produzido em biodigestores anaeróbicos a partir da degradação biológica de compostos e/ou resíduos orgânicos. O biogás é uma fonte alternativa de energia que pode substituir ou mesmo reduzir o uso dos combustíveis fósseis, minimizando a emissão de gases de efeito estufa. Atualmente o biogás é utilizado na geração de calor e eletricidade, injeção em redes de gás natural, como combustível e na obtenção de créditos de carbono (Liangcheng *et al.*; 2014).

O biogás é formado a partir da digestão anaeróbica de resíduos orgânicos, onde atuam uma complexa combinação de microrganismos anaeróbicos (Silva *et al.*, 2016). O biogás obtido da digestão anaeróbica de lodo de esgoto é uma atraente fonte de energia devido ao seu elevado teor de metano, aproximadamente 60% a 80% (Ciotola, R.J; Martin, 2011). Segundo (Molino *et al.*, 2013) o biogás é considerado uma valiosa fonte de energia renovável, pois pode ser transformado em energia útil (calor, eletricidade, combustível, créditos de carbono) e pode contribuir para reduzir as emissões de gases causadores do efeito de estufa.

A produção do biogás é influenciada por diversos fatores, como a composição do resíduo, impermeabilização ao ar, temperatura e pH. A decomposição da matéria orgânica, quando acontece na presença de oxigênio, produz principalmente CO_2 , e na ausência de oxigênio a maior produção é de CH_4 . Já a temperatura no interior do biodigestor deve atender as necessidades das bactérias atuantes, no caso as mesófilas se desenvolvem entre 32°C e 37°C, já as termófilas, entre 50°C e 60°C. Quanto ao pH, as bactérias metanogênicas são mais sensíveis a sua variação. Considera-se o ideal entre 6,5 e 7,6 (COSTA, 2011) e (BRITES E GAFFEIRA, 2007). A quantidade de biogás gerada por kg de matéria orgânica varia de acordo com a composição do resíduo.

Diante desse cenário, este trabalho busca avaliar a qualidade do lodo de esgoto da ETE da Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN) como matéria-prima para a produção de biogás, visando o aproveitamento deste resíduo de forma sustentável.

2 | METODOLOGIA

2.1 Montagem dos Biodigestores

Frascos de vidro com um volume total de 1,5 L foram utilizados como reatores para a produção de biogás. Cada sistema foi composto por 3 frascos, com tampas adaptadas para a coleta de gás, submersos em um banho-maria com controle de temperatura da marca Solab (Figura 1a). Projetou-se uma tubulação central (Figura 1b) constituída de uma válvula principal (I) para controle e duas saídas do gás produzido, cada uma delas com uma válvula reguladora de fluxo (II e III). A saída superior, denominada de “saída primária” foi utilizada para a coleta do gás para análise, e a saída inferior denominada de “saída secundária” foi empregada para a medição de volume do gás produzido.

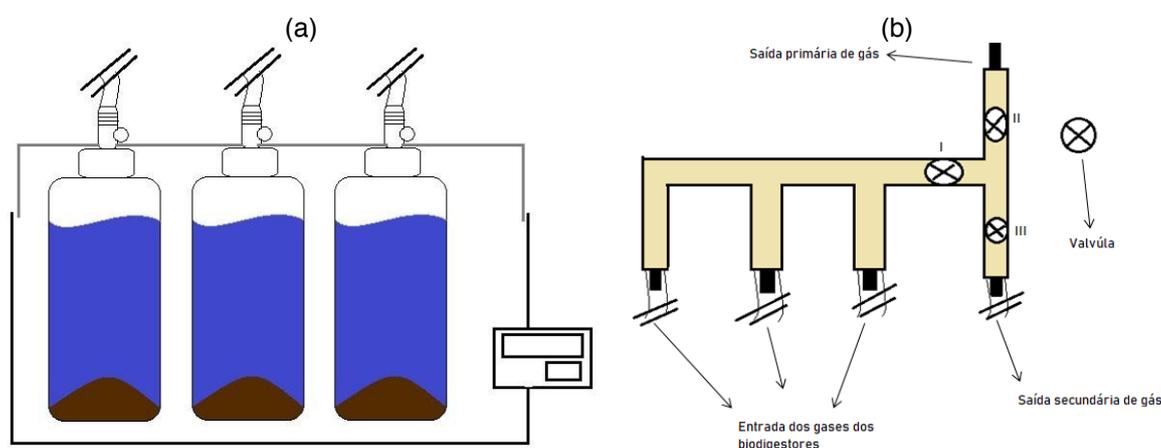


Figura 1. Sistema biodigestor no banho-maria e tubulação para coleta do biogás produzido.

2.2 Lodo de Esgoto

O lodo utilizado foi coletado na estação de tratamento de esgotos (ETE) da Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN) em dois meses diferentes, sendo a primeira coleta em 02/07/19, denominado (Lodo 1), e a segunda em 04/09/19 (Lodo 2). O lodo foi coletado na etapa de secagem na estação de tratamento e imediatamente transportado ao laboratório para preparo e caracterização. O mesmo foi armazenado em temperatura de 5°C a fim de evitar sua degradação.

Os lodos coletados nos dois períodos foram homogeneizados e separados em pequenas frações. Três alíquotas de cada amostra foram secas em estufa durante 24 horas, em temperatura de 100°C para realizar o cálculo do teor de voláteis (Equação 1). Outras 3 alíquotas foram submetidas a calcinação em forno mufla a 800°C por 8 horas, para a obtenção do teor de cinzas que representam os compostos inorgânicos em sua composição (KRUG e ROCHA, 2017). Para a caracterização, adotou-se a seguinte nomenclatura: Lodo 1 seco em estufa (LS-I), Lodo 1 Calcinado (LC-I),

Lodo 1 seco e calcinado (LSC-I), e Lodo 2 seco e calcinado (LSC-II).

$$umidade\% = 100 \times \frac{massa\ seca}{massa\ lodo} \quad (1)$$

As amostras foram caracterizadas pela técnica de Espectroscopia na região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), para a obtenção dos espectros de absorvância dessas amostras, na identificação e/ou determinação de características químicas, mais especificamente nos grupos funcionais e de ligações presentes na amostra, por meio do equipamento Shimadzu - modelo IRAffinity-1. Por meio da análise de Difractometria de Raios X (DRX) objetivou-se identificar linhas de difração correspondentes aos espaçamentos interplanares dos materiais, onde se podem obter informações sobre a estrutura do material, como fases cristalinas e parâmetros de rede, utilizou-se o difratômetro Bruker – modelo D2Phaser. Realizou-se também análise de Fluorescência de Raios X (FRX) com o objetivo de identificar a quantidade em porcentagem dos elementos presentes na amostra, utilizando o equipamento Bruker - modelo S2 Ranger.

2.3 Produção, Caracterização e quantificação do Biogás.

Transferiu-se 100 g de lodo para cada um dos frascos, numerados de 1 a 3 e em seguida foram preenchidos com 1L de água destilada. Homogeneizaram-se as suspensões de lodo nos frascos e corrigiu-se o pH com adição de uma solução básica até pH=8. Os frascos foram fechados com suas respectivas tampas, utilizando fita veda-rosca para evitar vazamento do gás produzido. Os frascos foram acondicionados em banho-maria, onde permaneceram até o final de cada análise.

Denominaram-se os experimentos como: Sistema A, o qual utilizou o Lodo 1 na temperatura de 45°C e análise qualitativa e quantitativa em intervalos de 48h; Sistema A', Utilizou Lodo 1 na temperatura de 35°C e coletas a cada 48 horas. Sistema B, realizado com Lodo 2, 45°C e intervalo de coleta de 24 horas, e por fim Sistema B', Lodo 2, 35°C intervalo de 24 horas.

Para coleta e análise dos gases produzidos: CH₄, CO₂, H₂S e NH₃, utilizou-se um kit portátil analisador de Biogás, modelo KBA0137 desenvolvido pela Embrapa e Alfakit kit®. O coletor de gases (bag plástico) tem capacidade de armazenamento de 500 mL. Este kit utiliza metodologias colorimétricas em fotocolorímetro para análise de H₂S e NH₃ e a determinação de CO₂ e CH₄ é realizada pela adaptação do método de Orsat (diferença de volume).

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Caracterização do Lodo

3.1.1 Teor de voláteis e matéria orgânica

Os teores de voláteis e cinzas, bem como de massa seca e orgânica estão expressos na Tabela 1.

Lodo	Teor de umidade (%)	Teor de cinzas (%)	Teor de Massa seca (%)	Teor de massa seca orgânica (%)
1	89,84	7,27	10,15	2,88
2	18,62	14,59	81,37	66,78

Tabela 1. Teores de voláteis e matéria orgânica.

Fonte: Próprio autor, 2020.

Pode-se observar que 89,84% da massa do Lodo 1, é constituída de água e voláteis, um percentual elevado, sobrando apenas 10,15% de massa seca. Desta fração, 7,27% são cinzas e apenas 2,88% de massa orgânica.

O Lodo 2, apresentou em sua composição, elevada concentração de matéria orgânica e aproximadamente o dobro de cinzas em comparação ao Lodo 1, apresentando-se como uma melhor alternativa para a produção de biogás, considerando que o biogás é obtido por meio da biodigestão anaeróbica da matéria orgânica. Esta diferença entre os dois Lodos, pode ter influência de alguns fatores, entre eles, a frequência de chuvas no período de coleta da amostra e a prováveis caminhos preferenciais encontrados pelos Lodos nas lagoas de secagem na ETE.

3.1.2 Fluorescência de Raios X (FRX)

Os resultados da Fluorescência de Raios X (FRX) estão apresentados na Tabela 2.

Fórmula	Composição m/m (%)			
	LS-I	LSC-I	LSC-II	LC-I
SiO ₂	21,89	32,07	31,35	30,63
Al ₂ O ₃	19,43	18,78	14,85	18,16
K ₂ O	11,83	4,05	4,03	3,73
MgO	8,6	8,8	8,3	9,0
SO ₃	7,64	0,39	1,30	0,46
Fe ₂ O ₃	7,38	8,25	5,46	8,45
CaO	7,20	9,63	13,73	10,21

P_2O_5	6,03	8,74	12,10	10,50
Na_2O	4,9	5,0	5,3	4,4
TiO_2	2,72	2,71	2,36	3,20
Cl	1,29	0,30	0,22	0,26
ZnO	0,48	0,60	0,59	0,55
CuO	0,19	0,16	0,13	0,16
Cr_2O_3	0,13	0,05	0,07	0,11
Outros (NiO , PbO , Br, ZrO_2 , SrO , GeO_2 , CdO , V_2O_5 , SnO_2)	0,2	0,29	0,16	0,13

Tabela 2. Composição mássica percentual das amostras de Lodo.

Fonte: Próprio autor, 2020.

Pode-se perceber que o elemento com maior concentração na composição dos lodos é o SiO_2 , que pode ser proveniente da areia que chega na ETE por meio do sistema coletor de águas da chuva, como apontado por Ramirez *et al.* (2018) e Pinheiro *et al.* (2014). O Lodo da UFRN apresenta teor elevado MgO , K_2O e Na_2O , quando comparado com os resultados encontrados por Ramirez *et al.* (2018), Andrade *et al.* (2016) e Gastaldini *et al.* (2015), além de possuir outros compostos em quantidades significativas que não foram detectados em outros estudos, como o P_2O_5 e o TiO_2 com média de porcentagem mássica de 9,34% e 2,74%, respectivamente. Esses compostos, segundo Ramirez *et al.* (2018) e Vieira *et al.* (2008), estão associados diretamente com processos de coagulação que ocorrem nas ETEs.

O lodo da UFRN ainda apresenta pequenas concentrações de elementos que não aparecem em outros lodos na literatura, sendo eles Cr_2O_3 , NiO , ZnO , PbO e CuO , fato que pode estar associado ao carreamento de reagentes químicos descartados em laboratórios da Universidade.

3.1.3 Difração de Raios X (DRX)

Os resultados obtidos a partir da técnica de Difração de Raios X estão apresentados na Figura 1.

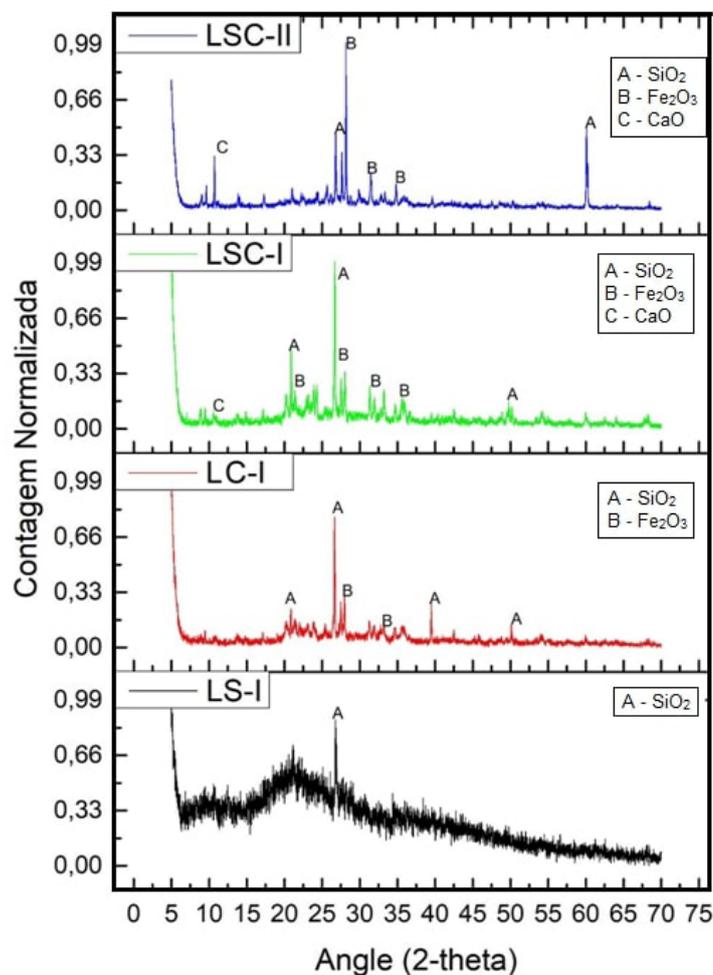


Figura 1. Difratogramas de Raios X das amostras estudadas.

Fonte: Próprio autor, 2020.

A amostra LS-I, destaca-se uma quantidade considerável de ruído e uma banda larga antes do pico cristalino, decorrente da característica amorfa do material não-calcinado. Essa característica amorfa da amostra não calcinada dificultou a atribuição exata dos padrões cristalográficos que compõem as amostras, assim como reportado por Pinheiro *et al.*, (2014). O único pico cristalino presente atribuiu-se ao SiO_2 (representado pela letra A). Trabalhos como o de Pinheiro *et al.*, (2014) e de Ramirez *et al.*, (2018) explicam que em amostras não calcinadas existe uma dificuldade técnica em identificar os picos, muitas vezes são confundidos com ruídos.

O difratograma da amostra LC-I apresenta também o pico referente ao SiO_2 (na forma de quartzo), representado pela letra A. Detectou-se também a presença de Fe_2O_3 (na forma de hematita), representado pela letra B. A presença deste composto pode estar relacionado ao tratamento térmico realizado na amostra, como reportado no trabalho de El Kadiri Boutchich *et al.*, (2015).

Na amostra LSC-I apresentou a sobreposição de picos de SiO_2 (na forma de quartzo) e Fe_2O_3 (na forma de hematita), representados pelas letras A e

B, respectivamente, além do aparecimento de um outro pico referente ao CaO, representado pela letra C. De acordo com Ramirez *et al.*, (2018) a característica multielementar do lodo torna difícil a clara detecção de picos para compostos com baixas concentrações.

Por fim, o padrão de DRX da amostra LSC-II apresenta picos similares aos da LSC-I, com os mesmos picos de Si₂O, Fe₂O₃ e CaO (A, B e C, respectivamente) porém com intensidades diferentes, esta variação está atrelada as concentrações dos compostos nas amostras de lodo coletadas, o que confirma os resultados de FRX apresentados anteriormente.

3.1.4 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de Transmitância plotados em forma de gráfico estão apresentados na Figura 2.

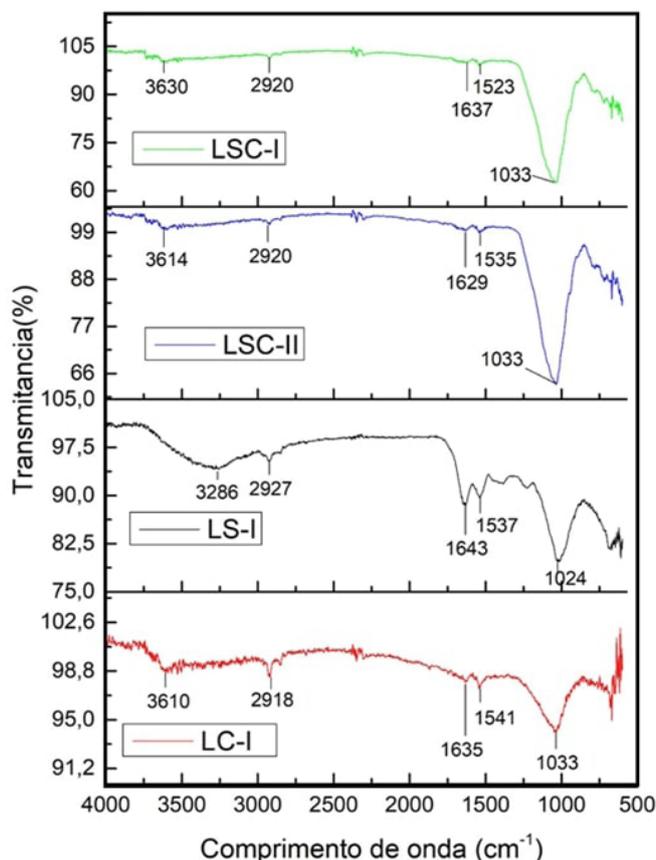


Figura 2. Espectros de Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) das amostras estudadas.

Fonte: Próprio autor, 2020.

Na amostra LS-I a banda característica em 1024 cm⁻¹, pode ser associada a presença de ligações do tipo C-O, Si-O e Al-O (LOPES e FASCIO, 2004). A banda situada aproximadamente em 3286 cm⁻¹, refere-se a grupos O-H e N-H. As bandas

referentes a ligações C=C são observadas na região de 1643 cm⁻¹ e 1537 cm⁻¹.

Nos resultados da amostra LC-I verifica-se uma grande diferença nos picos obtidos, pois a calcinação direta, sem ser precedida por secagem, proporciona considerável diminuição da intensidade em todas as bandas, devido à ação brusca da temperatura, que promove a retirada parcial de grupos orgânicos, de forma desorganizada, promovendo a ruptura da estrutura, o que pode ser visualizado também nos resultados de DRX, como observado por El Kadari Boutchich (2015).

Nos espectros das amostras LSC-I e LSC-II as bandas referentes a O-H e N-H se encontram de maneira praticamente não detectável, causa da ação da temperatura no processo de secagem e calcinação, que proporciona a remoção desses grupos. Essas amostras também apresentaram o aumento da intensidade da banda situado em 1033 cm⁻¹, de forma análoga ao observado em 1024 cm⁻¹ no espectro da amostra LS-I. Referente às vibrações de C-O, Si-O e Al-O, a temperatura novamente atuou de maneira a aumentar a intensidade das bandas, que se remetem aos grupos inorgânicos.

3.2 Caracterização e quantificação do Biogás

Os resultados da quantidade de Biogás produzido e a sua composição em cada sistema estudado, está apresentado na Tabela 2.

Amostra	Temp. Média (°C)	NH3 (ppmV)	H2S (ppmV)	CH4 (%)	CO2 (%)	Volume (mL)
A	45,1	3,88	1,06	85	15	145
A'	35,2	4,94	0,26	80	20	26,67
B	45	4,75	2,56	80	20	241,67
B'	35,2	4,12	2,64	82,5	17,5	118,87

Tabela 2. Quantificação e caracterização do biogás produzido

Fonte: Próprio autor, 2020.

Os sistemas A e A' foram alimentados com o Lodo 1, o qual apresentou maior teor de umidade e baixo teor de matéria orgânica. Observa-se na Tabela 2 que nestes sistemas que a produção de biogás ocorreu, sendo significativa a diferença de biogás produzido, quando variada a temperatura de incubação. No sistema A, obtivemos 145 mL de biogás em 24 horas, já no sistema A' apenas 26,67 mL de biogás. O volume produzido está diretamente relacionado com a população bacteriana do Lodo e a temperatura de desenvolvimento da cultura bactérias. No sistema A, fica evidente a formação da colônia bacteriana, onde é visível a formação das fases de crescimento Lag, sendo essa caracterizada, pelas regiões do gráfico (Figura 3) onde não há aumento na produção de biogás, caracterizando assim o aumento do

tamanho dos micro-organismos, e a fase Log sendo esta caracterizada na região do gráfico onde ocorre aumento na produção de biogás, sendo caracterizada pelo aumento populacional de micro-organismos (MANFRON, 1991).

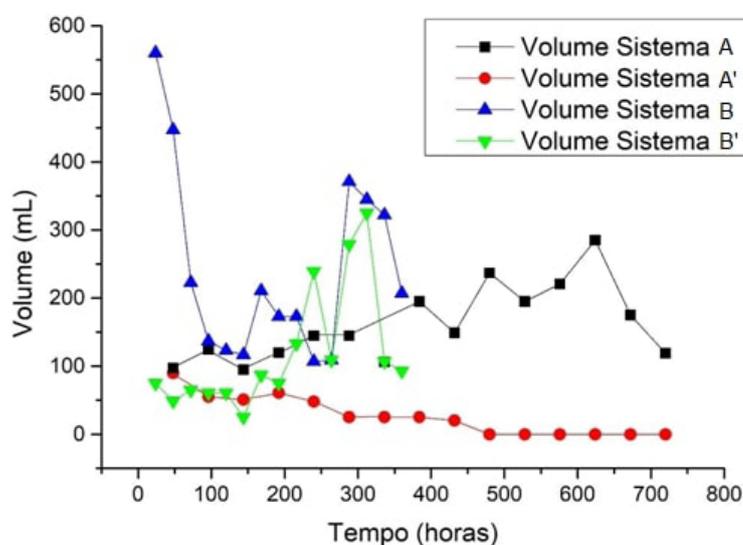


Figura 3. Comparação do volume de Biogás produzido nos quatro sistemas utilizados.

Fonte: Próprio autor, 2020.

Ao compararem-se os sistemas B e B', é possível visualizar comportamento de produção parecido, indicando que ambos apresentaram a formação da população bacteriana, embora no sistema B' fiquem mais evidentes as fases Lag e Log (MAFRON, 1991). É possível observar que os sistemas que foram mantidos a uma temperatura de 45 °C obtiveram melhores resultados na produção de biogás.

Os resultados obtidos demonstram que o lodo produzido em uma mesma unidade pode sofrer variações na sua composição e estas diferenças podem afetar a qualidade quanto à produção de biogás. Estes fatos são visíveis na Tabela 2, onde se observa a diferença de volume de biogás produzido entre os sistemas, e a sua composição (metano/dióxido de carbono). Todos os sistemas produziram teores de CH₄ satisfatórios, sendo esse um dos fatores que promove a viabilidade da utilização desse resíduo para este fim.

4 | CONCLUSÕES

O lodo da ETE da UFRN apresentou variação na sua composição de acordo com os períodos do ano, porém em ambas as amostras foi possível a produção de biogás, com elevada concentração de Metano, gás de interesse no mesmo. A temperatura que apresentou melhor produção foi de 45°C, explicada pelo melhor desenvolvimento da cultura microbiana, que transforma a matéria orgânica em

Biogás. O lodo é composto principalmente por sílica, estando de acordo com outros trabalhos da literatura, e também apresentou alguns metais, que estão sendo despejados nas pias dos laboratórios da UFRN. Por fim, conclui-se que a utilização dos resíduos da ETE para a geração de biogás é uma alternativa sustentável.

REFERÊNCIAS

ANDRADE, C., MYNRINE, V., SILVA, D. A. **Compósito para a construção civil a partir de resíduos industriaisII**. *Materia*, v. 1, n. 2, pp. 321-329, 2016.

BRITES, O.; GAFEIRA, T. **Biogás**. Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade de Coimbra, Coimbra, 2007.

CIOTOLA, R.J.; MARTIN, S. L. J. F. **Energy analysis of biogas production and electricity generation from small-scale agricultural digesterse**. *Ecological Engineering*, v. 37, p. 1681–1691, 2011.

COLOMBO, M. **Physico-chemical characterization of centrifuged sludge from the tamanduá water treatment plant (Foz do Iguacu, PR)**. *Revista matéria*, V.23, N.03, ISSN 1517-7076, artigo e-12187. 2018.

COSTA, R. J. R. DA. **Produção e Aplicação de Biogás**. 133f. Dissertação. Instituto politécnico de Coimbra, Instituto superior de Engenharia de Coimbra. 2011.

EL KADIRI BOUTCHICH, G.; TAHIRI, S.; MAHI, M.; GALLART-MATEU, D.; DE LA GUARDIA, M; AARFANE, A.; LHADI, EK.; EL KRATI, M.; **Characteriation of activated sludge from domestic sewage treatment plant and their management using co-composting in aerobic silos**. *Journal of Material and Environmental Science - JMES* ISSN: 2028-2508, 2015.

GASTALDINI, A.L.G., HENGEN, M.F., GASTALDINI, M.C.C. **The use of water treatment plant sludge ash as a mineral additionII**. *Construction and Building Materials*, v 94, pp. 513–520, 2015.

KRUG, F. J.; ROCHA, F. R. P. **Método de preparo de amostras para análise elementar**. Edit, SBQ. 2ª edição, 2017.

LIANGCHENG, Y.; XUMENG, G.; CAIXIA, W.; FEI, Y.; YEBO, L. **Progress and perspectives in converting biogas to transportation fuels**. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 40, p. 1133–1152, 2014.

LOPES, W. A.; FASCIO, M. **Esquema para interpretação de espectros de substâncias orgânicas na região do infravermelho**. *Química Nova*, vol. 27, Nº.4,670- 673, 2004.

MANFRON, M. P. **BIODIGESTÃO ANAERÓBICA: UMA ALTERNATIVA PARA USINAS DE LATICÍNIOS**. *Cienc. Rural*, Santa Maria, v. 21, n. 1, p. 145-152, Apr. 1991. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0103-84781991000100015&lng=en&nrm=iso>. Acesso em 20 Nov. 2019.

MOLINO, A; NANNA, F; DING, Y. B; BRACCIO, G. B. **Biomethane production by anaerobic digestion of organic waste**. *Fuel Processing Technology*, v. 103, p. 1003–1009, 2013.

PEDROZA, M. M. **Bio-óleo e bio-gás da degradação termoquímica de lodo de esgoto doméstico em cilindro rotativo**. [s.l.] Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2011.

PINHEIRO, B. C. A., ESTEVÃO, G. M., SOUZA, D. P. **Lodo proveniente da estação de tratamento de água do município de Leopoldina, MG, para aproveitamento na indústria de cerâmica vermelha Parte I: caracterização do lodo.** *Matéria*, v. 19, n. 3, pp. 204-211, 2014.

RAMIREZ, K. G; POSSAN, E; BITTENCOURT, P. R. S; CARNEIRO, C; VIEIRA, C. M., MARGEM, J.I., MONTEIRO, S.N. **Alterações microestruturais de cerâmica argilosa incorporada com lodo de ETA.** *Matéria*, v.13, n.2, pp.275-281, 2008.

REMEDIÇÃO DE SOLO CONTAMINADO COM NAFTALENO: ESTUDO COMPARATIVO DA APLICAÇÃO DE PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS HOMOGÊNEO E HETEROGÊNEO

Data de aceite: 04/05/2020

Data para submissão: 12/02/2020

Vivian Maria de Arruda Magalhães

Universidade Federal do Rio Grande do Norte
Natal – RN
<http://lattes.cnpq.br/2110588393272063>

Gabriela Paupitz Mendes

Universidade de São Paulo
São Paulo – SP
<http://lattes.cnpq.br/3447644774274472>

Rayanne Macêdo Aranha

Universidade Federal do Rio Grande do Norte
Natal – RN
<http://lattes.cnpq.br/8095792689248890>

Oswaldo Chiavone Filho

Universidade Federal do Rio Grande do Norte
Natal – RN
<http://lattes.cnpq.br/2621516646153655>

Marilda Mendonça Guazzelli Ramos Vianna

Universidade de São Paulo
São Paulo – SP
<http://lattes.cnpq.br/0798435300280612>

RESUMO: A contaminação de solos e água subterrânea por hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) tem sido frequentemente discutida no meio científico. A remediação

de solos contaminados por HPAs, poluentes orgânicos persistentes e de toxicidade variada, torna-se um grande desafio em virtude da complexidade do solo e dos compostos envolvidos. O naftaleno (NAP) é um HPA e encontra-se entre os 16 poluentes prioritários listados pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (US EPA). Processos oxidativos avançados podem ser aplicados para remediação das áreas contaminadas com HPAs através do uso de agentes oxidantes, como o persulfato (PS). Nesse trabalho, ensaios de tratabilidade foram realizados a fim de avaliar a remoção de NAP de solo contaminado artificialmente, através da aplicação de processos oxidativos avançados. O PS, agente oxidante, foi ativado nas reações homogêneas com íons ferrosos em solução; nas reações heterogêneas, a ativação ocorreu através de catalisador de ferro à base de argila (CAT). Ao final das reações, a porcentagem de remoção máxima alcançada foi em torno de 90% e 94%, respectivamente. As concentrações residuais de NAP no solo cumpriram os regulamentos ambientais da Companhia Ambiental do Estado de São Paulo e da US EPA para solo industrial em ambos os casos. Contudo, as reações heterogêneas apresentaram, de maneira geral, menores concentrações residuais de NAP no

solo, quando comparado com as reações homogêneas, atingindo o ponto ótimo de remoção com 14,67 g/L de PS e 0,34 g de catalisador. Esse resultado ressalta a eficácia da técnica de oxidação química. Ainda, o sistema heterogêneo apresenta vantagens quando comparado ao homogêneo visando aplicação *in situ* em áreas contaminadas, pois não há necessidade de ajuste de pH e o catalisador também pode ser utilizado como barreira reativa, restringindo a pluma de contaminação nos aquíferos.

PALAVRAS-CHAVE: Processo oxidativo avançado, persulfato, remediação de solo, hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, naftaleno.

REMEDICATION OF CONTAMINATED SOIL WITH NAPHTHALENE: A COMPARATIVE STUDY OF THE APPLICATION OF HOMOGENEOUS AND HETEROGENEOUS ADVANCED OXIDATIVE PROCESSES

ABSTRACT: The contamination of soils and groundwater by polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) has been frequently discussed in the scientific community. The remediation of contaminated soils by PAHs, which are persistent organic pollutants with varied toxicity, becomes a great challenge due to the complexity of the soil and the compounds involved. Naphthalene (NAP) is a PAH and is among the 16 Priority Pollutants listed by the United States Environmental Protection Agency (US EPA). Advanced oxidation processes (AOPs) can be applied for remediation of contaminated areas with PAHs using oxidant agents, such as persulfate (PS). In this work, treatability assays were carried out in order to evaluate the NAP removal from artificially contaminated soil, through the application of AOP. The PS was activated by ferrous ions in solution during homogeneous reactions; for the heterogeneous reactions, PS activation occurred through a clay-based iron catalyst (CAT). By the end, the maximum removal percentage achieved in the homogeneous and the heterogeneous reactions was around 90% and 94%, respectively. NAP residual concentrations in soil complied with the environmental regulations of the Environmental Company of the State of São Paulo and US EPA for industrial soil in both cases. However, heterogeneous reactions showed, in general, lower NAP residual concentrations in soil when compared to homogeneous reactions, reaching the removal optimum point with 14.67 g/L of PS and 0.34 g of CAT. This result highlights the effectiveness of the chemical oxidation technique. Moreover, the heterogeneous system has advantages when compared to the homogeneous one aiming at *in situ* application in contaminated areas, since there is no need for pH adjustment and the catalyst can also be used in a reactive barrier, restricting the plume of contamination in the aquifers.

KEYWORDS: Advanced oxidation process, persulfate, soil remediation, polycyclic aromatic hydrocarbons, naphthalene.

1 | INTRODUÇÃO

A contaminação do solo e águas subterrâneas por hidrocarbonetos tem sido um assunto cada vez mais discutido, tanto por conta da elevada toxicidade desses contaminantes quanto devido à quantidade significativa que tem sido introduzida no meio ambiente, seja de forma acidental ou negligente. Vazamentos em tanques de armazenamento ou tubulações subterrâneas, derramamentos acidentais durante transporte, descarte de águas residuais aplicadas no processo de produção de petróleo, entre outras situações, são algumas causas de contaminação relatadas. As principais atividades poluidoras incluem atividades de mineração, industriais, disposição de resíduos urbanos e perigosos, processamento de madeira, antigas manufaturas de carvão e petróleo etc. Dentre os poluentes advindos dessas atividades, destacam-se os compostos orgânicos voláteis (VOCs, do inglês *volatile organic compounds*), com predominância dos produtos de petróleo (benzeno, tolueno, etil-benzeno e xilenos, ou BTEX), compostos orgânicos semi-voláteis (SVOCs, do inglês *semi-volatile organic compounds*) e metais (IPT, 2016; CHENG et al., 2015; SONG et al., 2017; VIDONISH; ALVAREZ; ZYGOURAKIS, 2018).

Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs), presentes em derivados do petróleo, são compostos orgânicos que possuem anéis de benzeno arranjados de forma linear e angular ou, ainda, agrupados. Eles são caracterizados por possuírem alta hidrofobicidade e, conseqüentemente, tendem a ficar adsorvidos no solo (KUEPER et al., 2003; SUN et al., 2018). O naftaleno (NAP) é o menor dos HPAs, formado a partir da fusão de dois anéis benzênicos. Dentre os HPAs, é o que possui a maior solubilidade em água (31,7 mg/L a 25°C) e maior volatilidade (pressão de vapor de 0,087 mmHg a 25°C), sendo classificado como um composto orgânico semi-volátil (SVOC). Por apresentar essas características físico-químicas, além de se encontrar adsorvido às partículas do solo constituindo a fase sorvida, o NAP é comumente encontrado na fase aquosa e na fase vapor (GARCÍASEGURA et al., 2017). Em relação à sua densidade, é classificado como um DNAPL (do inglês, *dense non-aqueous phase liquid*), ou seja, é mais denso do que a água e tende a se infiltrar na subsuperfície, contaminando regiões inclusive abaixo dos lençóis freáticos e parando apenas quando atinge camadas impermeáveis de rocha. Tal comportamento dificulta a localização e investigação das regiões contaminadas (KUEPER et al., 2003; JAWITZ et al., 2000).

O NAP é classificado como poluente prioritário pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (US EPA, 2014) e está no grupo 2B da Agência Internacional de Pesquisa do Câncer, sendo considerado um composto possivelmente cancerígeno ao homem (IARC, 2002). Altas concentrações de NAP podem destruir células vermelhas do sangue, causando anemia hemolítica. A exposição ao NAP

ocorre principalmente através de inalação de ar contaminado, seguido por outros mecanismos como a cadeia alimentar, resultado da exposição de animais a resíduos contendo NAP (DAVIE-MARTIN et al., 2017).

Diante dessa problemática atual, estudos relacionados com a remediação de áreas contaminadas com poluentes orgânicos têm sido frequentemente publicados. A oxidação química *in situ* (ISCO, do inglês *in situ chemical oxidation*) revela-se como uma tecnologia de remediação potencialmente viável para eliminar uma extensa gama de contaminantes. Dentre as formas de aplicação, destaca-se a utilização de Processos Oxidativos Avançados (POAs), métodos químicos que usam várias combinações de reagentes para propiciar a formação de radicais altamente reativos. Assim, a ISCO consiste na injeção de oxidantes químicos diretamente no solo, sem necessidade de retirá-lo. Essa técnica tem o propósito de tratar os poluentes orgânicos no próprio local, sendo capaz de transformá-los em espécies menos nocivas ou até mesmo levá-los à mineralização completa (BACIOCCHI, 2013; WU et al., 2016). Estudos de tratabilidade em escala de laboratório são utilizados para prever a eficácia dessa técnica de remediação. Os principais oxidantes utilizados são o peróxido de hidrogênio, permanganatos, persulfatos e ozônio (PELUFFO et al., 2016).

A oxidação química com o persulfato ($S_2O_8^{2-}$) tem sido amplamente utilizada em processos para a degradação de contaminantes orgânicos, tais como HPAs, tricloetileno, benzeno, tolueno, etilbenzeno, xileno, 1,2,4- trimetilbenzeno, entre outros (LEMAIRE et al., 2013; LIANG et al., 2006). Ele apresenta maior persistência em subsuperfície, quando comparado a outros oxidantes, podendo ser transportado por maiores distâncias e permanecer mais tempo no meio reacional. Além disso, apresenta menor afinidade aos compostos orgânicos naturais do solo em relação ao permanganato, característica importante visto que a oxidação é não específica, ou seja, o oxidante é consumido não apenas pelos poluentes-alvo, mas também pela matéria orgânica presente no meio (USMAN et al., 2012; RANC et al., 2016).

O íon persulfato pode ser ativado para gerar radicais livres de sulfato (que apresentam elevado potencial redox ($E^\circ = 2,60 \text{ V}$) e reagem com os produtos químicos orgânicos causando mineralização parcial ou completa. Dentre as formas de ativação desse oxidante, estão o uso de metais de transição, por exemplo, íons ferrosos (Fe^{2+}), aplicação de calor e ativação alcalina (MATZEK, 2016). A ativação por Fe^{2+} é muito utilizada, principalmente para aplicações *in situ*, devido à sua abundância natural em meios porosos e natureza benigna. Esse processo de ativação pode ocorrer via catálise homogênea, onde os íons ferrosos são introduzidos em solução, ou via catálise heterogênea, onde os íons metálicos podem ser estabilizados na estrutura porosa de materiais, como por exemplo argilas, que funcionam como suporte sólido para a deposição das espécies ativas em sua superfície (BASTIDAS;

SIERRA; RAMIREZ, 2018).

Contudo, no processo homogêneo convencional é necessário utilizar baixos valores de pH a fim de que os íons ferrosos sejam mantidos em solução, o que torna o processo desvantajoso devido ao forte impacto ambiental (TSITONAKI et al., 2010; PELUFFO et al., 2016). Para contornar algumas desvantagens encontradas nos POAs homogêneos, como a acidificação do meio e custos de operação, a catálise heterogênea é uma alternativa promissora e vem sendo bastante estudada (MAGALHÃES, V. M. A. et al. (in press); SILVA-RACKOV, C. K. O. et al., 2017; VIANNA et al., 2010). O uso de catalisadores heterogêneos permite a operação de reações de oxidação química em pH quase neutro e temperatura ambiente, além de facilitar a recuperação do catalisador após a reação (GAO et al., 2016).

Devido à elevada heterogeneidade dos solos, estudos relacionados à eliminação de contaminantes nessa matriz ganham notoriedade. Segundo estabelecido pela Agência Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB), os valores de intervenção para o NAP em solos industriais e residenciais são 5,9 e 1,8 mg.kg⁻¹ de solo seco, respectivamente (CETESB, 2016). Para água subterrânea, o limite é de 60 ug.L⁻¹ (CETESB, 2016). Vale salientar que, em relação ao ar, a CETESB propôs recentemente dois objetivos principais para projetos de remediação: (1) se compostos orgânicos voláteis são identificados na área contaminada, sua distribuição no ar precisa ser mapeada antes do tratamento; e (2) a remoção de massa é prioridade para ações de remediação, e não apenas a redução da concentração. Assim, sendo o NAP um SVOC, a fase vapor deve ser avaliada durante a aplicação de oxidação química para garantir que o contaminante em estudo está sendo degradado, e não está apenas mudando das fases sorvida e aquosa para a fase vapor (MENDES et al., 2020).

Nesse contexto, o objetivo principal desse trabalho é quantificar a massa de NAP nas fases sorvida e aquosa, a fim de avaliar a remoção do contaminante no meio após aplicação de POA com persulfato ativado com dois catalisadores diferentes: solução de íons ferrosos e catalisador sólido de ferro à base de argila (CAT). Os estudos foram realizados a partir de planejamentos experimentais do tipo delineamento composto central rotacionado, e as reações homogêneas e heterogêneas foram comparadas através da metodologia de superfície de resposta.

2 | METODOLOGIA

A seguir, serão descritas as etapas para realização dos experimentos apresentados neste capítulo. Envolvem desde a coleta e caracterização do solo até sua contaminação artificial em laboratório, seguido dos ensaios de oxidação e

métodos analíticos.

2.1 Reagentes

Para a contaminação artificial do solo, os reagentes naftaleno (NAP, $C_{10}H_8$, 99+%) e diclorometano (DCM, CH_2Cl_2 , P.A.) foram utilizados. Durante as etapas de extração sólido-líquido e líquido-líquido, o solvente utilizado foi DCM e sulfato de sódio (Na_2SO_4 , P.A.) foi usado como agente secante. Para as reações de oxidação, soluções de persulfato de sódio (PS, $Na_2S_2O_8$, P.A.) e sulfato ferroso heptahidratado ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$, P.A.) foram preparadas nas concentrações desejadas, a última somente no caso de reações homogêneas. Hidróxido de sódio (NaOH, 97%) e ácido sulfúrico (H_2SO_4 , 95%) foram escolhidos para controle de pH. Não houve purificação adicional dos reagentes e as soluções foram preparadas com água deionizada.

2.2 Contaminação do solo

O solo limpo utilizado para os ensaios de oxidação foi coletado em Natal, RN, Brasil, a 30 cm de profundidade da superfície, em quantidade suficiente para todos os testes. A amostra foi homogeneizada com uma peneira (8 Mesh) e armazenada em recipiente com tampa. A caracterização do solo limpo coletado foi realizada de acordo com o Manual da Embrapa (1997), para análises de pH em água, teor de umidade e teor de ferro. Além disso, foi realizada a Análise Granulométrica de Sedimentos, para identificar o tipo de solo, e a análise de carbonos orgânicos totais (TOC), para determinar o teor de matéria orgânica.

A fim de atingir a concentração de 80 mg de naftaleno por kg de solo seco, uma solução de NAP em DCM foi preparada e a respectiva massa de solo foi pesada. Esse valor de concentração é aproximadamente 13 vezes superior ao valor de intervenção estabelecido pela CETESB (2016) para o NAP em áreas industriais. Após a contaminação, o recipiente foi colocado em um agitador mecânico rotacional, a 15 rpm, por 2h. Em seguida, foi aberto e mantido na capela por 40 minutos, para completa evaporação do solvente. Por fim, o solo foi armazenado em ambiente refrigerado para uso posterior. A concentração inicial de NAP no solo foi determinada antes de cada ensaio.

2.3 Ensaios de oxidação

Os ensaios de oxidação do NAP foram realizados com base na técnica de Planejamento Experimental (DOE, do inglês *Design of Experiments*), que permite utilizar a metodologia de superfície de resposta (RSM, do inglês *Response Surface Methodology*) para avaliar a influência simultânea de múltiplas variáveis em relação a uma (ou mais) resposta de interesse. Tanto para a reação homogênea quanto para a reação heterogênea, o agente oxidante utilizado foi o persulfato (PS). Os

respectivos catalisadores foram aplicados em proporções semelhantes, de acordo com a concentração de ferro desejada.

Para o preparo das amostras, 3,75 g de solo contaminado eram adicionados a um *vial* de 20 mL, juntamente com a solução de oxidante (PS) e o respectivo catalisador. Para os ensaios com reação homogênea, eram utilizados 6,5 mL de PS, cuja ativação ocorreu por íons ferrosos em solução. Então, 1 mL de solução de sulfato ferroso era adicionado, seguido de ajuste do pH da mistura com solução de hidróxido de sódio (NaOH) ou ácido sulfúrico (H₂SO₄), conforme necessário. As respectivas concentrações das soluções para cada ensaio estão apresentadas na Tabela 1. Os ensaios foram realizados de acordo com um planejamento experimental tipo delineamento composto central rotacionado com três variáveis (x_1 , concentração de persulfato [PS]; x_2 , concentração de ferro [FeSO₄]; e x_3 , pH_{inicial}), mais 3 pontos centrais (PC), totalizando 17 ensaios (2³+6+3PC).

Variáveis independentes	Valores codificados e reais				
	1,69	1	0	-1	-1,69
x_1 – [PS] (g.L ⁻¹)	19,79	16,40	11,48	6,56	3,17
x_2 – [FeSO ₄] (g.L ⁻¹)	5,48	4,54	3,18	1,82	0,88
x_3 – pH _{inicial}	9,38	8,00	6,00	4,00	2,62

Tabela 1 – Planejamento experimental dos ensaios de oxidação da reação homogênea.

No caso das reações heterogêneas, 7,5 mL de solução de PS era adicionado, e sua ativação ocorreu através de catalisador de ferro à base de argila (CAT) (MAGALHÃES, V. M. A. et al. (*in press*)). A massa de CAT utilizada em cada ensaio e a respectiva concentração da solução de PS estão apresentadas na Tabela 2. Os ensaios foram realizados de acordo com um planejamento experimental tipo delineamento composto central rotacionado (DCCR) com duas variáveis (x_1 , concentração de persulfato [PS]; x_2 , massa de catalisador), mais 3 pontos centrais (PC), totalizando 11 ensaios (2²+4+3PC).

Em ambos os casos, manteve-se a proporção de sólido e líquido igual a 1:2 no interior do *vial* e o volume do *headspace* era de, aproximadamente, 12 mL. O *headspace* é deixado no *vial* para casos onde a fase vapor precisa ser amostrada e analisada no GC-MS. Nesse trabalho, apenas as fases sorvida e aquosa estão sendo analisadas e consideradas nos resultados dos planejamentos. Em seguida, o *vial* era selado manualmente utilizando septo e tampa de alumínio apropriados, para evitar perdas de NAP.

Variáveis independentes	Valores codificados e reais				
	1,41	1	0	-1	-1,41
$x_1 - [\text{PS}] \text{ (g.L}^{-1}\text{)}$	18,42	16,40	11,48	6,56	4,54
$x_2 - m_{\text{CAT}} \text{ (g)}$	0,42	0,38	0,26	0,15	0,10

Tabela 2 – Planejamento experimental dos ensaios de oxidação da reação heterogênea.

Os *vials* foram deixados em repouso dentro de uma incubadora à temperatura controlada de 25°C durante 4 h, a fim de simular condições reais do meio ambiente, no caso de uma remediação *in situ*.

2.4 Métodos de extração e análise

Ao final das reações, a matriz sólida foi separada da fase líquida no *vial* por decantação, para que fosse possível quantificar a concentração residual de NAP em cada uma das fases (sorvida e aquosa). Os procedimentos de extração sólido-líquido e líquido-líquido foram realizados com base nos Métodos 3550C (US EPA, 2007) e 3510C (US EPA, 1996), respectivamente. Após as extrações, as amostras coletadas foram analisadas por cromatografia gasosa acoplado à espectrometria de massa (GC-MS), a fim de quantificar a concentração residual de NAP em cada *vial*. Para as análises, foi utilizada uma coluna capilar HP-5MS 30 m x 0,25 mm e a rampa de aquecimento foi configurada conforme segue: temperatura inicial de 60°C e aquecimento até 300°C a uma taxa de 5°C min⁻¹, com temperatura final mantida por 20 min. O gás de arraste utilizado foi hélio, com pressão de entrada de 0,03 MPa.

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste tópico são apresentados e discutidos os resultados obtidos durante esse trabalho, no qual avaliou-se a aplicação de processo oxidativo homogêneo e heterogêneo na degradação de naftaleno (NAP) presente em solo contaminado artificialmente. Os ensaios foram realizados de acordo com planejamentos experimentais do tipo DCCR para avaliar a remoção de NAP das fases sorvida e aquosa, comparando os dois processos. Mendes et al. (2020) apresentou os resultados do estudo da distribuição de NAP nas três fases (sorvida, aquosa e vapor), via processo homogêneo, onde foi possível demonstrar a real degradação do NAP.

3.1 Caracterização do solo

O solo coletado apresenta características ácidas, com pH igual a 5,7 e possui baixo teor de umidade (0,64%) e de matéria orgânica (0,13%). A análise de FRX

mostra quantidade ínfima de metais na composição do solo. Por exemplo, os óxidos de ferro (Fe_2O_3) correspondem a 0,53% da amostra, quantidade insuficiente para ativação do oxidante durante as reações de oxidação, o que comprova a necessidade de adição de um catalisador para esse fim.

De acordo com o resultado da distribuição granulométrica e com base no Sistema de Classificação de Solos do Departamento de Agricultura dos Estados Unidos (USDA, 1993), o solo é caracterizado como arenoso, com proporção de aproximadamente 98% de areia, 1,16% de silte e 0,44% de argila.

3.2 Ensaio de oxidação

Os resultados relativos aos ensaios com reação homogênea e heterogênea serão apresentados a seguir.

3.3 Reação homogênea

A Tabela 3 apresenta as respectivas condições de reação em cada ensaio e os resultados do DCCR_{HM} (reação de oxidação homogênea). A concentração média de NAP no solo foi de $53,90 \pm 8,53 \text{ mg.kg}^{-1}$. Pode-se perceber que o experimento 4 atingiu o melhor resultado de remoção, com concentrações residuais no solo e água equivalentes a 5 mg.kg^{-1} e 0.46 mg.L^{-1} .

Ensaio	x_1	[PS] (g.L^{-1})	x_2	FeSO_4 (g.L^{-1})	x_3	$\text{pH}_{\text{inicial}}$	% remoção
1	-	6,56	-	1,82	-	4,00	79,57
2	+	16,40	-	1,82	-	4,00	79,69
3	-	6,56	+	4,54	-	4,00	86,80
4	+	16,40	+	4,54	-	4,00	90,30
5	-	6,56	-	1,82	+	8,00	79,40
6	+	16,40	-	1,82	+	8,00	78,53
7	-	6,56	+	4,54	+	8,00	79,93
8	+	16,40	+	4,54	+	8,00	82,70
9	-1,69	3,17	0	3,18	0	6,00	75,28
10	1,69	19,79	0	3,18	0	6,00	82,79
11	0	11,48	-1,69	0,88	0	6,00	63,80
12	0	11,48	1,69	5,48	0	6,00	70,15
13	0	11,48	0	3,18	-1,69	2,62	85,57
14	0	11,48	0	3,18	1,69	9,38	72,06
15	0	11,48	0	3,18	0	6,00	78,45
16	0	11,48	0	3,18	0	6,00	79,25
17	0	11,48	0	3,18	0	6,00	79,92

Tabela 3 – Resultados do DCCR_{HM} para a reação de oxidação homogênea e percentual de remoção obtido.

A Equação 1 mostra a relação empírica entre a resposta de interesse y_{HM}

(percentual de remoção de NAP para a reação homogênea) e as variáveis codificadas em estudo x_1 , x_2 e x_3 ([PS], [FeSO₄] e pH_{inicial}, respectivamente). Os termos estatisticamente significativos foram mantidos no modelo, com intervalo de confiança de 90%. O coeficiente de correlação (R^2) foi igual a 0,68.

$$y_{HM} = 78,61 + 1,34x_1 + 1,60x_1^2 + 2,45x_2 - 2,69x_2^2 - 2,84x_3 + 1,52x_3^2 - 1,65x_1x_2 \quad (1)$$

A Tabela 4 apresenta a análise de variância (ANOVA) para o DCCR_{HM}. O baixo coeficiente de correlação obtido é justificado pela falta de ajuste do modelo, indicado na ANOVA. Analisando os valores de $F_{\text{calculado}}$ e F_{tabelado} , onde $F_{\text{calculado}}$ é obtido pela razão entre as médias quadráticas (MQ) da regressão e do resíduo, pode-se deduzir que o modelo não é significativo, pois $F_{\text{calculado}} < F_{\text{tabelado}}$.

Fator de variação	SQ ^a	GL ^a	MQ ^a	$F_{\text{calculado}}$	F_{tabelado}^c
Regressão ^b	436,875	8	54,609	2,139	$F_{8,8}$ 2,589
Resíduo	204,278	8	25,535		
Falta de Ajuste	203,174	6	33,862		
Erro puro	1,104	2	0,552		
Total	641,153	16			

Tabela 4 – Análise de variância (ANOVA) para a resposta y_{HM} .

^a SQ = Soma quadrática; GL = Graus de liberdade; MQ = Média quadrática

^b $R^2 = 0,68$

^c 90% de confiança

Apesar do modelo não ter sido significativo, ainda foi possível avaliar as superfícies de resposta e a curva de nível em relação às variáveis [FeSO₄] e pH_{inicial} (ou x_2 e x_3 , respectivamente), com PS (x_1) no ponto 0, pois essa interação se mostrou significativa durante a análise estatística dos modelos. A superfície de resposta gerada a partir do modelo da Equação 1 e mostrada na Figura 1 (a) apresentou um ponto de sela.

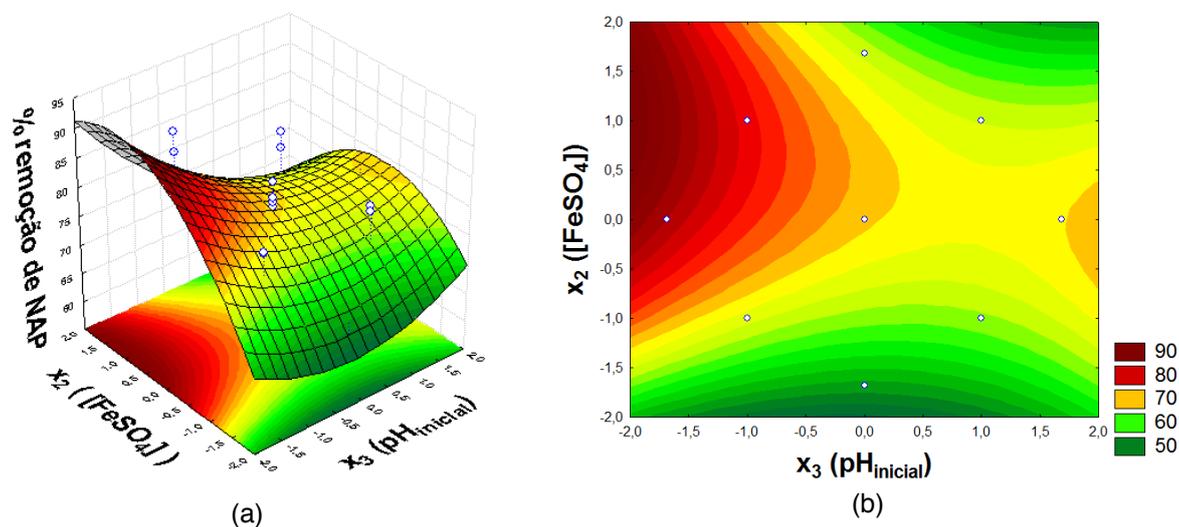


Figura 1 – (a) Curva de nível e (b) superfície de resposta para o $DCCR_{HT}$

Ao analisar as regiões com cor avermelhada (Figura 1), percebe-se que correspondem a percentuais de remoção iguais ou maiores que 80%. Para melhores resultados de degradação, duas opções seriam possíveis: reação em meio ácido ou reação em meio alcalino. Esses resultados estão de acordo com o observado na literatura, pois o persulfato pode ser ativado tanto por metais de transição, em meio ácido, quanto por reação em meio alcalino (HUANG et al., 2005; FURMAN; TEEL; WATTS, 2010; GHAUCH; AYOUB; NAIM, 2013; LOMINCHAR et al., 2018). Além disso, analisando o modelo apresentado na Equação 1, é possível afirmar que maiores níveis de concentração de oxidante melhorariam o percentual de remoção do NAP, dado o sinal positivo para a variável x_1 .

3.3.1 Reação heterogênea

A matriz do planejamento do $DCCR_{HT}$ (reação de oxidação heterogênea) com os respectivos resultados de remoção de NAP está apresentada na Tabela 5, juntamente com as respectivas condições de reação para cada ensaio. A concentração média de NAP no solo foi de $57,70 \pm 3,6$ mg.kg⁻¹. No início da reação, os valores de pH ficaram em torno de 3,5 a 4,0 e estão relacionados ao pH da solução de persulfato de sódio. A variação no pH foi insignificante ao longo das reações.

Ensaio	x_1	[PS] (g.L ⁻¹)	x_2	m_{CAT} (g)	% remoção
1	-	6,56	-	0,15	85,76
2	+	16,40	-	0,15	89,69
3	-	6,56	+	0,38	91,50
4	+	16,40	+	0,38	93,33
5	-1,41	4,54	0	0,26	88,81
6	1,41	18,42	0	0,26	93,92

7	0	11,48	-1,41	0,10	87,53
8	0	11,48	1,41	0,42	93,92
9	0	11,48	0	0,26	92,63
10	0	11,48	0	0,26	93,86
11	0	11,48	0	0,26	93,86

Tabela 5 – Resultados do $DCCR_{HT}$ para a reação de oxidação heterogênea e percentual de remoção obtido.

A partir da Tabela 5, observa-se que é possível atingir cerca de 94% de remoção do NAP das fases sorvida e aquosa, resultando em concentrações residuais de 3 mg.kg⁻¹ e 0,5 mg.L⁻¹. A concentração no solo permaneceu abaixo do valor orientador para solos industriais, e a concentração na água ficou bem acima do valor orientador para águas subterrâneas (CETESB, 2016). O modelo obtido está apresentado na Equação 2 e foi bem ajustado aos dados com R² de 0,95 e R² ajustado de 0,92.

$$y_{HT} = 93,45 + 1,62x_1 - 1,29x_1^2 + 2,30x_2 - 1,61x_2^2 \quad (2)$$

Avaliando os efeitos dos parâmetros, pode-se inferir que um aumento na concentração de persulfato (x_1) e aumento na massa de CAT (x_2) ocasionará um aumento no percentual de remoção de NAP (resposta, y_{HT}). O parâmetro linear x_2 com maior efeito indica que a massa de catalisador é a variável com maior influência na resposta.

A Tabela 6 apresenta a análise de variância do modelo quadrático da Equação 2 e teste F para o $DCCR_{HT}$. Avaliando a significância da regressão pelo teste F, observa-se que o valor de F calculado para regressão por resíduo é cerca de 6 vezes superior ao valor tabelado de $F_{4,6}$ e o F calculado para falta de ajuste por erro puro é 11 vezes menor que o $F_{4,2}$ tabelado, ambos considerando 95% de confiança. Assim, conclui-se que o modelo gerado é significativo e preditivo, com bom ajuste da regressão aos dados experimentais e boa reprodutibilidade do processo.

Fator de variação	SQ ^a	GL ^a	MQ ^a	F _{calculado}	F _{tabelado} ^c
Regressão ^b	82,211	4	20,553	28,58	F_{4,6}
Resíduo	4,314	6	0,719		4,53
Falta de Ajuste	3,303	4	0,826	1,63	F_{4,2}
Erro puro	1,012	2	0,506		19,25
Total	86,525	10			

Tabela 6 – Análise de variância (ANOVA) para a resposta y_{HT}

^a SQ - Soma quadrática; GL - Graus de liberdade; MQ - Média quadrática

^b R² = 0,95

^c 95% de confiança

A superfície de resposta e a curva de nível representando o modelo de regressão estão apresentadas na Figura 2. Avaliando a curva de nível e superfície de resposta, calcula-se que o percentual de remoção do NAP apresenta um ponto de máximo em torno de 94% para as variáveis codificadas no ponto de máximo $x_1=0,63$ e $x_2=0,72$, que representam o uso da concentração de PS em 14,67 g/L e 0,34 g de catalisador. Dessa forma, aumentando a massa de catalisador utilizada, é possível atingir o valor máximo de remoção de NAP para o domínio estudado.

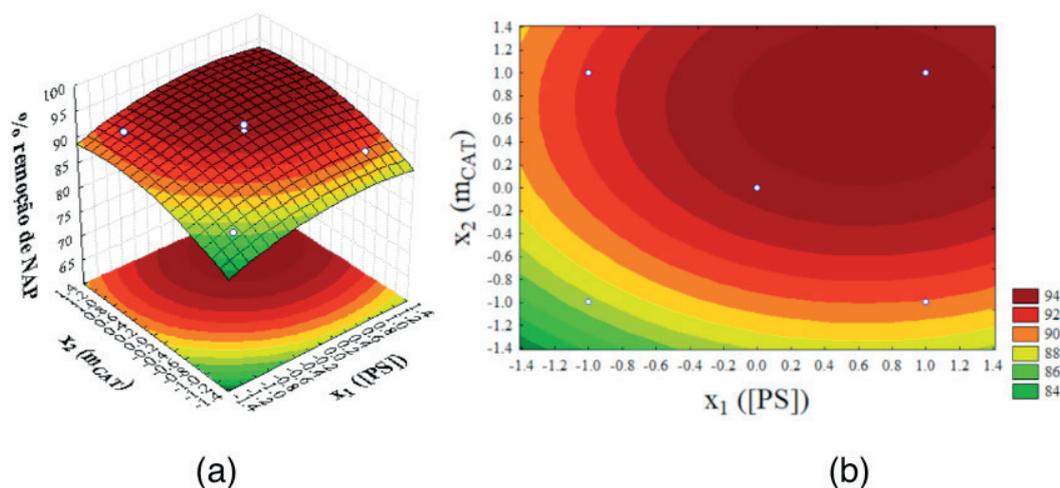


Figura 2 – (a) Superfície de resposta e (b) curva de nível para o $DCCR_{HTT}$.

Embora a diferença entre os maiores percentuais de remoção observados para as reações homogênea e heterogênea não tenha sido tão significativa (aproximadamente 90% e 94%, respectivamente), o catalisador de ferro à base de argila apresenta vantagens expressivas se aplicado em locais contaminados reais. Por exemplo, não há necessidade de ajuste de pH e poderia ser aplicado em locais contaminados reais como uma barreira reativa, restringindo a pluma de contaminação. Além disso, a argila é um material naturalmente presente no meio ambiente, o que contribui para seu caráter ecológico.

4 | CONCLUSÃO

A partir dos ensaios realizados de acordo com os planejamentos experimentais do tipo delineamento composto central rotacionado, foram obtidos percentuais máximos de remoção de NAP iguais a aproximadamente 90% e 94% para as reações de oxidação homogênea e heterogênea, respectivamente. Os dois catalisadores utilizados se mostraram eficientes na degradação do naftaleno (NAP) presente no meio, mas o uso do catalisador de ferro à base de argila possui vantagens significativas. Dentre elas, destacam-se o fato de poder ser utilizada sem ajuste

de pH no meio e possibilidade de aplicação em barreiras reativas, contribuindo para restrição da pluma de contaminação durante o tratamento. Ainda, por ser um material encontrado no ambiente, o seu uso não implica em alterações prejudiciais do meio natural.

Em relação à reação homogênea, o modelo obtido não foi significativo e não pode ser utilizado para fazer previsões. Entretanto, a partir da análise dos coeficientes do modelo, é possível afirmar que maiores níveis de concentração de oxidante melhorariam o percentual de remoção. O valor de concentração residual de NAP no solo para o melhor ensaio ($[PS]=16,40 \text{ g.L}^{-1}$, $[FeSO_4] = 4,54 \text{ g.L}^{-1}$ e $pH_{\text{inicial}} = 4,00$) foi igual a 5 mg.kg^{-1} , abaixo do limite estabelecido pela CETESB.

Para a reação heterogênea, o modelo foi significativo e preditivo, dentro do domínio de estudo. Para esse caso, a concentração residual de NAP no solo foi igual a 3 mg.kg^{-1} , também de acordo com o limite da CETESB. Para ambas as reações, entretanto, a concentração residual de NAP na fase livre ficou acima do limite permitido. Para o domínio em estudo, é possível estimar que o ponto de máximo do modelo ocorra para concentrações de PS iguais a $14,67 \text{ g/L}$ e massa de catalisador igual $0,34 \text{ g}$.

REFERÊNCIAS

BACIOCCHI, R. Principles, Developments and Design Criteria of In Situ Chemical Oxidation. *Water, Air & Soil Pollution*, v. 224, p. 1717, 2013.

CETESB. Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. Decisão de Diretoria nº 256/2016: Valores Orientadores para Solo e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo. São Paulo, 2016. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br/wp-content/uploads/2014/12/DD-256-2016-E-Valores-Orientadores-Dioxinas-e-Furanos-2016-Intranet.pdf>>. Acesso em 11 fev. 2020.

CHENG, M.; ZENG, G.; HUANG, D.; LAI, C.; XU, P.; ZHANG, C.; LIU, Y. Hydroxyl radicals based advanced oxidation processes (AOPs) for remediation of soils contaminated with organic compounds: A review. *Chemical Engineering Journal*, v. 284, p. 582-598, 2015.

DAVIE-MARTIN, C. L. STRATTON, K. G.; TEEGUARDEN, J. G.; WATERS, K. M.; SIMONICH, S. L. M. Implications of Bioremediation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbon- Contaminated Soils for Human Health and Cancer Risk. *Environmental Science & Technology*, v. 51, n. 17, p. 9458–9468, 2017.

EMBRAPA. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. Manual de Métodos de Análise de Solo. 2 Ed. Rio de Janeiro, 1997.

GAO, Y. et al. Insights into the mechanism of heterogeneous activation of persulfate with a clay/iron-based catalyst under visible LED light irradiation. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 185, p. 22–30, 15 maio 2016. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926337315302848>>. Acesso em: 26 ago. 2019.

GARCÍA-SEGURA, D.; CASTILLO-MURRIETA, I. M.; MARTÍNEZ-RABELO, F.; GOMEZ-ANAYA, A.; RODRÍGUEZ-CAMPOS, J.; HERNÁNDEZ-CASTELLANOS, B. CONTRERAS-RAMOS, S. M.; BAROIS, I. Macrofauna and mesofauna from soil contaminated by oil extraction, *Geoderma*, 2017.

Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2017.06.013>>. Acesso em: 12 mai. 2018.

IARC. International Agency for Research on Cancer. IARC monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans: some traditional herbal medicines, some mycotoxins, naphthalene and styrene, v. 82, 843 p., Lyon, 2002.

IPT. Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo. Panorama GAC - mapeamento da cadeia de gerenciamento de áreas contaminadas, 2016. Disponível em: <http://www.ipt.br/centros_tecnologicos/CTGeo/livros/60-panorama_do_setor_de gerenciamento_de_areas_contaminadas_no_brasil.htm>. Acesso em: 18 jun. 2018.

JAWITZ, J. W.; SILLAN, R. K.; ANNABLE, M. D.; RAO, P. S. C.; WARNER, K.. In-Situ Alcohol Flushing of a DNAPL Source Zone at a Dry Cleaner Site, *Environmental Science & Technology*, v. 34, p. 3722-3729, 2000.

KUEPER, Bernard H et al. An illustrated handbook of DNAPL transport and fate in the subsurface, v. 133, 2003. Disponível em: <www.environment-agency.gov.uk>.

LEMAIRE, Julien et al. Oxidant selection to treat an aged PAH contaminated soil by in situ chemical oxidation. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 1, n. 4, p. 1261- 1268, 2013.

LIANG, Chenju; WANG, Zih-Sin; MOHANTY, Nihar. Influences of carbonate and chloride ions on persulfate oxidation of trichloroethylene at 20 C. *Science of the total environment*, v. 370, n. 2-3, p. 271-277, 2006.

MAGALHÃES, V. M. A. et al. (in press). Clay-based catalyst synthesized for chemical oxidation of phenanthrene contaminated soil using hydrogen peroxide and persulfate. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103568>.

MATZEK, Laura W.; CARTER, Kimberly E. Activated persulfate for organic chemical degradation: a review. *Chemosphere*, v. 151, p. 178-188, 2016.

MENDES, G. P. et al. Treatability studies of naphthalene in soil, water and air with persulfate activated by iron(II). *Journal of Environmental Sciences*, v. 90, p. 67-77, 2020.

PELUFFO, M.; PARDO, F.; SANTOS, A.; ROMERO, A. Use of different kinds of persulfate activation with iron for the remediation of a PAH-contaminated soil. *Science of the Total Environment*, v. 563-564, p. 649-656, 2016.

RANC, B. et al. Selection of oxidant doses for in situ chemical oxidation of soils contaminated by polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs): A review. *Journal of hazardous materials*, v. 312, p. 280-297, 2016.

SILVA-RACKOV, C. K. O. et al. Remediation of Phenanthrene-Contaminated Soil by Persulfate Activated with Fe-Modified Diatomite: Kinetic and Statistical Approaches. *Water, Air, and Soil Pollution*, v. 228, n. 8, 2017.

SONG, Y.; BIAN, Y.; WANG, F.; XU, M.; NI, N.; YANG, X.; GU, C.; JIANG, X. Dynamic Effects of Biochar on the Bacterial Community Structure in Soil Contaminated with Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v. 65, n. 32, p. 6789- 6796, 2017.

SUN, J. et al. Organic contamination and remediation in the agricultural soils of China: A critical review. *Science of the Total Environment*, v. 615, p. 724-740, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.09.271>>.

TSITONAKI, Aikaterini et al. In situ chemical oxidation of contaminated soil and groundwater using persulfate: a review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, v. 40, n. 1, p. 55-91,

2010.

USDA. United States Department of Agriculture. Clarification of Soil Texture Class Boundaries, 1993. Disponível em: <https://www.nrcs.usda.gov/Internet/FSE_DOCUMENTS/nrcs142p2_031477.pdf>. Acesso em: 11 fev. 2020.

US EPA. United States Environmental Protection Agency. Method 3510C - Separatory Funnel Liquid-Liquid Extraction, 1996.

US EPA. United States Environmental Protection Agency. Method 3550C – Ultrasonic Extraction, 2007.

US EPA. United States Environmental Protection Agency. Priority Pollutant List, 2014. Disponível em: <<https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-09/documents/prioritypollutant-list-epa.pdf>>. Acesso em: 12 abr. 2018.

USMAN, M. et al. Effect of thermal pre-treatment on the availability of PAHs for successive chemical oxidation in contaminated soils. *Environmental Science and Pollution Research*, v. 23, n. 2, p. 1371-1380, 2016.

VIANNA, M. M. G. R. et al. Toluene and naphthalene sorption by iron oxide/clay composites: Part II. Sorption experiments. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 101, n. 3, p. 887–892, 2010.

VIDONISH, J. E.; ALVAREZ, P. J. J.; ZYGOURAKIS, K. Pyrolytic Remediation of Oil- Contaminated Soils: Reaction Mechanisms, Soil Changes, and Implications for Treated Soil Fertility. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 57, n. 10, p. 3489–3500, 2018.

WU, H.; SUN, L.; WANG, H.; WANG, X. Persulfate Oxidation for the Remediation of Petroleum Hydrocarbon-Contaminated Soils. *Polish Journal of Environmental Studies*, v. 25, p. 851-857, 2016.

SISTEMA AQUOSO BIFÁSICO: CONCEITOS, PROPRIEDADES E APLICAÇÕES NA PARTIÇÃO DE ÍONS METÁLICOS

Data de aceite: 04/05/2020

Data de submissão: 14/04/2020

Ednilton Moreira Gama

Instituto Federal do Norte de Minas Gerais (IFNMG), campus Almenara. Almenara – Minas Gerais.

<http://lattes.cnpq.br/1521718904197423>

Roberta Pereira Matos

Instituto Federal do Norte de Minas Gerais (IFNMG), campus Almenara. Almenara – Minas Gerais.

<http://lattes.cnpq.br/7514063153007705>

Guilherme Dias Rodrigues

Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), Belo Horizonte – Minas Gerais.

<http://lattes.cnpq.br/8226609855788662>

RESUMO: A extração com solvente é aplicada com sucesso à pré-concentração de íons metálicos e frequentemente significava o uso de reagentes orgânicos tóxicos. O descarte destes têm sido um problema detectado pelos órgãos ambientais e, portanto, o desenvolvimento de alternativas menos nocivas é importante. Nesta revisão, foram examinadas a aplicação de sistemas bifásicos aquosos (SAB) na extração de íons metálicos, analisando suas

propriedades, seu potencial e limitações, sugerindo que os SAB podem ser um substituto eficiente para sistemas bifásicos óleo / água. Os SAB têm como componente majoritário a água. Os demais componentes não são tóxicos nem inflamáveis, e em alguns casos, são biodegradáveis.

PALAVRAS-CHAVE: Sistema aquoso bifásico. Íons. extração.

AQUEOUS TWO-PHASE SYSTEM: CONCEPTS, PROPERTIES AND APPLICATIONS IN THE PARTITION OF METAL IONS

ABSTRACT: Solvent extraction is successfully applied to preconcentration of metal ions and often meant the use of toxic organic reagents. The disposal of these has been a problem detected by environmental agencies and, therefore, the development of less harmful alternatives is important. In this review, we examine the application of aqueous two-phase systems (SAB) in the extraction of metal ions, analyzing their properties, their potential and limitations and we suggest that SAB could be an efficient substitute for two-phase oil / water systems. SAB's main component is water. The other components are neither toxic nor

flammable, and in some cases, they are biodegradable.

KEYWORDS: Aqueous two-phase. Ions. Extraction.

1 | CONCEITOS E PROPRIEDADES

O desenvolvimento de métodos de extração, separação e pré-concentração de íons metálicos é fundamental e desperta muito interesse em inúmeras áreas de importância tecnológica e acadêmica. Um exemplo disso é a necessidade de se utilizar métodos de pré-concentração ambientalmente corretos com o objetivo de melhorar a sensibilidade de técnicas instrumentais. Nesse contexto surgem os sistemas aquosos bifásicos (SAB) que têm como componente majoritário a água. Os demais componentes não são tóxicos nem inflamáveis, e em alguns casos, são biodegradáveis (Da Silva et al., 2006).

O SAB foi descoberto em 1896 quando Beijerinck percebeu que ao misturar uma solução aquosa de gelatina com ágar ou ágar e amido ocorreu a formação de um sistema com aspecto turvo que deixado em repouso, por algum tempo, formava duas fases (Da Silva et al., 2006; Farajzadeh et al., 2009). Porém, só em 1984 com os trabalhos de Zvarova e colaboradores que esse sistema foi utilizado na partição de íons metálicos. Zvarova *et al.* (1984) estudou os metais radionuclídeos ^{22}Na , ^{42}K , ^{65}Zn , ^{60}Co , ^{115}Cd , ^{64}Cu , ^{144}Ce , ^{177}Lu , ^{51}Cr , $^{152-155}\text{Eu}$, ^{114}In , ^{95}Zr , ^{82}Br (Rodrigues, 2012).

Na década de 1990, Rogers et al. (1996), demonstraram a influência de alguns dos parâmetros do sistema no particionamento de íons metálicos e relataram que os SAB eram limitados ao uso de extratores hidrossolúveis, tais como os halogenetos, tiocianatos, arsenazo III, alizarina e outros. Mas em 2008 Rodrigues e colaboradores utilizaram copolímeros tribloco, mostrando, pela primeira vez, a possibilidade de se utilizar um complexante pouco solúvel em água. Isso possibilitou uma expansão da aplicação do SAB na extração de íons metálicos (Rodrigues, 2008; Lemos et al., 2013). Atualmente, ainda são poucos os trabalhos encontrados na literatura acerca da aplicação dos SAB à partição de metais, quando comparados com aqueles aplicados à partição de biomoléculas (Zaslavsky, 1995).

Os SAB são formados sob condições termodinâmicas específicas (temperatura, pressão e concentração) (Martins et al., 2008), a partir da mistura entre soluções aquosas de dois polímeros quimicamente diferentes (Zaslavsky, 1995), ou um polímero e um sal inorgânico (Martins et al., 2008) ou ainda a partir de dois tipos de eletrólitos fisicamente incompatíveis (Bridges et al., 2006).

Porém, esse conceito de SAB exige a fixação de determinadas condições termodinâmicas, tais como faixa específica de temperatura, pressão e composição dos constituintes. A etapa de separação de fases resulta, na maioria dos casos, em um sistema heterogêneo composto por duas fases imiscíveis, com uma fase

superior (FS), rica em polímero, e uma fase inferior (FI), rica em sal, sendo a água o componente majoritário. A **Figura 1**. ilustra um SAB formado por PEO 1500, sulfato de sódio e água (Da Silva et al., 2006; Rodrigues et al., 2008).

Há várias vantagens na utilização do SAB como metodologia de separação, tais como: a natureza bifásica oferece várias vantagens na utilização dos SAB como técnica de separação, como: (i) ambiente adequado para preservação da atividade biológica de solutos (De Oliveira et al., 2007; Haraguchi et al., 2004), devido ao alto teor de água, que simula ambientes celulares; (ii) baixa tensão interfacial, o que beneficia o processo de difusão de compostos através da interface; (iii) possibilidade de aplicação em larga escala e (iv) capacidade de extrair tanto espécies carregadas quanto neutras para a FS, ao passo que na extração líquido-líquido tradicional (ELT) apenas espécies neutras são extraídas eficientemente para a fase polimérica (Rodrigues, 2012).

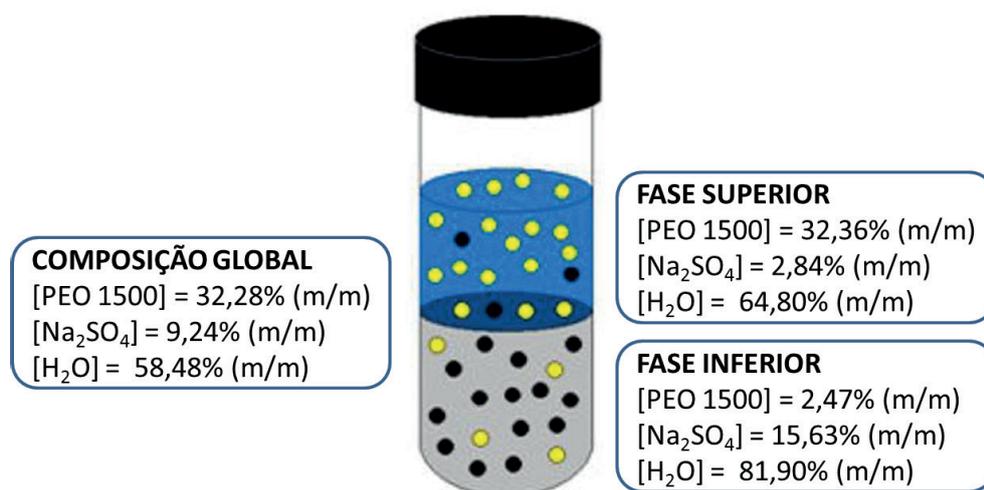


Figura 1. Composições para um ponto de mistura do sistema aquoso bifásico poli(óxido de etileno), PEO1500 g mol⁻¹ + sulfato de sódio + água , à 25 °C (RODRIGUES, 2012 - Adaptada).

Geralmente é utilizado um diagrama de fase retangular (**Figura 2**) para representar a composição química das duas fases do SAB que se encontra em equilíbrio termodinâmico. Essa representação gráfica é de grande importância para os estudos de partição, pois é utilizada como ferramenta básica para um processo de extração. Os dados de equilíbrio apresentados nesses diagramas estão relacionados à variação da energia livre de Gibbs do sistema, e auxiliam na compreensão dos fatores que governam a partição de um analito qualquer nos SAB (Da Silva et al., 2006).

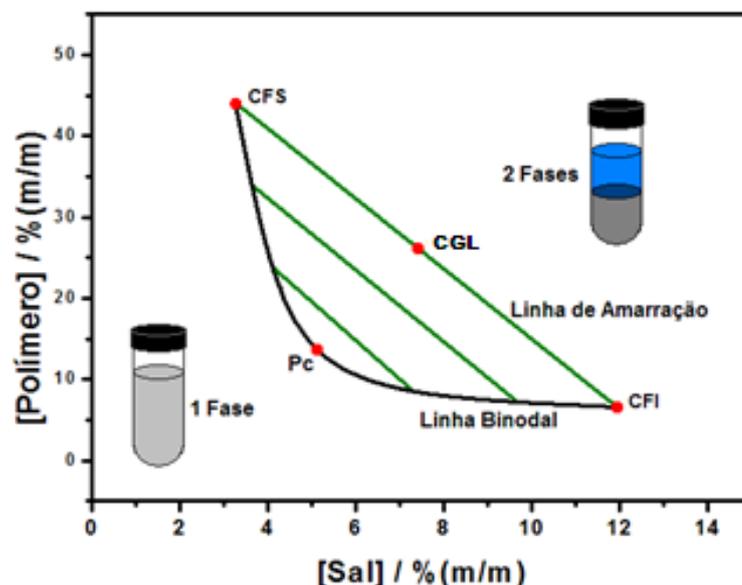


Figura 2 Diagrama de fase expresso em coordenadas retangulares de um SAB constituído por polímero e eletrólito (Rodrigues, 2012).

A construção desses diagramas permite obter informações fundamentais para a compreensão das características do sistema com uma ou duas fases, a composição da fase superior (CFS) e composição da fase inferior (CFI). A linha binodal (LB) é a fronteira que delimita as composições de equilíbrio nas quais o sistema se apresenta com uma ou duas fases, sendo pontos de mistura acima da linha binodal geram sistemas bifásicos e pontos de mistura abaixo desta linha geram sistemas monofásicos. A posição da LB no diagrama pode variar com a hidrofiliicidade/hidrofobicidade e a massa molar média do polímero, natureza do eletrólito, temperatura, pressão e pH do meio (Da Silva et al., 2005). Existem diferentes métodos para a obtenção da linha binodal, entretanto o mais utilizado envolve titulação turbidimétrica para determinação da linha pseudo-binodal (o termo “pseudo” se deve ao fato de que esta linha é obtida fora do equilíbrio termodinâmico) e posterior análise das composições das fases (Zaslavsky, 1995; Da Silva et al., 2006).

Essas linhas de amarração, apresentadas na **Figura 2**, são retas que unem os pontos no diagrama que representam a composição das duas fases em equilíbrio termodinâmico. Todas as propriedades termodinâmicas intensivas (índice de refração, densidade, condutividade, composição, absortividade molar, etc.) de cada fase são constantes, ao longo de uma mesma linha de amarração, independente da composição global desse sistema (Da Silva et al., 2006; Rodrigues, 2012).

Por outro lado, as propriedades termodinâmicas extensivas (volume, massa, capacidade calorífica, etc.) variam ao longo de uma mesma linha de amarração. Isso pode ser exemplificado observando-se a **Figura 3**, onde os pontos de composição global A, B e C terão uma mesma composição de fase superior identificada pelo

ponto CFS, e uma mesma composição de fase inferior, dada por CFI. Deste modo, à medida que se desloca em cima de uma linha de amarração, em direção a parte inferior do diagrama, por exemplo, obtêm-se composições globais que formarão SAB com maior volume de fase inferior. Em contrapartida, quando se desloca em direção a parte superior do diagrama, ocorre o inverso, obtêm-se sistemas com maior volume de fase superior (Rodrigues, 2012).

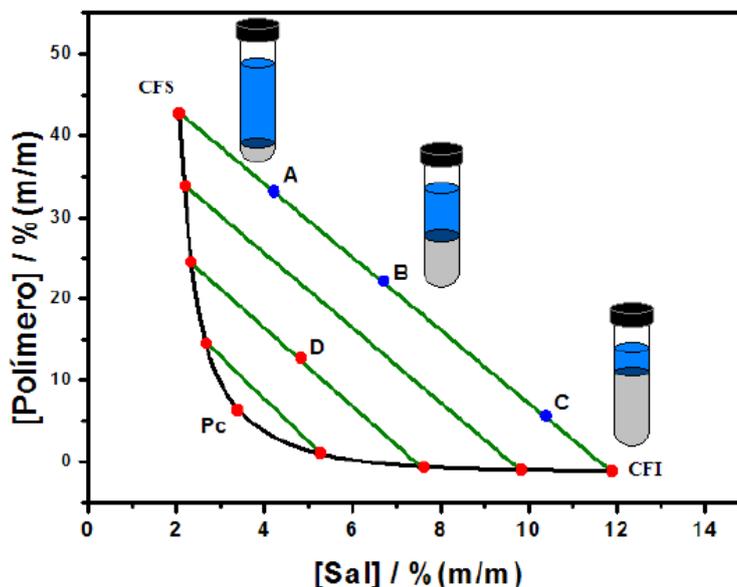


Figura 3. Diagrama de fase explicitando a variação do volume das fases em função das diferentes composições globais do SAB (Rodrigues, 2012).

O ponto D (**Figura 3**) representa uma composição global que pertence a uma LA com comprimento menor que a linha de amarração que contém o ponto B, isto significa que a diferença entre as propriedades termodinâmicas das fases do sistema com composição global D são menores do que aquelas apresentadas entre as fases dos sistemas com composições globais A, B ou C. A diminuição sucessiva nos comprimentos das linhas de amarração (CLA) leva ao ponto crítico (Pc). À medida que as composições das duas fases do sistema aproximam deste ponto, a diferença entre as propriedades termodinâmicas dessas fases diminuem até que, teoricamente, tornam-se iguais no Pc (Rodrigues, 2012).

O comprimento da linha de amarração é um importante parâmetro termodinâmico utilizado para medir a diferença entre as propriedades intensivas das fases em equilíbrio. Este parâmetro é calculado a partir dos valores de composição dos solutos de cada fase, de acordo com a **Equação 1.**:

$$CLA = [(C_P^S - C_P^I)^2 + (C_S^S - C_S^I)^2]^{1/2} \quad (1)$$

onde C_P^S e C_P^I são as concentrações de polímero % (m/m) e C_S^S e C_S^I são as

concentrações do sal % (m/m) nas fases superior e inferior, respectivamente. A diferença entre as propriedades termodinâmicas intensivas é diretamente proporcional ao valor do CLA. Isso significa que quanto maior a diferença entre as propriedades maior será a eficiência na extração e/ou partição do analito de interesse, desde que o mesmo tenha afinidade por uma das fases (Da Silva, 2006). Em contrapartida, a diminuição do CLA faz com que a composição das duas fases se aproximem do ponto crítico (Pc), onde a diferença entre as propriedades termodinâmicas dessas fases diminui. Essa diminuição pode ocorrer até que a linha de amarração seja reduzida a um ponto crítico, local onde as propriedades termodinâmicas intensivas são iguais e o sistema se apresenta monofásico (Rodrigues, 2012; Borges, 2014; Santos, 2014).

2 | APLICAÇÃO DO SAB NA EXTRAÇÃO DE ÍONS METÁLICOS

Em geral, os trabalhos aplicando os SAB na extração de íons metálicos são conduzidos de três formas: na ausência de qualquer agente extrator; na presença de um agente extrator solúvel em água ou utilizando-se um complexante do metal ligado ao polímero (Da Silva et al., 2006; Rogers et al., 1993; Rogers et al., 1995).

De maneira geral, a forma de SAB mais empregada na extração de íons é aquela em que se utilizam complexantes solúveis em água, podendo os mesmos ser de origem orgânica ou inorgânica. A utilização desses complexantes proporciona uma melhoria na partição dos íons metálicos para a fase rica em polímero. Isso ocorre por causa da maior interação do complexo metálico formado com os componentes presentes na fase rica em polímero (fase superior). Dessa forma, o tipo e a concentração do complexante a ser utilizado são importantes, pois podem otimizar a extração/separação de um grupo de metais em uma amostra, tornando o processo mais seletivo (Da Silva et al., 2006; Santos, 2014).

Na literatura há trabalhos abordando a aplicação de SABs à extração de íons metálicos como ouro (Zhang *et al.*, 2001; Bulgariu, 2011), bismuto (Graber *et al.*, 2000), níquel (Yoshikuni *et al.*, 2005), cobre (De Lemos *et al.*, 2012), zinco (Bulgariu, 2007), mercúrio (Bulgariu, 2006), entre outros. Além desses, também foram encontrados trabalhos que aplicaram SAB a extrações seletivas de metais em presença de outro íon metálico, tais como, níquel/cobalto (Rodrigues *et al.*, 2013; Patrício *et al.*, 2011), ferro/titânio/magnésio (Xie *et al.*, 2011), e outros.

A **Tabela 1** reúne alguns trabalhos que utilizaram os SAB na extração de íons Cd(II) e Pb(II), obtendo percentuais de extração (%E) acima de 85,5%. Esses íons foram seletivamente particionados para fase superior (fase rica em polímero), utilizando, na maioria dos trabalhos, os íons haleto ou tiocianato como agentes

extratores. Porém, na maioria desses trabalhos o SAB foi otimizado diretamente em meio aquoso e/ou em lixiviado de componentes eletrônicos, sendo o enfoque maior a eficiência de extração e não na pré-concentração dos analitos. Não foi encontrado na literatura trabalhos que propusessem o procedimento do SAB diretamente na amostra de interesse, o leite, visando extração e pré-concentração simultâneas.

SAB	Íons	Extrator	%E _{máx}	Ref.
L35+Na ₂ SO ₄ +Água	Cd(II)	Iodeto	98	Rodrigues et al., 2008
L35+Li ₂ SO ₄ +Água	Cd(II)	Iodeto	99,2	Lacerda et al., 2009
PEG(1550)+(NH ₄) ₂ SO ₄ +Água	Cd(II)	Iodeto	89,2	Bulgariu, 2008
PEO+(NH ₄) ₂ SO ₄ +Água	Cd(II)	Iodeto	99,2	Bulgariu, 2007
PEO+(NH ₄) ₂ SO ₄ +Água	Cd(II)	Iodeto	96,4	Bulgariu, 2013
L64+Na ₂ C ₄ H ₄ O ₆ +Água	Cd(II)	Iodeto	66,4	Rodrigues et al., 2013

Tabela 1. Alguns trabalhos encontrados na literatura que abordam a extração de Cd (II) por SAB, usando o iodeto como agente extrator.

3 | CONSIDERAÇÕES FINAIS

O SAB tem se mostrado um método de extração eficiente e até seletivo para certos íons, sendo possível sua aplicação a amostras reais. Sua utilização como um método alternativo, em substituição àqueles que empregam solventes orgânicos, é completamente viável e vantajoso devido a sua não-toxicidade. Isso tem tornado o SAB um método analítico muito interessante para a maioria dos íons metálicos estudados, por realizar uma extração significativa para a fase rica em polímero utilizando ou não um agente extrator.

Apesar do aumento no número de estudos sobre a partição de íons metálicos em SAB, ainda são necessárias investigações que contribuam para a compreensão dos parâmetros que governam a partição desses íons metálicos nos SAB, a fim de otimizar o potencial extrator e a aplicabilidade deste sistema.

REFERÊNCIA

BORGES, G. A. **Desenvolvimento de um método de extração ambientalmente seguro para remoção de corantes têxteis empregando sistemas aquosos bifásicos**. Dissertação - Departamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais. 2014.

BRIDGES N. J., Gutowski K. E., Rogers R. D. Investigation of aqueous biphasic systems formed from solutions of chaotropic salts with kosmotropic salts (salt-salt ABS) *Green Chemistry*, 9, 177, 2006.

BULGARIU, L.; BULGARIU, D. Hg (II) extraction in PEG – based two-phase aqueous systems in the presence of halide ions. *Liquid phase analysis. Central European Journal of Chemistry*, v.4, n.2, p.246-247, 2006.

- BULGARIU, L.; BULGARIU, D. Extraction of gold (III) from chloride media in aqueous polyethylene glycol – based two-phase system. **Separation and Purification Technology**, v.80, p.620, 2011.
- BULGARIU, L.; BULGARIU, D. The extraction of Zn(II) in aqueous PEG (1550)-(NH₄)₂SO₄ two-phase system using Cl⁻ ions as extractant agent. **J. Serb. Chem. Soc.**, v.72, p.289, 2007.
- DA SILVA, M. C. H.; da Silva L. H. M.; Paggioli, F. J. A Novel Micelar Medium Using Triblock Copolymer for Cobalt Determination. **Analytical Sciences**, v.21, p.933 – 937, 2005.
- DA SILVA, M.C.H.; DA SILVA, L.H.M.; PAGGIOLI, F.J.; COIMBRA, J.S.R.; MINIM, L.A. Sistema aquoso bifásico: uma alternativa eficiente para extração de íons. *Quimica Nova*, v.29, p.1332 – 1339, 2006.
- DA SILVA, L. H. M.; DA SILVA, M. D. H.; J. AMIN, J.; MARTINS, J. P.; COIMBRA, J. S. D.; MINIM, L. A. Hydrophobic effect on the partitioning of [Fe(CN)₅(NO)]²⁻ and [Fe(CN)₆]³⁻ anions in aqueous two-phase systems formed by triblock copolymers and phosphate salts. **Sep. Purif. Technol.**, v.60, p.103–112, 2008.
- FARAJZADEH, M. A.; BAHRAM, M.; ZORITA, S.; MEHR, B. G. Optimization and application of homogeneous liquid-liquid extraction in preconcentration of copper (II) in a ternary solvent system. *J. Hazard. Mater.*, v.161, p.1535, 2009.
- GRABER, T.A.; ANDREWS, B.A.;ASENJO, J.A. Model for the partition of metal ions in aqueous two-phase systems. *J. Chromatogr. B: Anal. Technol. Biomed. Life Sci*, v.743, p.57, 2000.
- HARAGUCHI, L. H. ; MOHAMED, R. S. ; LOH, W. ; PESSÔA FILHO, P. A.. Phase equilibrium and insulin partitioning in aqueous two-phase systems containing block copolymers and potassium phosphate. **Fluid Phase Equilibria**. v. 215, n. 1, p. 1-15, 2004.
- LACERDA, V.G.; MAGESTE, A.B.; SANTOS, I.B.; DA SILVA, L.H.M.; DA SILVA, M.C.H. Separation of Cd and Ni from Ni-Cd batteries by an environmentally safe methodology employing aqueous two-phase systems. **Journal of Power Sources**, v.193, p.908, 2009.
- LEMOS, L. R. et al. Copper recovery from ore by liquid-liquid extraction using aqueous two-phase system. **Journal of Hazardous Materials**, v. 237, p.209-214, 2012.
- LEMOS, L. R. et al. Green separation of copper and zinc using triblock copolymer aqueous two-phase systems. **Separation and Purification Technology**, v. 115, p.107-113, 2013.
- MARTINS, J.P.; Carvalho, C.P.; DA SILVA, L. H. M.; Coimbra, J. S. R.; DA SILVA, M.C.H.; Rodrigues, G.D.; MINIM, L.A. Liquid–Liquid Equilibria of an Aqueous Two-Phase System Containing Poly(ethylene) Glycol 1500 and Sulfate Salts at Different Temperatures. **J. Chem. Eng.**, v.53, p.238-241, 2008.
- OLIVEIRA, M. C. ; ABREU FILHO, M. A. N; PESSÔA FILHO, P. A. . Phase equilibrium and protein partitioning in aqueous two-phase systems containing ammonium carbamate and block copolymers PEO-PPO-PEO. *Biochemical Engineering Journal* v. 37, p. 311-318, 2007.
- PATRÍCIO, P.R.; MESQUITA, M.C.; DA SILVA, L.H.M.; DA SILVA, M.C.H. Application of aqueous two-phase systems for the development of a new method of cobalt(II), iron(III) and nickel(II) extraction: a green chemistry approach. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 193, 311.
- RODRIGUES, G.D.; DA SILVA, M.D.H.; DA SILVA, L.H.M.; PAGGIOLLI, F.J.; MINIM, L.A.; COIMBRA, J.S.R. Liquid–liquid extraction of metal ions without use of organic solvent. *Sep. Purif. Technol.*, 2008, 62, 687.
- RODRIGUES, G.D. Desenvolvimento e aplicação de novos sistemas aquosos bifásicos para

determinação e separação de metais. Tese de Doutorado, Programa de Pós-graduação em Agroquímica, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, Brasil, 2012.

RODRIGUES, G.D.; DE LEMOS, L.R.; DA SILVA, L.H.M.; DA SILVA, M.C.H. Application of hydrophobic extractant in aqueous two-phase systems for selective extraction of cobalt, nickel and cadmium. *J. Chromatogr. A*, v.1279, p.13, 2013.

ROGERS, R.D.; BOND, A.H.; BAUER, C.B.; ZHANG, J.; GRIFFIN, S.T. Metal ion separations in polyethylene glycol-based aqueous biphasic systems: correlation of partitioning behaviour with available thermodynamic hydration data. *J. Chromatography B*, v.680, p.221–229, 1996.

SANTOS, L. H. **Separação de níquel a partir de soluções sulfúricas contendo cálcio e magnésio utilizando-se sistemas aquosos bifásicos**. Dissertação – Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais. 2014.

XIE, K.; HUANG, K.; XU, L.; YU, P.; YANG, L.; LIU, H. Three-liquid-phase extraction and separation of Ti(IV), Fe(III) and Mg(II). *Ind. Eng. Chem. Res.*, v.50, p.6362, 2011.

YOSHIKUNI, N.; BABA, T.; NATSUKI, T.; OGUMA, K. Aqueous two-phase extraction of nickel dimethylglyoximate complex and its application to spectrophotometric determination of nickel in stainless steel. *Talanta*, v.66, p.40, 2005.

ZASLAVSKY, B.Y. *Aqueous Two-Phase partitioning, physical chemistry and bioanalytical applications*. Marcel Dekker, New York, (1995).

Zvarova, T. I.; Shkinev, V. M.; Vorobeva, G. A.; Spivakov, B. Y.; Zolotov, Y. A.; *Mikrochim. Acta* 1984, 3, 449.

ZHANG, T.; LI, W.; ZHOU, W.; GAO, H.; WU, J.; XU, G.; CHEN, J.; LIU, H.; CHEN, J. Extraction and separation of gold (I) cyanide in polyethylene glycol - based aqueous biphasic systems. *Hidrometallurgy*, v.62, p.41, 2001.

UTILIZAÇÃO DE ANALOGIAS E ATIVIDADES CONTEXTUALIZADAS: UMA PERSPECTIVA DE APRIMORAMENTO DE COMPETÊNCIAS PARA O ENSINO DE POLÍMEROS

Data de aceite: 04/05/2020

Amanda Rebelo de Azevedo

Instituto Federal Fluminense - Cabo Frio – RJ -
Brasil

Vinicius Fernandes Moreira

Instituto Federal Fluminense - Cabo Frio – RJ -
Brasil

RESUMO: Trata-se da aplicação de uma metodologia qualitativa contextualizada, relacionada com o ensino de polímeros. Esta pesquisa foi elaborada de forma contextual, utilizando como instrumento de pesquisa, questionamentos e demonstração de experimentos, realizados através de um minicurso, relacionado com o tema polímero, conteúdo estudado na Química Orgânica, especificamente, no 3º ano do Ensino Médio ou 2º ano quando a escola trabalhar em formato de pré-vestibular, conforme orientação do Componente Curricular. De acordo com a pesquisa, o uso de experimentos e atividades contextualizadas contribui significativamente de forma positiva na construção do conhecimento científico por parte dos discentes, pois permite que o conteúdo ensinado seja relacionado aos acontecimentos cotidianos dos mesmos. Sendo assim, esse tipo de metodologia de ensino

serve como uma ferramenta alternativa para as aulas de química no ensino médio.

PALAVRAS-CHAVE: polímeros, experimentos, ensino médio, química, contextualização.

UTILIZATION OF ANALOGIES AND CONTEXTUALIZED ACTIVITIES: A PERSPECTIVE FOR IMPROVING POLYMERS TEACHING SKILLS

ABSTRACT: This study is headed by an application of a contextualized qualitative methodology, related to the teaching of polymers. The research was developed in a contextual way, using as a research instrument, questioning and demonstration of experiments, carried out through a small course about polymer theme, studied in Organic Chemistry, specifically in the third or second grade of the Secondary Education when the school works in a pre-university entrance exam format, as directed by the Curricular Component. According to the research, the use of contextualized experiments and activities contributes significantly in a positive way in the construction of scientific knowledge on the part of the students, because it allows the content taught to be related to their daily events. Thus, this type of teaching methodology serves as an alternative tool for

high school chemistry classes.

KEYWORDS: polymers, experiments, high school, chemistry, contextualization.

1 | INTRODUÇÃO

“A educação vive um processo acelerado de modificações e rupturas, que se reflete em todos os setores da sociedade. Assim sendo, a educação e a informação assumem papel significativo nesse processo” (CARVALHO, 1997 *apud* SILVA, 2011).

Atualmente vivemos em uma sociedade que nos exige informações que nos remetem a conteúdos específicos, ou, que não conseguem ser explicados sem a ação de uma área de conhecimento. A química é um exemplo disso. Diversos objetos que convivemos estão relacionadas a um conhecimento químico forte, e que são desvalorizados por quem as utiliza ou não são devidamente tratados.

De acordo com a Constituição Brasileira, o ensino é direito de todos, tendo como finalidade a formação do cidadão. Para que isso ocorra, é necessário que se disponha de informações que estão vinculadas à sua vida pessoal, com o conhecimento científico. Os conhecimentos químicos se tornam extremamente necessários para a sociedade. Essa necessidade se dá devido ao uso de produtos químicos, influenciadores na qualidade de vida, nos impactos ambientais, no avanço da tecnologia, entre outros diversos aspectos e utilizações (SANTOS; SCHNETZLER, 2010).

A escola tem um papel fundamental na vida de um cidadão, é nesse ambiente que se desenvolve o conhecimento, e o professor tem então um papel importantíssimo nessa formação, desenvolvendo estratégias no contexto técnico-científico para gerar habilidades em seus alunos. A química tem um grande papel na vida dos alunos, não podendo ser tratada apenas como transmissão de conteúdos, mas permitindo que consigam enxergar diversos conteúdos presentes em seu dia-a-dia (VEIGA; QUENENHEM; CARGNIM, 2012).

Cabe ao professor então buscar ou desenvolver estratégias para tornar o ensino relevante, sem que seja encarado apenas como uma disciplina necessária para aprovação, tornando a química parte do cotidiano do aluno. Os professores de ciências conhecem o fato de que a experimentação durante as aulas de química despertam um forte interesse entre alunos de diversos níveis de escolarização. Os alunos costumam atribuir à experimentação um caráter motivador, lúdico, essencialmente vinculado aos sentidos (GIORDAN, 1999).

Sendo assim, este trabalho tem a finalidade de aprofundar a caracterização dos polímeros naturais e sintéticos descrevendo de modo sistemático e sintetizado suas classificações, características e aplicações para maior familiarização dos conceitos

pelos discentes, através de estratégias como: experimentação e contextualização, utilizadas em um minicurso no Instituto Federal Fluminense – *campus* Cabo Frio e uma aula extraclasse em uma escola particular do município de Iguaba Grande - RJ, servindo como alternativa para as aulas de química, mas especificamente sobre polímeros, em turmas de 2º ou 3º anos do Ensino Médio.

A proposta deste trabalho foi analisar estratégias como forma de alternativa para o ensino de polímeros que abordará diferentes aspectos, como o uso de analogias e atividades contextualizadas, relacionando o conhecimento comum do aluno e o conhecimento científico, as interações e o discurso em sala de aula, a argumentação em questões sócio-científicas e a abordagem teórica do conteúdo. Com a elaboração de uma sequência de ensino sobre polímeros com atividades que relacionem seus diferentes tipos de formação e estruturas. E o desenvolvimento de atividades planejadas com os objetivos citados, em um minicurso no Instituto Federal Fluminense – *campus* Cabo Frio e uma aula extraclasse para em uma escola particular do município de Iguaba Grande - RJ, e por fim analisar a proposta a partir de dados obtidos no seu desenvolvimento.

2 | REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 O ensino de química

Torna-se visível muitas vezes que os alunos ao se depararem com conceitos químicos não consigam aprender, visto que há um distanciamento do que está sendo estudado e a realidade, gerando então um maior desinteresse pelo tema (NUNES; ADORNI, 2010).

Na maioria das vezes os alunos demonstram dificuldade no aprendizado de química devido ao fato de não conseguirem perceber um significado ou importância do que estudam. Os conteúdos são trabalhados de forma descontextualizada, tornando-se distante da realidade e difíceis de compreensão, não despertando o interesse e a motivação nos alunos (PONTES *et al.*, 2008)

É interessante e recomendável para o ser humano, diversos conhecimentos mais específicos da química para engrandecimento cultural, mas são extremamente necessários conhecimentos básicos, para que melhor se insira na sociedade de uma maneira melhor (SANTOS; SCHNETZLER, 2010).

Newbold *apud* Santos; Schnetzler (2010, p. 156) afirma:

Atualmente a química é a chave para a maior parte das grandes preocupações das quais depende o futuro da humanidade, sejam elas: energia, poluição, recursos naturais, saúde ou população. De fato, a química tornou-se um dos componentes do destino do gênero humano [...]. Certamente, é essencial que se faça com que cada cidadão ao menos tome consciência de algumas das enormes

contribuições da química na vida moderna. Deveria ser fascinante perceber que todos os processos da vida, do nascimento à morte, estão intimamente associados às transformações químicas. A qualidade de vida que desfrutamos depende em larga escala dos benefícios advindos de descobertas químicas, e nós, como cidadãos somos continuamente requisitados para tomar decisões em assuntos relacionados com a química. Não devemos, entretanto, ignorar os aspectos negativos associados a progressos baseados na química, pois fazê-lo seria fechar os olhos à realidade [...].

O ensino de química sofre um declínio por conta de diversos fatores que trazem mudanças, ocasionando uma grande interferência na qualidade do mesmo, entre os principais motivos estão: deficiência na formação de professores, baixos salários, metodologias ultrapassadas, poucos recursos, redução na quantidade de formandos especialistas em química, poucas aulas experimentais, desinteresse por parte dos alunos, complexidade e abstração dos conteúdos, entre outros diversos fatores menos influenciáveis (SILVA, 2011).

Segundo Maldaner (2003), há uma necessidade de mudança na abordagem dos conteúdos de química. Pois, de acordo com a LDB, o ensino de química deve contribuir na formação do aluno, de maneira a assegurar a construção do conhecimento, inserindo-o na sociedade e não o deixando a parte

De acordo com Usberco; Salvador (2002, p. 3),

[...] A Química, assim como outras ciências, tem papel de destaque no desenvolvimento das sociedades, pois ela não se limita à pesquisa de laboratório e a produção industrial [...]. Embora às vezes não se perceba, esta ciência está presente no nosso dia-a-dia e é parte importante dele, pois a aplicação dos conhecimentos químicos tem reflexos diretos sobre a qualidade de vida das populações e sobre o equilíbrio dos ambientes da terra.

Como é uma disciplina considerada complexa e abstrata, que requer a memorização de fórmulas, propriedades e equações química, cabe ao professor a responsabilidade de mediar o processo de ensino-aprendizado de forma adequada (SILVA, 2011).

Atualmente o ensino em sua maioria, se baseia na contextualização. No ensino de química, essa tendência é fortalecida, incorporando-se aos currículos aspectos sócios científicos, como: questões ambientais, políticas, econômicas, éticas, entre outras, as quais levam à ciência e novas tecnologias (PONTES *et al.*, 2008)

2.2 Proposta para tornar o ensino de química mais atraente

Diante das dificuldades enfrentadas pelos professores e alunos atualmente, quando o assunto é o ensino de química, surgem propostas para melhoria da qualidade no processo de ensino aprendizagem na química.

As aulas tradicionais expositivas, que se utilizam apenas de recursos tradicionais como quadro negro e a linguagem do professor, é uma metodologia de ensino ultrapassada e que ao se tratar de ensino de química não é uma das mais

produtivas. Surgindo então outras metodologias de ensino, que são consideradas mais produtivas (SILVA, 2011).

Entre as propostas, as principais são: Abordagem dos conteúdos com o envolvimento do aluno, de forma interdisciplinar, contextualizada, procedimentos metodológicos enquadrados no processo ensino-aprendizagem e aulas de experimentação e demonstração mais frequentes (SILVA, 2011). A abordagem dos conteúdos com envolvimento do aluno permite que as situações do cotidiano sejam problematizadas e debatidas em sala de aula, abordando sempre conceitos familiares e temas atuais, inserindo-os nas aulas.

Para facilitar o entendimento acerca das diversas disciplinas, elas foram separadas em fragmentos, tornando a aprendizagem mais fácil. Porém, os conteúdos devem ter caráter interdisciplinar, e cabe ao professor fazer a ligação entre os fragmentos, para que o aluno passe a compreender melhor. As analogias, utilizadas como forma de instrumentos e estratégias pedagógicas, podem se figurar como recursos auxiliares no processo de abstração e construção conceitual, surgindo como uma alternativa de ação na compreensão de conceitos científicos (NAGEM; CARVALHÃES; DIAS, 2001).

2.2.1 Analogias no ensino

As analogias são ferramentas utilizadas para facilitar a compreensão de conceitos científicos, abstratos e complexos, tornando-os mais compreensível por meio de sua semelhança com um conceito mais familiar do aluno. É, portanto uma ligação entre um conceito ao qual o aluno tem conhecimento e um que é desconhecido por eles.

O desenvolvimento dessas metodologias inovadoras surge com a demanda de necessidades de alunos e professores, recorrendo a diferentes estratégias de ensino e aprendizagem (FIGUEROA, 2004).

Segundo Queiroz, o ensino tradicional é desenvolvido de forma que o aluno saiba inúmeras fórmulas, decore reações e propriedades, mas sem relacioná-las ao sentido real, com a forma natural que ocorrem na natureza. Sendo assim, trabalhar com as substâncias, aprender a observar um experimento cientificamente e visualizar de forma que cada aluno descreva o que observou durante a reação, isto sim leva a um conhecimento definido (QUEIROZ, 2004). Dessa maneira, a transposição didática é uma ferramenta importante, pois permite ser criado um modelo de ensino que permita a melhoria na qualidade do mesmo.

As analogias então surgem com a ideia de facilitar a construção de conhecimento por parte dos estudantes, porém deve ser executada de forma correta, pois com o uso de analogias o conceito real pode se tornar completamente abstrato, fugindo

do objetivo real da contextualização e construção do conhecimento. Trabalhar com analogias, de forma a promover a contextualização e a construção do conhecimento, requer um preparo e consciência ao se utilizar esses recursos (FIGUEROA, 2004).

Segundo Hoffman *et al.*, o uso incorreto de analogias pode gerar um conflito no aprendizado e conseqüentemente um conceito errado, pois o

Uso de domínios análogos que não sejam familiares ao aluno ou que sejam irreais, isto é, inventados e o fato dos estudantes recorrerem ao uso de analogias de forma mecânica, isto é, utilizando-as como sendo os próprios conceitos e não como uma 'ponte' para facilitar o entendimento destes conceitos (HOFFMANN *et al.*, 2012, p. 55).

A utilização de analogias no ensino da Química se apresenta na educação brasileira, quando os Parâmetros Curriculares Nacionais (BRASIL, 1998) falam da necessidade de se utilizar algum recurso que possibilite ao aluno do ensino médio compreender as transformações químicas de forma mais concreta, com a finalidade de facilitar o desenvolvimento do conhecimento que o aluno está construindo.

Ainda de acordo com Hoffmann *et al.* (2012), podemos concluir que a mediação do professor assume um papel fundamental no processo ensino-aprendizagem nos momentos em que se apresentam domínios análogos que sejam familiares, na utilização de analogias de maneira problematizadora e não mecânica, na apresentação dos limites de seu uso e nas analogias apresentadas nos livros didático.

O desenvolvimento de novas possibilidades metodológicas que propiciem a compreensão e a aprendizagem significativa¹ dos conceitos deve ser explorado. Assim, o uso de analogias atrelado ao livro didático e de efetiva mediação docente, como possíveis estratégias metodológicas surgem como alternativa que, em conjunto, podem auxiliar na superação dos problemas apontados anteriormente (CARVALHO; BERTONI, 2014).

Segundo Gasparin (2002, p. 110) quando o professor assume a postura de mediador do conhecimento, “torna-se provocador, facilitador, contraditor, orientador. Unifica o saber cotidiano ao saber científico dos seus alunos.”

Pedroso; Amorin; Terrazzan (2007, p. 2) definem as analogias como “[...] comparações/semelhanças existentes entre análogo e alvo, que possibilitam conhecer e compreender o alvo.”, sendo o análogo, o objeto conhecido, familiar ao estudante e o alvo, o objeto pouco familiar. Apesar de muitos autores apresentarem aspectos positivos no uso das analogias como estratégia metodológica, outros enfatizam que quando utilizadas sem critério e cuidados, podem ocasionar construções conceituais incorretas.

1. Conceito da Aprendizagem Significativa proposto por David Paul Ausubel acessado no artigo SILVA, Sani de C. Rutz da; SCHIRLO, Ana Cristina. Teoria da aprendizagem significativa de Ausubel: reflexões para o ensino de física ante a nova realidade. *Imagens da Educação*, v.4, n.1, p. 36-42, 2014. Disponível em: <<http://periodicos.uem.br/ojs/index.php/ImagensEduc/article/viewFile/22694/PDF>>. Acesso em 15 dez. 2018.

As analogias e a teoria da aprendizagem significativa convergem na importância de valorizar os conhecimentos já existentes na estrutura cognitiva dos estudantes, os conhecimentos prévios, e no uso de material didático potencialmente significativo. Neste caso, o uso de analogias passa a ser um instrumento de linguagem científica para a apropriação dos conceitos científicos, estabelecendo relações entre o que o estudante já sabe com o conhecimento científico escolar apresentado, mediados pela ação do professor (CARVALHO; BERTONI, 2014).

Nagem *et al.* (2003) complementam que as analogias são estratégias alternativas de ensino que contribuem no processo ensino aprendizagem com modificação conceitual, na qual podem ajudar a reestruturar, reorganizar e restaurar a memória já existente e prepará-la para novas informações.

2.2.2 Contextualização de conteúdos

Contextualizar um conteúdo é dar significado a ele. Através disso, é possível perguntar se os conteúdos fazem sentido, portanto, além de facilitar, faz parte do processo de ensino-aprendizagem (PONTES *et al.*, 2008).

Para promover um interesse e melhor aproveitamento dos conteúdos por parte dos discentes, surge a ideia de contextualização dos conceitos por meio de experimentos, dando significado aos conteúdos aplicados. Essa forma de ensino tem conquistado grande espaço na educação, principalmente na química, pois permite com que o abstrato e complexo torne-se visível.

O aluno então aprende a partir daquilo que já sabe, porém a explicitação desse conhecimento é importante para que o professor perceba a forma de pensar do aluno e a ação do docente pode ser conduzida por meio de questionamentos, sustentado no diálogo ou outros instrumentos que sistematizem o pensamento do aluno (GALIAZZI; GONÇALVES, 2004).

Como defende Freire (2004, p. 47), “[...] ensinar não é transferir conhecimento, mas criar as possibilidades para a sua produção ou a sua construção”. Sendo assim, o professor tem um papel importante para a construção do conhecimento dos discentes, e deve fornecer diferentes possibilidades para construção do conhecimento científico, tornando-o parte do cotidiano do aluno.

A contextualização, portanto, aproxima o estudo da química às realidades vivenciadas pelos alunos, influenciando e facilitando a aprendizagem dos conteúdos considerados até então como difíceis, fazendo com que haja uma maior motivação ao se estudar fenômenos químicos, que antes eram considerados distantes de suas realidades (PONTES *et al.*, 2008).

2.2.3 Interdisciplinaridade

O movimento histórico que vem marcando a presença do enfoque interdisciplinar na educação constitui um dos pressupostos diretamente relacionados a um contexto mais amplo e também muito complexo de mudanças que abrange não só a área da educação, mas também outros setores da vida social como a economia, a política e a tecnologia. Trata-se de uma grande mudança paradigmática que está em pleno curso (THIESEN, 2007).

Conforme Thiesen (2007) a interdisciplinaridade busca responder a necessidade de superação da visão fragmentada nos processos de produção e socialização do conhecimento, recuperando o caráter de unidade, de síntese, de totalidade e de integração dos saberes².

Segundo Gadotti (1993), na segunda metade do século passado, a necessidade que surge nos campos das ciências humanas e da educação, serve como base para uma nova pesquisa, em que a resposta sugere como solução: superar a fragmentação e o caráter de especialização do conhecimento, causados por uma epistemologia de tendência positivista em cujas raízes estão o empirismo, o naturalismo e o mecanicismo científico do início da modernidade.

A escola é um local de ensino, aprendizagem, produção e reconstrução de conhecimento, sendo assim, cada vez mais precisa acompanhar as transformações da ciência, adotando e simultaneamente apoiando as exigências interdisciplinares que hoje participam da construção de novos conhecimentos (THIESEN, 2007).

2.2.4 Experimentação no ensino de química

As aulas tradicionais que utilizam como recursos apenas o quadro e o discurso do professor, não são as únicas alternativas para o ensino de química (SILVA, 2011). O ensino de química precisa ser produtivo, para que o aluno possa compreender o que está sendo ensinado, principalmente por ser uma disciplina considerada virtual, onde os alunos não conseguem visualizar e imaginar os fenômenos que estão ocorrendo (PONTES *et al.*, 2008).

O professor deve refletir na sua prática e estabelecer metas de como ensinar, o que ensinar e conciliar as atividades práticas com o conteúdo teórico. É necessário que o docente saiba transmitir e tornar a disciplina assimilável pelo estudante, de forma que possam associar a teoria com o que ocorrem no dia-a-dia, cumprindo com o papel da contextualização (SILVA, 2011).

A experimentação no ensino deve ser utilizada não como um instrumento

2. Conceito de pensamento complexo elaborado por Edgar Morin. MORIN, Edgar. Introdução ao pensamento complexo. 5. ed. Porto Alegre: Sulina, 2015. Disponível em: <<https://www.editorasulina.com.br/img/sumarios/313.pdf>>. Acesso em: 15 dez. 2018.

para motivação do aluno, mas como um instrumento que favoreça a construção e aprendizagem de conceitos e modelos científicos. Para isso, o aluno precisa interagir e relacionar o que foi dito em sala de aula com o exposto nas atividades experimentais (PONTES *et al.*, 2008).

O professor deve proporcionar aos alunos possibilidades diferentes de compreensão dos conteúdos para construção do conhecimento científico. A sociedade evolui e com ela o ambiente escolar também precisa ser transformado, pois o ensino tradicional das aulas, muitas vezes é cansativo e pouco atrativo.

2.3 O ensino de polímeros

A sociedade atual utiliza muito produtos poliméricos, seja em ações mais simples, como cozinhar, ação na qual se utiliza um recipiente fabricado em material polimérico, e como em ações mais complexas, em que materiais poliméricos são utilizados em veículos e na aviação, seja como isolantes térmicos, juntas de vedação ou parte da sua estrutura, além de serem encontrados nos pneus utilizados, composição de celulares, entre outras coisas.

Nas escolas o ensino de polímeros é inapropriado e muitas vezes ficando de fora dos conteúdos programados. No entanto, sua relevância se dá por serem macromoléculas que além de compor os produtos frequentemente usados pelos seres humanos em seu cotidiano, compõe também os seres vivos (WAN; GALEMBECK; GALEMBECK F., 2001).

É um conteúdo de extrema importância, porém, muitas vezes não é ensinado ou é passado rapidamente, o que impede que os alunos tenham um conhecimento amplo e detalhado do tema, que é muito utilizado na sociedade atual.

2.3.1 Importância dos polímeros

Os polímeros naturais sempre fizeram parte do cotidiano humano. Desde os tempos mais antigos o homem vem utilizando polímeros naturais como amido, celulose e seda. Além disso, boa parte do nosso organismo (em média 18%) é constituído por proteínas, que são polímeros naturais (MARQUES, 2009).

A importância dos materiais poliméricos pode ser observada quando olhamos ao nosso redor e vemos a quantidade de objetos feitos de plásticos que utilizamos, sustentando uma intensa atividade industrial, e muitos empregos. Os polímeros sintéticos, que são os produzidos industrialmente, mudaram a face da indústria química: superando em valor os quimioterápicos, fertilizantes e corantes, além disso, os polímeros passaram a ser a principal fonte de receita das indústrias na segunda metade do século XX, criando um forte vínculo entre a química e a ciência e engenharia de materiais (WAN; GALEMBECK; GALEMBECK F., 2001).

Os polímeros sintéticos estão presentes na nossa vida diária, pois nos permitem resolver uma série de problemas, quer na indústria, na agricultura e nos serviços pessoais e domésticos, já que até o dinheiro passou a ser feito de plástico. Estes materiais são fabricados por uma grande e vigorosa indústria petroquímica, que representa cerca de metade da indústria química em todo o mundo. Sua fabricação e transformação garantem o emprego e sustento de milhões de pessoas, inclusive muitos brasileiros. Nesta área o ritmo de inovação continua muito intenso e as novidades surgem continuamente, graças ao esforço continuado de cientistas, engenheiros, tecnólogos e empreendedores (WAN; GALEMBECK; GALEMBECK F., 2001). Não é estranho ouvirmos falar que vivemos em uma era de plásticos, pois os polímeros tem ganhado cada vez mais espaço na vida das pessoas, sendo utilizado e explorado.

A elevada fabricação de materiais composto por polímeros sintéticos apresenta dois sérios problemas: o primeiro relaciona-se com o grande volume de lixo gerado diariamente, em virtude do grande número de embalagens descartáveis utilizadas, que são constituídas de materiais poliméricos; o segundo, é o fato desse lixo não ser biodegradável, podendo levar centenas de anos para se decompor. No entanto, atualmente, esses dois grandes problemas vêm sendo resolvidos com os diversos programas de reciclagem de lixo. Porém, com a falta de uma cultura de reciclagem por parte da população, juntamente com a falta de interesse dos governantes e dos grandes empresários, a reciclagem do lixo torna-se dificultosa, levando a baixas percentagens de lixo reciclado na maioria dos países que se propõe a reciclarem seu lixo, além de nem todos os materiais permitirem a reciclagem (MARQUES, 2009).

3 | METODOLOGIA

Foi utilizado o método de pesquisa descritiva com a finalidade de analisar as dificuldades e proposta para o ensino de química, através de um estudo profundo sobre polímeros, partindo de uma revisão bibliográfica composta pelos principais autores e pesquisas da área, seguida de um estudo de campo quantitativo-descritivo e experimental. A finalidade é obter uma experiência pessoal sobre o ensino de química e criar uma “ferramenta” que possa ser utilizada como exemplo e aplicada junto aos recursos tradicionais do ensino.

A revisão bibliográfica teve como principal fonte autores enquadrados como atuantes na área e com constante trabalho dentro do setor polimérico.

O estudo de campo quantitativo-descritivo desta pesquisa foi feito através de 3 questionários, aplicados a públicos diferentes e momentos diferentes. O primeiro questionário foi aplicado virtualmente pelo formulário do Google a diferentes pessoas

do meu círculo social, com formações e anos de formação diferentes. As respostas colhidas através do primeiro questionário serviram de base para criação dos outros questionários, que seriam aplicados ao público alvo da pesquisa, que eram alunos da 3º ano do ensino médio ou de cursos específicos na área de química, como Técnico em Química, Licenciatura em Química e Técnico em Petróleo e Gás.

A escola escolhida para a aplicação da aula e dos questionários foi uma escola da rede privada do município de Iguaba Grande, onde 3 turmas unidas de 2º e 3º anos, totalizando 65 alunos foram selecionados, com o auxílio do professor de química da escola, que permitiu que o evento ocorresse. A escola trabalha com o tema em questão no 2º ano do ensino médio, pois o 3º ano é utilizado como método revisional para o vestibular.

Partindo dos conceitos apresentados pelos autores, o trabalho analisará o perfil dos estudantes e o que conhecem sobre o tema, compreendendo o uso das analogias e dos experimentos como propostas ou alternativas para o ensino, e assim determinar a importância que o tema possui para a construção do conhecimento.

Como partes do processo de construção do perfil dos grupos selecionados foram aplicados procedimentos experimentais como forma analógica e observacional do conteúdo, permitindo o levantamento e análise dos discentes, relacionando o trabalho experimental ao conhecimento científico. O estudo teve caráter **quali-quantitativo**, com ênfase na observação e **experiência pessoal através de dados estatísticos**, ao mesmo tempo em que foi necessário o cruzamento dos levantamentos com toda a pesquisa bibliográfica já feita.

4 | RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados foram obtidos através de 3 questionários (apêndice 1,2 e 3) aplicados para coleta de dados. O primeiro questionário foi aplicado de maneira individual e virtualmente, e o segundo e terceiro questionário foram aplicados em conjunto, um antes da explanação do conteúdo e das atividades prática e um ao final.

4.1 Primeiro questionário

O primeiro questionário foi aplicado virtualmente, através de um formulário do Google, com o objetivo de preparar os questionários seguintes. Foi respondido por 41 pessoas de diferentes graus de escolaridades e anos de formação.

A primeira pergunta foi sobre o grau de escolaridade, para que pudesse ser traçado um perfil das pessoas que estavam respondendo e assim juntamente com as questões seguintes identificar alguns aspectos sobre o ensino de polímeros.

Dessa maneira, o Gráfico 1 mostra os dados dos participantes do questionário.

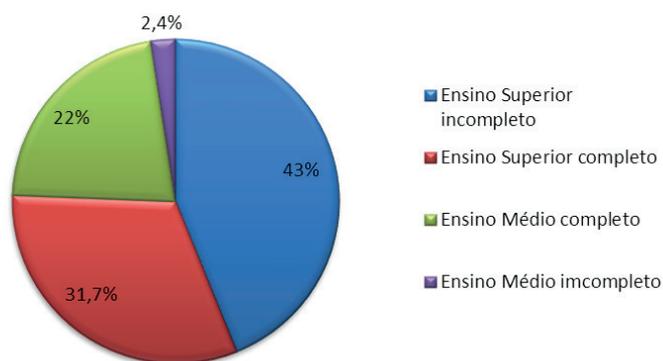


Gráfico 1 - Grau de escolaridade do 1º questionário

Fonte: Do autor

De acordo com o gráfico, a maioria possuía superior incompleto ou superior completo. Os dados mostram que a maior parte dos alunos já estudou ou deveriam ter estudo o conteúdo de polímeros; e apenas 1 aluno ainda não teria tido contato com o tema.

A segunda pergunta foi sobre o ano de formação. Tinha como objetivo saber em que momento os indivíduos haviam tido contato com o conteúdo ou deveriam ter, porém não permitiu traçar um gráfico exato de porcentagem, pois cada um possuía um ano de formação diferente e as informações eram muitas, mas com os dados do gráfico já foi possível saber que a maioria havia estudado sobre o tema.

A química para muitos é considerada uma das ou a mais difícil das disciplinas ensinadas no ensino médio. Na terceira indagação, foi perguntado sobre qual seria a maior dificuldade em estudar química, isso é observado no Gráfico 2.

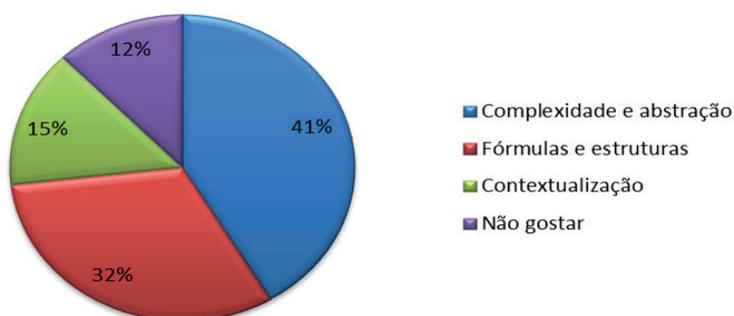


Gráfico 2 - Dificuldade no ensino de química

Fonte: Do autor

O Gráfico acima corrobora com o que aborda Silva (2011) a respeito do ensino

de química, pois a mesma é citada pelos alunos como umas das disciplinas mais difíceis e complicadas de estudar, por ser abstrata e complexa. O resultado, portanto, em sua maioria os alunos afirmam ter dificuldade com a disciplina por considerá-la complexa e abstrata; e em minoria afirmam ter dificuldades com as fórmulas e estruturas; não conseguem enxergar uma utilização ou acham pouco necessário o estudo da química; e alegam não gostar da disciplina, e por isso acham difícil estudar.

Em seguida, foram feitas duas indagações sobre polímeros. Primeiramente foi perguntado se já haviam escutado falar sobre os polímeros e se o conheciam, após foi perguntado o conceito dos polímeros. O Gráfico 3 mostra os dados sobre o conhecimento dos entrevistados sobre o assunto.



Gráfico 3 - Conhecimento sobre o tema de polímeros

Fonte: Do autor

As respostas ficaram mais divididas, em que da população de 41 entrevistados, 34% deles afirmaram não conhecer; 34% talvez já ouviram falar; e 32% afirmaram conhecer sobre o assunto.

Quando a pergunta foi sobre o conceito de polímeros foi possível observar que entre os 32% que afirmaram conhecer os polímeros e os 34% que talvez ouviram falar ou conhecem o que é, porém não recordam muito bem, apenas 12 respostas foram definidas, enquanto 29 ficaram entre não saber ou não lembrar a definição. O Gráfico 4 mostra os dados sobre o conceito de polímeros do público geral.

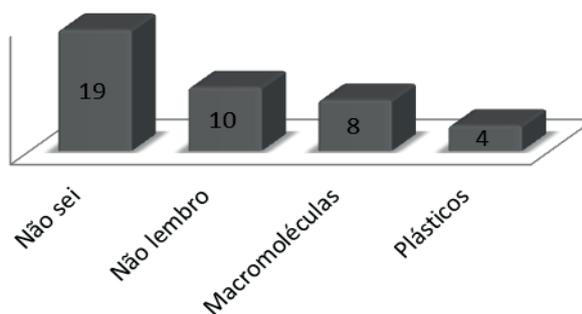


Gráfico 4 - Conceito de polímeros

Fonte: Do autor

Além dos números de respostas positivas ser baixo, o gráfico mostra que mesmo havendo resposta, há uma confusão do conceito de polímeros com o conceito de plásticos. Os plásticos são uma classe de polímeros, porém, nem todo polímero é um plástico. Isso gera bastante confusão aos discentes e é uma das propostas da pesquisa. Mostrar para os alunos a diferença, conceituando e caracterizando, sempre de forma contextualizada sobre o tema, com o objetivo de agregar aos conhecimentos prévios informações mais sólidas, permitindo uma amplitude no conhecimento científico.

Segundo Guimarães (2009), novas informações modificam os conceitos prévios, transformando-os em conhecimentos mais sistematizados.

As últimas duas perguntas estavam relacionadas com a dificuldade em se estudar polímeros e o conteúdo em química de maior dificuldade. O Gráfico 5 mostra os dados referentes a dificuldade de estudar química, especificamente o conteúdo de polímeros.

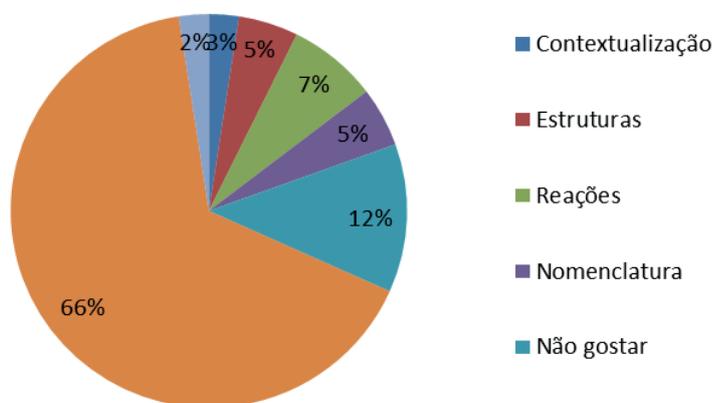


Gráfico 5: Dificuldade no estudo de polímeros

Fonte: Do autor

A questão possuía um espaço para respostas curtas para que pudessem se expressar, mas foi possível reunir as respostas em 7 variações, e de acordo com o Gráfico 5 grande parte dos alunos não souberam identificar qual a maior dificuldade; alguns não gostam e, conseqüentemente acham isso uma dificuldade, e a minoria se dividiu em considerar as reações mais difíceis; a nomenclatura; as estruturas; a contextualização e tudo envolvendo a disciplina.

As respostas ficaram como o esperado em não saber qual a dificuldade, por não conhecer o que são os polímeros. Isso mostra que o ensino de polímeros não tem sido trabalhado nas escolas como deveria. O Gráfico 6 mostra qual matéria da química é considerada mais difícil pelos alunos.

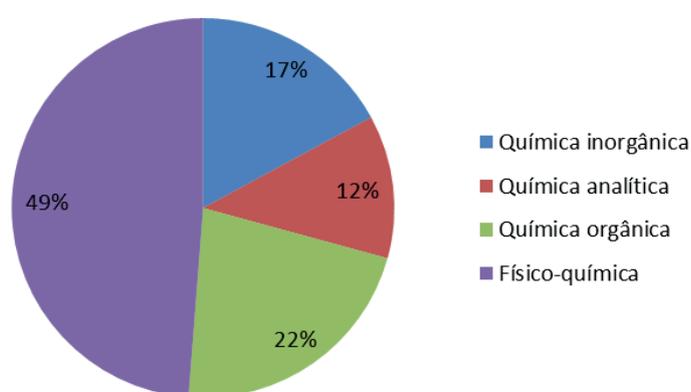


Gráfico 6 – Matéria na química com maior dificuldade

Fonte: Do autor

E para encerrar o questionário, a disciplina escolhida como de maior dificuldade foi físico-química, por envolver cálculos e fórmulas, o que confirma as respostas dadas no Gráfico 2, em que a maioria considera a disciplina difícil por ser complexa e abstrata e por possuir muitas fórmulas e estruturas.

4.2 Segundo questionário

O segundo questionário foi aplicado em dois momentos diferentes e a públicos diferentes. Primeiramente foi aplicado em um minicurso para alunos específicos de cursos que envolvem a disciplina de química, e em um segundo momento aplicado em uma aula extraclasse em uma escola privada de ensino geral. É importante ressaltar que os dois questionários foram aplicados aos dois públicos, um antes de toda atividade e um para encerramento. O Gráfico 7 a seguir, mostra os dados referentes ao conceito de polímeros.

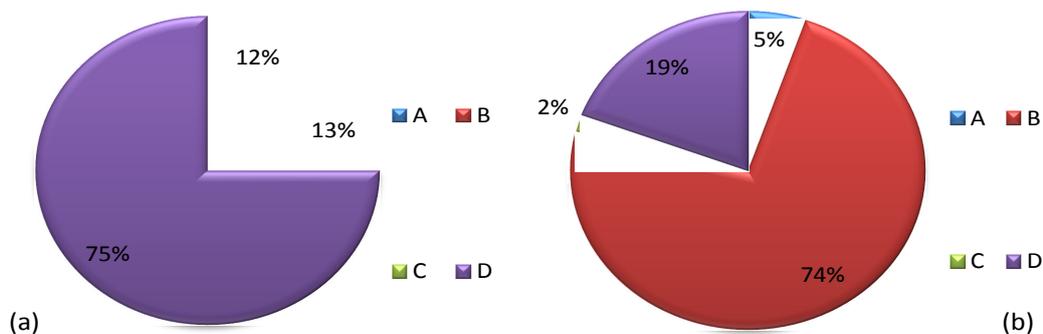


Gráfico 7 - (a) Definição de polímeros para o grupo específico; (b) Definição de polímeros do público geral

Fonte: Do autor

1 – O que são polímeros?

- a) São plásticos, formados por macromoléculas.
- b) São macromoléculas formadas por pequenas unidades de repetição, chamados monômeros e unidos por ligações iônicas.
- c) São macromoléculas de baixo peso molecular.
- d) São macromoléculas formadas por monômeros, que são pequenas unidades de repetição, unidos por covalência e podem ser de origem natural ou sintética.

Quadro 1: Questão 1 do 2º questionário

Fonte: Do autor

De acordo com os dados presentes nos gráficos e no quadro a resposta correta da questão era a letra D. Foi possível observar que no primeiro gráfico com alunos de cursos que possuem a disciplina química como específica a maior parte dos alunos respondeu a questão corretamente. Eram alunos de escolaridades diferentes, envolvendo desde ensino médio técnico em Petróleo e Gás, técnico em química, licenciandos e mestrands. Já no questionário aplicado ao público geral, entre alunos de 2º e 3º anos do ensino médio, o resultado foi o inverso, com a minoria de acerto.

A pergunta 2 (Quadro 2) do segundo questionário envolvia a dificuldade acerca do estudo de polímeros. No primeiro questionário o público era variado e não havia certeza do ensino do conteúdo, mas ao selecionar o grupo, foi possível conhecer a dificuldade enfrentada realmente pelos alunos. O Gráfico 8 traz os resultados sobre a dificuldade de se estudar polímeros.

2 - Qual a maior dificuldade em se estudar polímeros?

- | | |
|---------------------------|---------------------|
| a) Identificar as reações | c) Estruturas |
| b) Nomenclatura | d) Contextualização |

Quadro 2: Questão 2 do 2º questionário

Fonte: Do autor

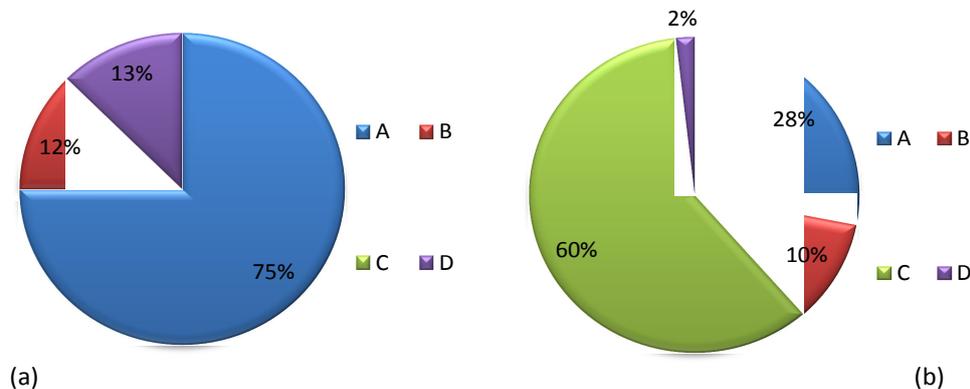


Gráfico 8 - (a) Dificuldade no estudo de polímeros pelo público específico; (b) Dificuldade no estudo de polímeros pelo público geral

Fonte: Do autor

De acordo com o gráfico, a maioria dos alunos respondeu ter dificuldade em identificar reações, seguido de nomenclatura e contextualização. As atividades experimentais facilitam a compreensão e identificação das reações, e esse era o objetivo após a aplicação desse questionário. Desenvolver atividades experimentais e novamente questionar aos alunos.

Antes da aplicação do minicurso e da aula os alunos responderam ao questionário e determinaram um grau de importância dos polímeros (Quadro 3) para os seres humanos, isso será abordado no Gráfico 9.

3 - Considerando o nível de importância da química em nosso cotidiano, atribua uma nota de 1 a 5 para a utilização de polímeros pelos seres humanos:		
1 – não é utilizado	3 – necessário	5 – extremamente utilizado
2 – pouco utilizado	4 – muito utilizado	

Quadro 3: Questão 3 do 2º questionário

Fonte: Do autor

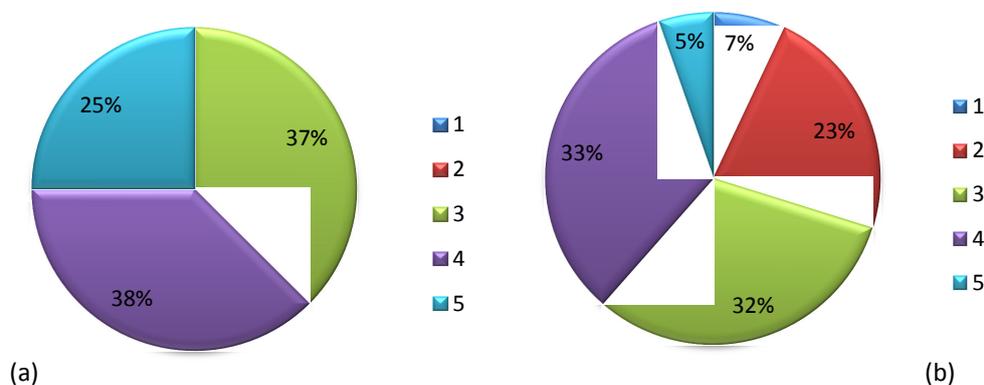


Gráfico 9 - (a) Grau de importância dos polímeros para o público específico; (b) Grau de importância dos polímeros para o público geral

Fonte: Do autor

Os públicos atingidos eram diferentes, e foi possível observar que o grupo entrevistado com conhecimentos mais amplos sobre a química, a variação de grau ficou entre necessário, muito utilizado e extremamente utilizado. Já nos alunos de curso geral, houve a variedade entre as opções.

Ao término da resolução do segundo questionário aplicado, o minicurso e a aula extraclasse envolveram explanação do conteúdo de forma revisional e contextualizada e em seguida, foram ministradas atividades experimentais. Os alunos puderam se envolver e participar de todas as atividades, além de relacionar as práticas ao conteúdo aplicado.

4.3 Terceiro questionário

Na finalização das atividades, um novo questionário foi aplicado, e a primeira questão envolvia o conceito de polímeros (Quadro 4), e os dados referentes as respostas serão abordados no Gráfico 10.

1 – O que são polímeros?
a) São plásticos, formados por macromoléculas.
b) São macromoléculas formadas por pequenas unidades de repetição, chamados monômeros e unidos por ligações iônicas.
c) São macromoléculas de baixo peso molecular.
d) São macromoléculas formadas por monômeros, que são pequenas unidades de repetição, unidos por covalência e podem ser de origem natural ou sintética.

Quadro 4: Questão 1 do 3º questionário

Fonte: Do autor

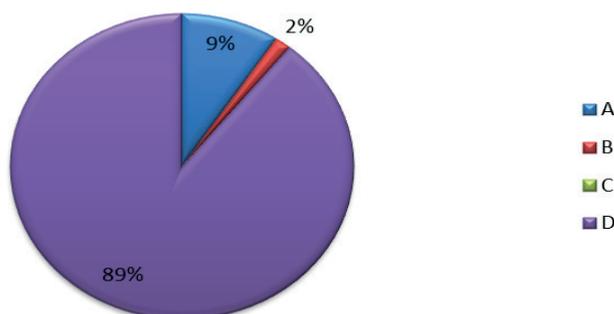


Gráfico 10 - Definição de polímeros do 2º questionário para publico geral

Fonte: Do autor

Os dados mostram que o índice de erros sobre o conceito diminuiu nos discentes de curso, conseqüentemente elevando o índice de acertos, e ao público específico o aproveitamento foi de 100%, o que não foi preciso gráfico para demonstrar, pois foi unanimidade.

A segunda questão (Quadro 5) do terceiro e último questionário foram sobre a importância e a aplicabilidade dos polímeros no cotidiano da sociedade. A pergunta é de extrema importância, pois permite relacionar o título e objetivo do trabalho à realidade dos discentes. A questão foi discursiva e por isso todas as respostas foram colhidas e unidas em um único Gráfico 11, que se segue.

2 - De acordo com as práticas realizadas e o conceito de polímero, descreva sucintamente sobre a importância e a aplicabilidade dos polímeros no cotidiano:

OBS: A RESPOSTA ERA DISCURSIVA

Quadro 5: Questão 2 do 3º questionário

Fonte: Do autor

Conforme mostra o Gráfico 11, todos os alunos atribuíram uma importância e aplicabilidades em seu cotidiano, e mesmo os que inicialmente haviam desconsiderado a utilização desses materiais, observaram que eles existem e estão em grande escala no dia-a-dia.

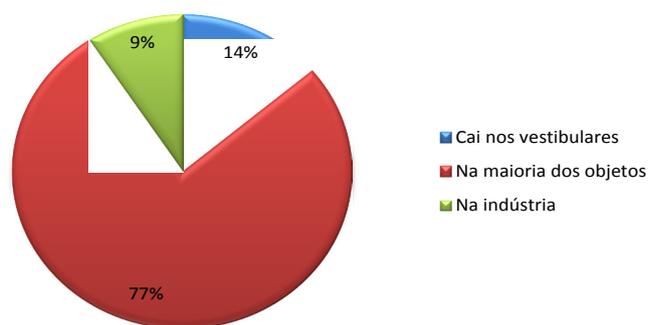


Gráfico 11 - Importância e aplicabilidade dos polímeros

Fonte: Do autor

Para finalizar, a questão 3 (Quadro 6) foi sobre a importância de se ensinar esse conteúdo no ensino médio. E o Gráfico 12 mostra a opinião dos alunos sobre a importância do ensino de polímeros no ensino médio.

3 - Considerando o nível de importância da química em nosso cotidiano, atribua uma nota de 1 a 5 para a utilização de polímeros pelos seres humanos:

1 – não é utilizado	3 – necessário	5 – extremamente utilizado
2 – pouco utilizado	4 – muito utilizado	

Quadro 6: Questão 3 do 3º questionário

Fonte: Do autor

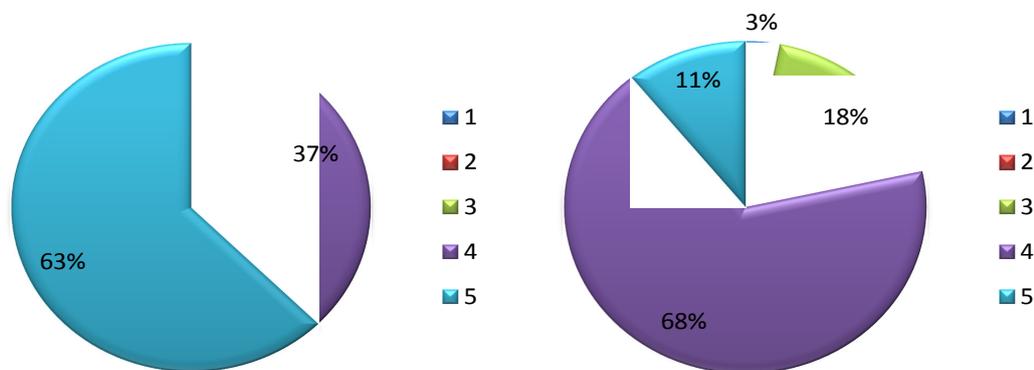


Gráfico12 - Grau de importância do ensino de polímeros no ensino médio

Fonte: Do autor

No geral os alunos consideram necessário o ensino desse conteúdo na disciplina de química, em média > 60% ambos os grupos obtiveram opiniões positivas, no grupo específico dos cursos em química 63% consideram extremamente importantes, e o conteúdo deve com certeza ser ensinado, enquanto no grupo geral 68% consideram muito necessário. Mesmo a maioria considerando o ensino importante, ainda existe alunos que acham desnecessário ser ensinado.

5 | CONCLUSÃO

Os resultados obtidos na pesquisa realizada apontaram que o grande desinteresse dos alunos pelo estudo da química se deve, em geral, a falta de atividades experimentais que possam relacionar a teoria e a prática e a falta de contextualização. Portanto, a experimentação no ensino é de fundamental importância para uma aprendizagem significativa, despertando um forte interesse entre os educandos, mostrando o papel da química no cotidiano e sendo umas das ferramentas fundamentais para o processo de ensino-aprendizagem, pois auxilia o discente a aproximar o conteúdo ao experimento e sucessivamente ao seu cotidiano. Partindo desse ponto, podemos comprovar a afirmação dessa concepção, uma vez que as atividades práticas devem funcionar como uma forma de compreensão dos fenômenos químicos presentes em nosso dia-a-dia e como uma ferramenta didática.

O objetivo do trabalho foi alcançado, pois os alunos mostraram um resultado positivo diante do conceito de polímero e também mostraram que a contextualização e a utilização de aulas práticas permitiu uma ampliação na visão sobre essa temática.

REFERÊNCIAS

BRASIL. Ministério da Educação. **Parâmetros Curriculares Nacional: Ciências Naturais**. Brasília: Ministério da Educação, Secretaria de Educação Fundamental, 1998. Disponível em: <<http://portal.mec.gov.br/portal>>

mec.gov.br/seb/arquivos/pdf/ciencian.pdf>. Acesso em: 20 jul. 2018

CANEVAROLO JR, Sebastião V. **Ciência dos polímeros**. 2. ed. São Paulo: Artiber, 2006.

CARVALHO, Patrícia Acioli; BERTONI, Danislei. **O uso de analogias em biologia: uma experiência de prática pedagógica no processo de formação docente**. Paraná, 2014.

CHASSOT, Attico. **Alfabetização Científica: questões e desafios para a educação**. Juí: UNIJUÍ, 2000.

FIGUEROA, A. M. S. **O uso sistemático de analogias: estudo de um modelo de ensino para o conceito de incompatibilidade sanguínea**. Belo Horizonte, 2004. Dissertação (Educação Tecnológica) - Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais. 2004.

FREIRE, Paulo. **Pedagogia da autonomia: saberes necessários à prática educativa**. São Paulo: Paz e Terra, 2004.

FREITAS, L. P. S. R. **O uso de analogias no ensino de química: uma análise das concepções de licenciandos do curso de química da UFRPE**. Recife, 2011. Dissertação (Mestrado em Ensino de Ciências) - Universidade Federal Rural de Pernambuco, Departamento de Educação. 2011.

GADOTTI, Moacir. **A organização do trabalho na escola: alguns pressupostos**. São Paulo: Ática, 1993.

GALIAZZI, M. C.; GONÇALVES, F. P. **A natureza pedagógica da experimentação: uma pesquisa na Licenciatura em Química**. *Química Nova*, v. 27, n. 2, 2004.

GASPARIN, J. L. **Uma didática para a pedagogia histórico-crítica**. Campinas: Autores Associados, 2002.

GIORDAN, M. **O papel da experimentação no ensino de ciências**. *Química Nova na Escola*, n. 10, p. 43-49, 1999.

GUIMARÃES, C. C. **Experimentação no Ensino de Química: caminhos e descaminhos rumo à aprendizagem significativa**. *Química Nova na Escola*. v. 31, n.3, ago. 2009.

HOFFMANN, M. B. et al. **Analogias e metáforas no ensino de biologia: um panorama da produção acadêmica brasileira**. Florianópolis, 2012. Dissertação (Mestrado em Educação Científica e Tecnológica) – Programa de Pós-Graduação em Educação Científica e Tecnológica. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2012.

LIMA, A. A. **Uso de modelos no ensino de química: uma investigação acerca dos saberes construídos durante a formação inicial de professores de química**. 2007. Tese (Doutorado em Educação). Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2007.

MALDANER, O. A. **A Formação Inicial e Continuada de Professores de Química: professor/pesquisador**. Ijuí: UNIJUÍ, 2003.

MANO, E. B.; MENDES, L. C. **Introdução a polímeros**. São Paulo: Edgar Blücher, 1999.

MARQUES, L. **O que são polímeros e porque são interessantes?** *Jornal Diário do Sul*, 2009.

NAGEM, R L. et al. **Analogias e metáforas no cotidiano do professor**. In: REUNIÃO ANUAL DA ANPED, XXVI., 2003, Poços de Caldas, MG. *Resumo...* Poços de Caldas, MG: 2003.

NUNES, A. S.; ADORNI, D. S. **O ensino de química nas escolas da rede pública de ensino**

fundamental e médio do município de Itapetinga-BA: O olhar dos alunos. In: ENCONTRO DIALÓGICO TRANSDISCIPLINAR, Enditrans, 2010, Vitória da -Conquista, BA. *Anais...* Vitória da Conquista, BA: RECOM, 2010.

PEDROSO, C. V.; AMORIM, M. A. L.; TERRAZZAN, E. A. **Uso de analogias em livros didáticos de biologia: um estudo comparativo.** In: ENCONTRO NACIONAL DE PESQUISADORES EM EDUCAÇÃO EM CIÊNCIA, XI., 2007, Florianópolis. *Anais...* Florianópolis: Associação Nacional de Pesquisadores de Educação em Ciência, 2007.

PONTES, Altem Nascimento et al. **O ensino de química no nível médio: um olhar a respeito da motivação.** In: ENCONTRO NACIONAL DE ENSINO DE QUÍMICA, XIV., 2008, Curitiba. *Resumo.* Curitiba: UFPR, 2008.

QUEIROZ, S. L.; ALMEIDA, M. J. P. M. **Do fazer ao compreender ciências: reflexões sobre o aprendizado de alunos de iniciação científica em química.** *Ciência e Educação*, Bauru, v.10, n.1, 2004.

SANTOS, W. L. P.; SCHNETZLER, R. P. **Educação em Química: compromisso com a cidadania.** 3. ed. Ijuí: Ed. Unijuí, 2010.

SILVA, Airton Marques da. **Proposta para tornar o ensino de química mais atraente.** *Revista de química industrial*, n. 731, p. 2, 2011.

THIESEN, Juares da Silva. **A interdisciplinaridade como um movimento articulador no processo ensino-aprendizagem.** *Revista brasileira de educação*, v. 13, n. 39, 2007.

USBERCO, J. SALVADOR, Edgard. **Química: volume único.** 5. ed. São Paulo: Saraiva, 2002.

VEIGA, Márcia S Mendes; QUENENHENN, Alessandra; CARGNIN, Claudete. **O ensino de química: algumas reflexões.** In: I FÓRUM DE PROFESSORES DE DIDÁTICA DO ESTADO DO PARANÁ, I Jornada de Didática – O ensino como foco, 2012, Londrina, PR. *Anais.* Londrina, PR UEL, 2012. p. 189-198.

WAN, E.; GALEMBECK, E.; GALEMBECK, F. **Polímeros sintéticos.** *Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola*, v. 2, p. 5-8, 2001.

PRODUÇÃO DE SABÃO UTILIZANDO ÓLEO RESIDUAL ORIUNDO DE PROCESSAMENTO DE MÁQUINAS DE FRANGO

Data de aceite: 04/05/2020

Gisele Carvalho Conceição

Licenciada em Ciências Naturais (UFPA/FACIN/CUMB).

Thayssa Sales Cardoso

Licenciada em Ciências Naturais (UFPA/FACIN/CUMB).

Diego Ribeiro Nunes

Licenciada em Ciências Naturais (UFPA/FACIN/CUMB).

Ronald Almeida dos Santos

Licenciando em Ciências Naturais (UFPA/FACIN/CUMB).

Sérgio Vinicius Machado dos Santos

Licenciando em Ciências Naturais (UFPA/FACIN/CUMB).

Emanoel Oliveira de Aviz

Licenciando em Ciências Naturais (UFPA/FACIN/CUMB).

Arlesson Pereira da Silva

Licenciando em Ciências Naturais (UFPA/FACIN/CUMB).

Ronald Vieira Garcia

Licenciando em Ciências Naturais (UFPA/FACIN/CUMB).

Josiney Farias de Araújo

Licenciado em Ciências Naturais (UFPA/FACIN/CUMB), Mestrando em Ecologia (PPGECO/UFPA).

Simonny do Carmo Simões Rolo de Deus

Licenciada em Química (UFPA), Doutora em

Química (UFPA), Instituto Tecnológico VALE Desenvolvimento Sustentável.

Ricardo Jorge Amorim de Deus

Doutor em Química (UFPA), Universidade Federal do Pará (UFPA), Instituto de Ciências Biológicas (ICB).

Manolo Cleiton Costa de Freitas

Doutor em Química (UFPA), Professor Adjunto e Diretor (FACIN/UFPA/CUMB).

Leandro Marques Correia

Licenciado em Química (UFC), Bacharel em Química Industrial (UFC), Licenciado em Ciências Biológicas (UNIASSELVI), Especialista em Metodologia do Ensino de Biologia e Química (UCAM), Especialista em Gestão Ambiental (FVJ), Mestre e Doutor em Engenharia Química (UFC), Servidor Público Federal (UFPA/CUMB),
lmcleleufc@yahoo.com.br

RESUMO: A produção de sabão utilizando óleo residual oriundo de máquinas de frango assado vem sendo uma alternativa ambientalmente correta, pois o resíduo que seria descartado inadequado ao meio ambiente se tornou uma fonte viável tanto econômico quanto ambiental. O descarte de resíduo oleoso, uma vez que é lançado na rede de esgotamento sanitário, ocasionam entupimentos nas tubulações, quando lançado ao solo causa impermeabilização e contaminação por

metais tóxicos presentes no óleo residual, ocorrendo à contaminação dos corpos hídricos, principalmente nos ambientes pluviais da cidade de Breves (PA). Diante da problemática o presente trabalho tem como objetivo utilizar o óleo de máquina de frango comercializado no Mercado Municipal de Breves para produção de sabão. A metodologia para a preparação do sabão foi através da reação de saponificação, o óleo residual de máquina de frango assado foi coletado no Mercado Municipal de Breves. A caracterização do óleo foi realizada a fim de se conhecer algumas propriedades físicas e químicas, também foi aplicado um questionário para os comerciantes produtores do óleo residual que tratam de informações em relação ao nível de entendimento dos entrevistados em relação aos danos ambientais que o descarte do resíduo pode causar. Através dos resultados obtidos podemos ver que a maioria dos entrevistados tem conhecimento sobre coleta seletiva e reconhecem a importância da reciclagem do óleo para o meio ambiente. Dessa forma, chegamos à conclusão que a utilização do óleo residual oriundo de máquinas de frango para produção de sabão, é uma alternativa viável que pode diminuir os prejuízos causados ao meio ambiente.

PALAVRAS-CHAVE: óleo residual; máquinas de frangos; descarte; saponificação.

SOAP PRODUCTION USING RESIDUAL OIL FROM PROCESSING CHICKEN MACHINES

ABSTRACT: The production of soap using residual oil from roasted chicken machines has been an environmentally friendly alternative, as the waste that would be discarded inappropriate to the environment has become a viable source, both economically and environmentally. The disposal of oily waste, once it is released in the sewage network, causes clogging in the pipes, when released to the soil it causes waterproofing and contamination by toxic metals present in the residual oil, occurring to the contamination of water bodies, mainly in rainy environments city of Breves (PA). In view of this problem, the present work aims to use chicken machine oil sold in the Mercado Municipal de Breves for soap production. The methodology for the preparation of the soap was through the saponification reaction, the residual oil from the roasted chicken machine was collected at the Mercado Municipal de Breves. The characterization of the oil was carried out in order to know some physical and chemical properties, a questionnaire was also applied to the merchants producing the residual oil that deal with information regarding the level of understanding of the interviewees regarding the environmental damage that the disposal of the oil residue can cause. Through the results obtained, we can see that most of the interviewees are aware of selective collection and recognize the importance of recycling oil for the environment. Thus, we came to the conclusion that the use of residual oil from chicken machines for the production of soap is a viable alternative that can reduce the damage caused to the environment.

KEYWORDS: waste oil; machinery of chicken; disposal; saponification.

1 | INTRODUÇÃO

A história do sabão teve começo em Roma, pois foi segundo uma lenda, que a palavra saponificação tem a sua origem no Monte Sapo, onde eram realizados sacrifícios de animais. No entanto, a chuva levava uma mistura de gordura animal derretida, com cinzas e barro para as margens do Rio Tibre. Essa mistura resultava numa borra, que quando usada pelas mulheres deixava as roupas mais limpas. Os romanos passaram a chamar essa mistura de sabão e à reação de obtenção do sabão de saponificação de acordo com (WILDNER, 2011).

Por outro lado, o historiador Romano Plínio, o velho, menciona a preparação do sabão a partir do cozimento do sebo de carneiro com cinzas de madeira. De acordo com sua descrição, o procedimento envolve o tratamento repetido da pasta resultante com sal, até o produto final (sabão) segundo (CATUZO, 2012).

Com o passar do tempo o uso do sabão foi ficando cada vez mais comum, e foi com o advento da revolução industrial em torno de 1789 em Londres a produção de sabão se mantinha em pequena escala, de produto grosseiro passa a ser de sabão transparente e de alta qualidade (WILDNER, 2011).

SCHIMANKO & BAPTISTA (2009), em seus estudos reforçam que os sabões são obtidos de gorduras animais (de boi, de porco, de carneiro, entre outros) ou de óleos (de algodão, de soja, de vários tipos de palmeiras, entre outros). As gorduras e óleos são ésteres de ácidos carboxílicos de cadeia longa, denominados ácidos graxos. Os lipídios mais simples contendo ácidos graxos são os triacilgliceróis, também comumente chamados triglicerídeos. A hidrólise alcalina de glicerídeos é denominada, genericamente, de *reação de saponificação* porque, numa reação desse tipo, quando é utilizado um éster proveniente de ácidos graxos, o sal formado recebe o nome de sabão.

O sabão vendido nos comércios é feito a partir do uso de vários produtos químicos na sua composição, entretanto, já é muito comum à fabricação de sabão utilizando óleos e gorduras residuais. A fabricação do sabão com óleos e gorduras residuais é muito fácil e tem sido muito lucrativa, além de ajudar retirando o resíduo do meio ambiente (LIMA *et al.* 2014).

Ainda existem famílias tradicionais de bairros populares ou até mesmo gerações modernas com consciência ambientais que prevalecem o processo de fabricação de sabão caseiro para uso próprio e outros para arrecadação de renda familiar comercializada os produtos em feira livre (COELHO, 2010).

VIEIRA *et al.* (2017) usaram como alternativa reaproveitar os resíduos de óleos e gorduras, contribuindo não só com a preservação do meio ambiente como também uma forma de obter renda e uma das saídas foi a reciclagem de óleos usados na produção de frituras através da saponificação, visando com isso uma

conscientização ambiental da comunidade.

WILDNER & HILLIG (2012) verificaram que o óleo e gordura residual são muito utilizados atualmente na produção e consumo de alimentos fritos e pré-fritos, que quando descartado inadequadamente gera graves danos ao meio ambiente, mas que também já começa a ser reconhecido como resíduo potencialmente reciclável, podendo servir como matéria-prima na fabricação de diversos produtos, tais como biodiesel, tintas, óleos para engrenagens, sabão e detergentes.

GOUVÊA *et al.* (2014), investigaram o hábito de reciclar o óleo de cozinha usado em Alfenas, situada no sul de Minas Gerais e oferecer oficina de confecção de sabão, como forma de reciclagem do óleo usado e formação de multiplicadores. As ações de conscientização e estímulo à reciclagem do óleo de cozinha, realizadas neste trabalho trouxeram contribuição para a formação de multiplicadores e para minimizar a poluição ambiental causada pelo descarte indevido do óleo comestível usado.

De acordo com SILVA *et al.* (2016) o sabão pode ser produzido artesanalmente inclusive em casa, pois podem ser usados resíduos de alguma fritura, com hidróxido de sódio (NaOH), conhecido comercialmente como soda caustica podendo ser encontrada em qualquer supermercado. O sabão artesanal geralmente é utilizado para uso caseiro, atuando como agente de limpeza doméstica. A produção de sabão caseiro é muito importante já que por meio dela é possível reutilizar óleos que normalmente seriam descartados nas redes de esgoto, causando sérios danos ao meio ambiente.

As bases mais utilizadas nas reações de saponificação são o hidróxido de sódio (NaOH), que produz um sabão mais duro, que se chama de sal de ácido graxo, conforme observado na Figura 1, e o hidróxido de potássio (sabão mole).

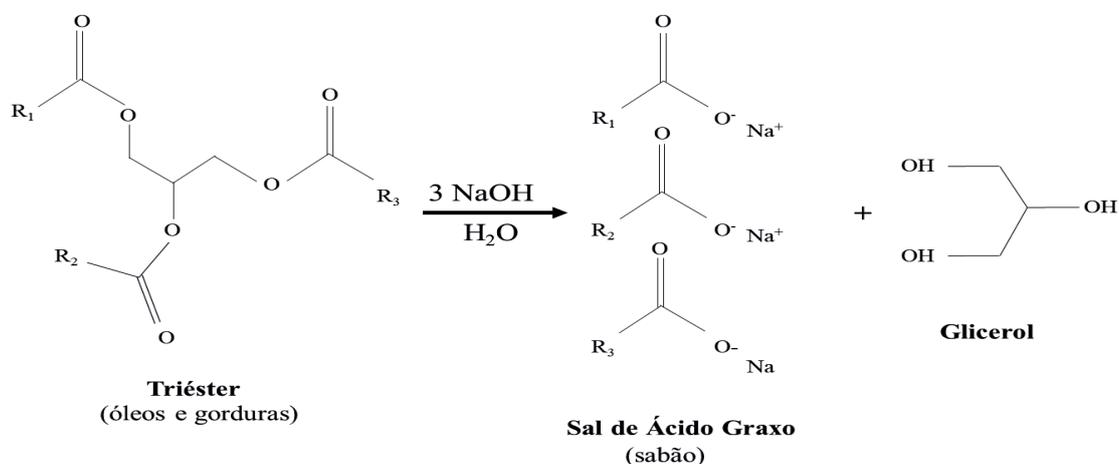


Figura 1. Reação de saponificação.

Fonte: Dos próprios autores (2019).

Conforme Lima *et al.* (2014) estudaram a fabricação de “SABÃO ECOLÓGICO” é um projeto que busca contribuir para a melhoria de vida das comunidades. Ele é biodegradável e consegue ser decomposto por bactérias depois de usados. É chamado de ecológico porque evita que o óleo chegue aos rios e cause degradação da água e impermeabilização do solo.

O objetivo deste artigo foi utilizar o óleo residual oriundo de máquinas de frango para produção de sabão ecológico marajoara (SEM). O desenvolvimento do trabalho foi realizado em etapas: (1) entrevista por meio de questionário avaliativo em relação à geração do óleo residual de máquinas de frango; (2) coleta e caracterização do óleo residual de máquinas de frango; (3) produzir sabão ecológico marajoara a partir do óleo residual de máquinas de frango.

2 | MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Área de estudo

O Município de Breves (PA), pertencente à Mesorregião do Marajó. Localiza-se no norte brasileiro ao sudoeste na Ilha de Marajó, a uma latitude $01^{\circ}40'56''$ sul e longitude $50^{\circ}28'49''$ oeste. Com uma área total de $59.308,40 \text{ km}^2$ tomando como base somatória da área de seus municípios componentes) corresponde à cerca de 4,7 % do Estado do Pará (LIMA, 2005). Sua economia é baseada no extrativismo. Sua população em 2017 é estimada em 99.896 habitantes (PREFEITURA MUNICIPAL DE BREVES, 2019) (Figura 2).

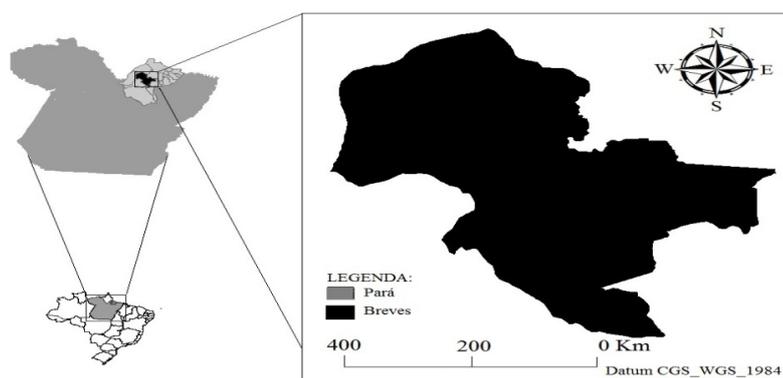


Figura 2. Localização do município de Breves, arquipélago do Marajó, Pará.

Fonte: Dos próprios autores (2019).

O Mercado Municipal de Breves surgiu em meados da década de 40 e 50, nessa época o mercado funcionava como uma feira ao ar livre, ali eram feitas trocas

comerciais, entre os ribeirinhos do interior da cidade e os comerciantes do centro, os quais vendiam caças, pescas e frutas de acordo com citado por Leão (2009). Atualmente, o Mercado Municipal funciona como uma das maiores Feiras Livres do Marajó (Figura 3).



Figura 3. Mercado Municipal de Breves (PA).

Fonte: Dos próprios autores (2019).

2.2 Questionário por meio de entrevistas

Foi aplicado um questionário para 6 comerciantes produtores do óleo residual de máquinas de assar frango e com faixa etária entre 18 a 53 anos. Tendo como objetivo captar informações relativas à identificação do entrevistado, processamento do produto, destino dos resíduos, com o objetivo de entender, onde são depositados os resíduos oleosos gerados pelos mesmos, assim como o nível de entendimento dos entrevistados em relação aos danos ambientais que o descarte inadequado desses resíduos pode gerar ao meio ambiente.

As perguntas do questionário são descritas a seguir: (1) Qual é o sexo dos produtores vendedores do óleo residual de máquinas de frango? (2) Qual é a escolaridade dos vendedores do óleo residual de máquinas de frango? (3) Qual é o conhecimento dos comerciantes sobre a importância do meio ambiente? (4) Qual é o destino do óleo residual de máquinas de frango não mais utilizado? (5) Onde joga o resto do óleo residual de máquinas de frango, que não é mais utilizado? (6) Você conhece os danos causados pelo descarte inadequado do óleo residual de máquinas de frango? (7) Qual é quantidade média de frango, que são vendidos por dia? (8) Qual é a quantidade de óleo residual de máquinas de frango produzida

por dia? (9) Você já ouviu falar em coleta seletiva do óleo residual de máquinas de frango usado? (10) Você ajudaria na coleta do óleo residual de máquinas de frango?

2.3 Coleta do óleo residual de máquinas de frango

A principal matéria-prima (óleo residual de máquinas de frango) para preparação de sabão foi coletada no Mercado Municipal de Breves em embalagens limpas de garrafas PET com capacidade para 2 L e 5 L (Figura 4). O óleo residual de máquinas de frango foi transportado ao Laboratório de Ciências Naturais (LACIN) da Universidade Federal do Pará (UFPA), Campus Marajó-Breves (CUMB). Logo após, o óleo residual de processamentos de máquinas de frango foi deixado em repouso por 24 horas para a decantação das partículas sólidas e impurezas presentes.



Figura 4. Coleta do óleo residual de máquinas de frango.

Fonte: Dos próprios autores (2019).

2.4 Composição dos ácidos graxos

Uma amostra de 50 mg do óleo residual de máquina de frango foi adicionada em um tubo de ensaio com rosqueado com tampa. Adicionou-se 4 mL do reagente de saponificação, agitou-se o tubo vigorosamente e aqueceu-o em água fervente por 5 min. Logo após o resfriamento do tubo, adicionou-se 5 mL do reagente de esterificação, a fim de promover a metilação dos ácidos graxos. Esfriou-se o tubo e adicionou-se 4 mL da solução salina com 5 mL de éter de petróleo ou hexano, agitando o tubo vigorosamente. A solução salina serve para remoção da umidade presente. Em seguida, resfriou-se o tubo, e retirou-se uma alíquota da fase superior (orgânica). A alíquota foi analisada em cromatógrafo gasoso. As condições operacionais da análise estão descritas na Tabela 1. Para esta análise fez-se o uso de um cromatógrafo a gás Varian CP-3800 equipado com uma coluna capilar CP-WAX52CB e detector de ionização de chama (FID).

Parâmetro	Valor
Fluxo da Coluna	1,0 mL.min ⁻¹
Temperatura do Detector (FID)	280 ° C
Temperatura do Injetor	250 ° C
Temperatura inicial do forno	70 ° C
Temperatura final do Forno	70-240 °C (5° C.min ⁻¹); 240 ° C-10 min.
Fluxo do Split	50 mL.min ⁻¹
Gás de Arraste	N ₂ (99,9999%)
Volume injetado	1,0 µL

Tabela 1. Condições operacionais da técnica de CG.

Fonte: CORREIA (2012).

As análises cromatográficas foram realizadas com base nos procedimentos descritos da “American Oil Chemistry Society”- A.O.C.S. A metodologia descrita serve para quantificação de ácidos graxos saturados e insaturados presentes em gorduras e óleos vegetais.

A identificação dos principais picos presentes de ésteres metílicos na alíquota do óleo residual de máquina de frango foi realizada em comparação com os tempos de retenção dos ésteres metílicos padrão, todos da marca Supelco, na concentração de 10 mg.L⁻¹ de mistura de ácidos graxos do carbono 16 até o carbono 20 (C16-C20), os quais são correspondem aos ácidos graxos mais importantes encontrados na composição química de gorduras e óleos vegetais.

O cálculo dos teores de ácidos graxos foi baseado nas áreas obtidas referentes a cada ácido graxo presente na amostra em relação à área total de todos os ácidos graxos presentes e corrigido o teor de ácido graxo com um fator F_{AG} para cada ácido graxo (Tabela 2), segundo a Equação 1.

$$\text{Ácido graxo (\%)} = \frac{\text{área do pico relativo ao ácido graxo} \times 100 \times \text{fator } F_{AG}}{\text{área total dos picos}} \quad (\text{Eq. 1}).$$

O fator F_{AG} é o fator de resposta ao detector para os diferentes ésteres metílicos derivados dos ácidos graxos. Os fatores (F_{AG}) são mostrados na Tabela 2.

Éster Metílico	Peso Molecular (g.mol ⁻¹)	Fator F_{AG} (adimensional)
16:0	270,46	0,945
18:0	298,52	0,953
18:1	326,57	0,957
18:2	280,45	0,952
18:3	280,45	0,952
20:0	326,57	0,957

Tabela 2. Fatores FAG para diversos ésteres metílicos de ácidos graxos.

Fonte: Official Method Ce 1f – 96- American Oil Chemistry Society.

Através da Equação 2 obtêm-se a massa molar média (MMM) dos ésteres metílicos oriundos da esterificação do óleo vegetal. Onde: A_i = Teor em porcentagem do éster i e MM_i = Massa molar do éster i ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$).

$$MMM \text{ ésteres metílicos} = \frac{\sum[(A_i) \times (MM_i)]}{\sum(A_i)} \quad (\text{Eq. 2})$$

A massa molar (MM) do óleo é calculada com base na Equação 3:

$$MM \text{ óleo vegetal} = (3 \times MMM \text{ ésteres metílicos}) \quad (\text{Eq. 3})$$

O fator 3 aparece na Equação 3, uma vez que cada molécula de triglicerídeo produz três moléculas de éster metílico, de acordo com ALCÂNTARA *et al.* (2000).

2.5 Caracterização físico-química do óleo residual de máquina de frango

A caracterização físico-química do óleo residual de máquina de frango foram baseadas em normas do Instituto Adolf Lutz (1985), *American Oil Chemists Society* (AOCS), Europeia (EN), *American Society of Testing and Materials* (ASTM) e Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) e na Resolução nº 42 da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP). As propriedades físicas e químicas e os métodos são apresentados na Tabela 3.

Propriedades	Métodos
Índice de acidez	ASTM D 664
Índice de saponificação	ADOLF LUTZ (1985)
Massa específica a 20 °C	ASTM D 4052
Percentual de ácidos graxos	ADOLF LUTZ (1985)
Umidade	ASTM D 1744
Viscosidade cinemática a 40 °C	ASTM D 445

Tabela 3. Caracterização do óleo residual de máquinas de frango.

Fonte: Dos próprios autores (2019).

2.6 Produção do sabão a partir do óleo de máquinas de frango

A Figura 6 apresenta o fluxograma de produção de sabão ecológico marajoara. Primeiramente, filtra-se o óleo residual de máquinas de frango com o auxílio de pano de coar café, que teve como objetivo retirar as impurezas sólidas presentes no óleo. Em seguida, com o auxílio de uma proveta de 1000 ml, mede-se 1 L de óleo residual em um balde de plástico, logo após adiciona-se o hidróxido de sódio lentamente, o qual foi preparado dissolvendo-se 135 g de NaOH em 140 mL de água destilada, que agita-se lentamente, durante 20 min, sendo que passado esse tempo, adiciona-se 25 mL de álcool etílico comercial, logo em seguida, adiciona-se 25 mL de ácido acético comercial, agita-se por 5 min. Em seguida, adiciona-se o corante líquido ou

na forma de pó e 20 mL da essência ou 50 mL do amaciante doméstico. Por fim, mexeu-se até engrossar a massa do sabão. Despeja-se a mistura nas forminhas de madeira e deixa-se seca por aproximadamente 48h. Desenforma-se o sabão. Deixa-se o sabão secar por mais 10 dias.

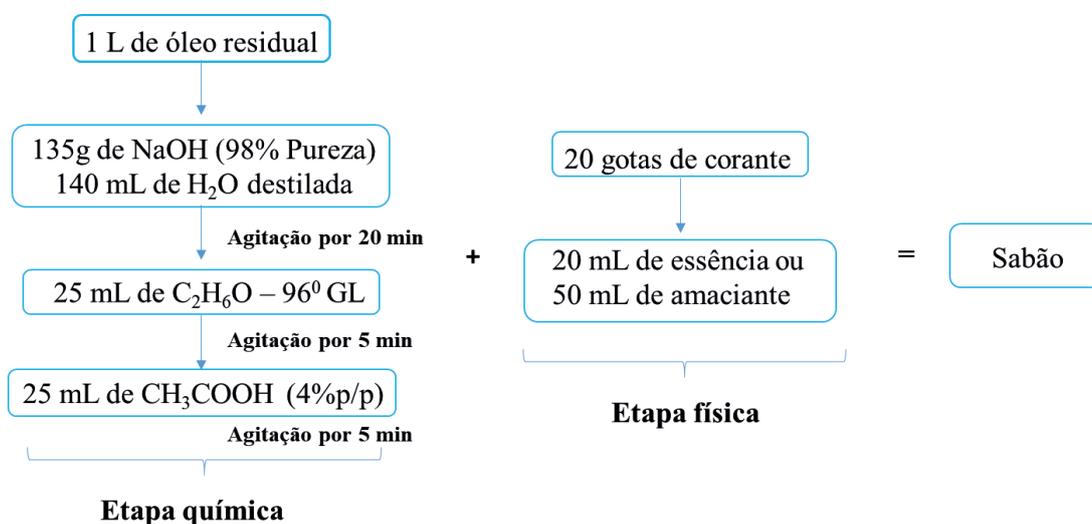


Figura 5. Fluxograma de produção de sabão ecológico marajoara.

3 | RESULTADOS E DISCUSSÕES

A pesquisa foi dividida em duas etapas: inicialmente foi coletado o óleo residual para produção de sabão e buscou-se conhecer o potencial de geração e aproveitamento dos óleos residuais do Mercado Municipal de Breves. Para atender esses objetivos, foram aplicados questionários aos comerciantes de frango assado do local.

Os questionários foram aplicados no local de comercialização do frango assado no momento das suas atividades diárias. A partir dos questionários aplicados observou-se que ao que se refere ao sexo dos produtores de óleo residual de máquinas de frango, foi observado que 83% são do sexo masculino e apenas 17% do sexo feminino. O que mostra que a maioria dos entrevistados é do sexo masculino (Figura 6).

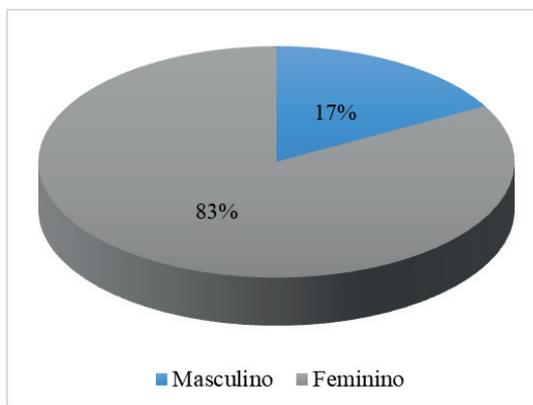


Figura 6. Sexo dos produtores de óleo
 Fonte: Dos próprios autores (2019).

Foram obtidas as seguintes respostas segundo a escolaridade dos entrevistados dos produtores de óleo, que 50% deles possuem o ensino fundamental, 17% ensino médio e 33% possui o ensino superior. A partir dos dados obtidos é possível constatar que pelo menos metade dos entrevistados possuem o ensino fundamental, enquanto que uma minoria possui o ensino médio como indica a Figura 7.

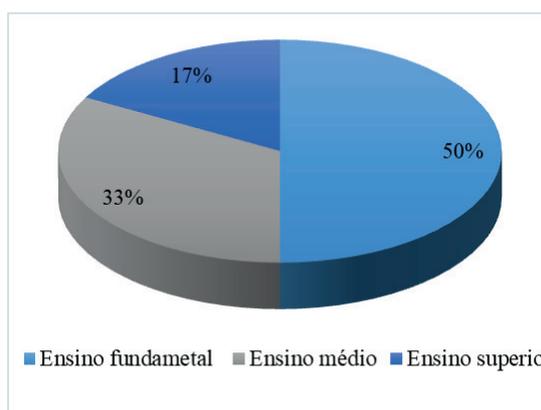


Figura 7. Escolaridade dos vendedores de frango.
 Fonte: Dos próprios autores (2019).

Em relação ao conhecimento sobre a importância do meio ambiente para sua vida. De acordo com os resultados 83% dos entrevistados responderam que sim, e apenas 17% responderam que não. Conforme pode ser observado na figura 8:

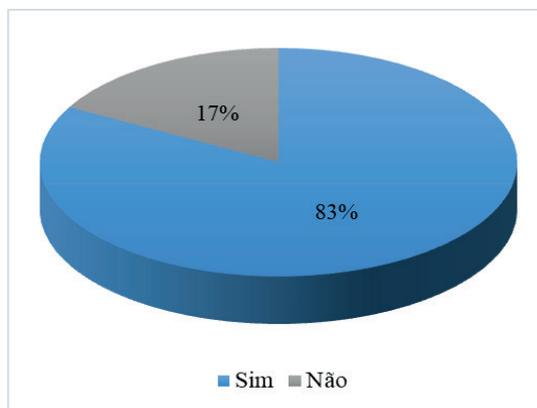


Figura 8. Conhecimento da importância ao meio ambiente.

Fonte: Dos próprios autores (2019).

De acordo com os dados obtidos sobre o destino do óleo residual não mais utilizado, a Figura 9 indica que cinco dos entrevistados jogam fora, enquanto que os demais doam para alguém reutilizar.

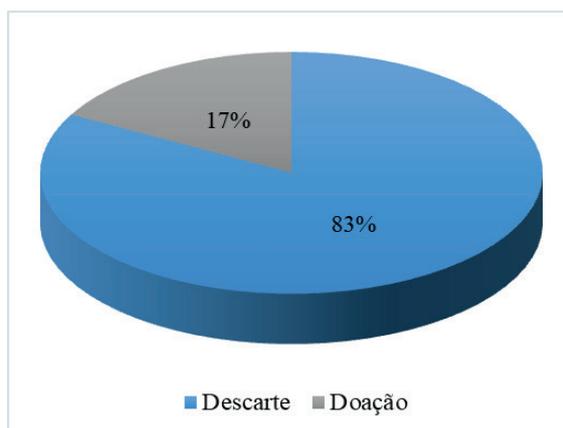


Figura 9. Destino do óleo não mais utilizado.

Fonte: Dos próprios autores (2019).

O fato do município de Breves não haver coleta seletiva do óleo de cozinha e nem programas de trocas de óleo por descontos em conta doméstica, acarreta em despejos inadequados deste produto.

Diante da pesquisa com os produtores de óleo no mercado municipal, dois dos participantes afirmaram jogam o óleo na pia, onde o mesmo dá acesso ao rio da cidade, sendo que um entrevistado respondeu que é jogado diretamente no solo, enquanto que os demais (três entrevistados) correspondente na Figura 10 como outra resposta, relataram que o óleo é reaproveitado na alimentação de animais e/ou embalados e jogados no lixo.

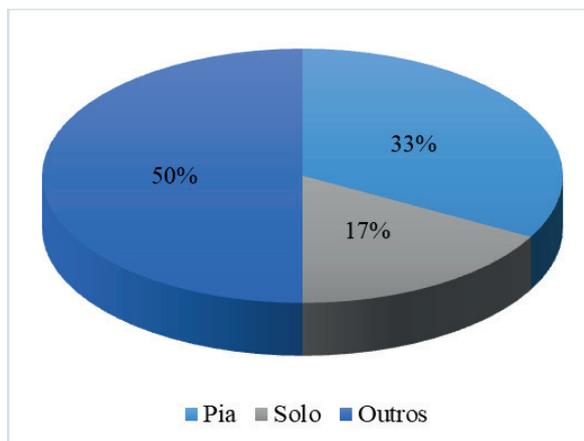


Figura 10. Onde joga o resto de óleo residual.

Fonte: Dos próprios autores (2019).

Quanto ao que se refere à pergunta sobre os danos causados pelo descarte inadequado do óleo residual, observa-se que 67% têm o conhecimento dos danos ocasionados pelo óleo de cozinha, e 33% responderam que não conhece os danos ocasionados ao meio ambiente como apresenta na Figura 11.

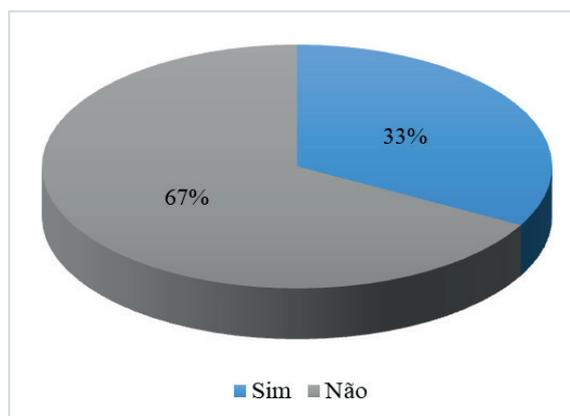


Figura 11. Danos causados pelo descarte inadequado do óleo residual.

Fonte: Dos próprios autores (2019).

A Figura 12 indica em média a quantidade de frangos vendidos por dia, sendo que um entrevistado vende em média de dez a quinze frangos diariamente, dois dos questionados consegue vender uma faixa de 15 a 20 frangos, e os três restantes optou pela resposta entre 20 a 30 frangos vendidos diariamente.

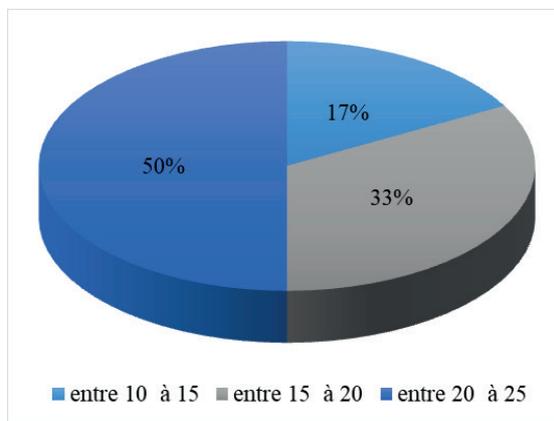


Figura 12. Quantidade média de frango que são vendidos por dia.

Fonte: Dos próprios autores (2019).

A Figura 13 apresenta a quantidade de óleo gerada durante o processamento do frango assado referente ao dia, que o mesmo depende da quantidade vendida de frangos. A maioria dos entrevistados (3 produtores) em média utiliza entre 2 a 3 litros de óleo por dia. Entre 1 a 2 litros (2 entrevistados), e variando entre 3 a 4 litros diários apenas (1 entrevistado), pois o mesmo fazia uso de duas máquinas de assar frango no seu empreendimento.

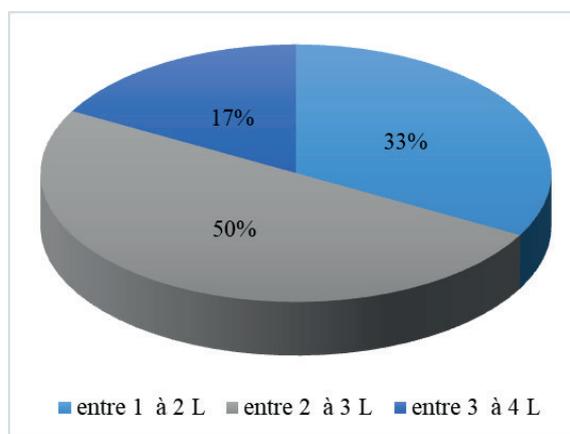


Figura 13. Quantidade de óleo residual de máquinas de frango produzida por dia.

Fonte: Dos próprios autores (2019).

Na Figura 14 é destacado: já havia escutado falar em coleta seletiva do óleo. Dos seis entrevistados cinco já tinham ouvido falar, nas mídias de comunicação e até sobre o reaproveitamento do mesmo, porém não na cidade de Breves. Enquanto que apenas um nunca tinha ouvido falar sobre a coleta seletiva do óleo.

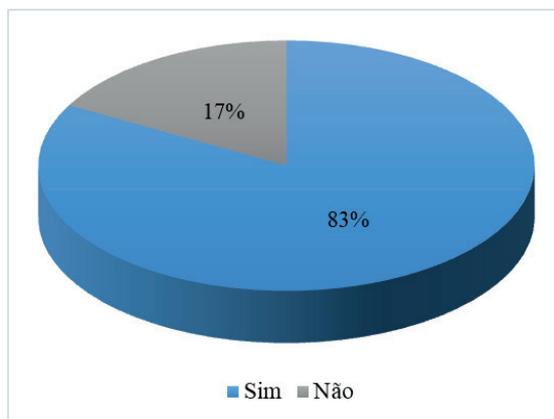


Figura 14. Coleta seletiva do óleo residual.

Fonte: Dos próprios autores (2019).

No gráfico acima representado pela pergunta se o entrevistado ajudaria na coleta de óleo residual de máquinas de frango, em sua totalidade responderam que sim e se disponibilizaram a coletar em garrafas de 5 litros e doar o óleo usado para ajudar o projeto na coleta seletiva de óleo para fabricação de sabão (Figura 15).



Figura 15. Ajudaria na coleta do óleo residual de frango

Fonte: Dos próprios autores (2019).

3.1 Caracterização do óleo residual de máquinas de frango

Pode ser observado através da Tabela 4, que os ácidos graxos encontrados no óleo residual de máquinas de frango foram o ácido mirístico (0,9%), ácido palmítico (23,9%), ácido palmitoléico (6,8%), ácido esteárico (6,3%), ácido oléico (45,3%), ácido linoléico (15,3%) e α -linolênico (0,6%). O índice de acidez (IA) do óleo de máquinas de frango foi igual a $1,80 \pm 0,10$ mg de NaOH/g de óleo, com pode ser observado na Tabela 5.

O índice de saponificação (IS) do óleo de máquinas de frango foi igual a $200,75 \pm 1,75$ mg de NaOH/g de óleo (Tabela 5). A umidade do óleo de máquinas de frango é igual a $1,20 \pm 0,2\%$, cujo valor está de acordo com a Norma nº 49, de 22 dezembro

de 2006, que estabelece o teor de umidade deve está menor ou igual a 0,10% p/p.

Na Tabela 5 são apresentados os valores encontrados para a viscosidade cinemática a 40 °C e massa específica a 20 °C foram respectivamente de $27,50 \pm 0,85 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ e $918 \pm 6 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$.

Ácidos graxos	Porcentagem (%)
Mirístico (C14:0)	0,9
Palmítico (C16:0)	23,9
Palmitoléico (C16:1)	6,8
Estearico (C18:0)	6,3
Oléico (C18:1)	45,3
Linoléico (C18:2)	15,3
α-linolênico(C18:3)	0,6
Σ	100

Tabela 4: Composição de ácidos graxos no óleo residual de frango.

Fonte: Dos próprios autores (2019).

Parâmetros	Resultado obtido
Índice de acidez (IA)	$1,80 \pm 0,10 \text{ mg de NaOH/g de óleo}$
Índice de saponificação (IS)	$200,75 \pm 1,75 \text{ mg de NaOH/g de óleo}$
Massa específica (ME)	$918 \pm 6 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$
Umidade (U)	$1,20 \pm 0,2\%$
Viscosidade cinemática (VC)	$27,50 \pm 0,85 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$

Tabela 5: Parâmetros físico-químico no óleo residual de frango.

Fonte: Dos próprios autores (2019).

3.2 Produção do sabão ecológico marajoara

A produção do sabão ocorre por meio da reação entre os ácidos graxos presentes no óleo residual de máquinas de frango e a base forte (NaOH), conforme visualizado na reação (Figura 16) conhecida como saponificação.

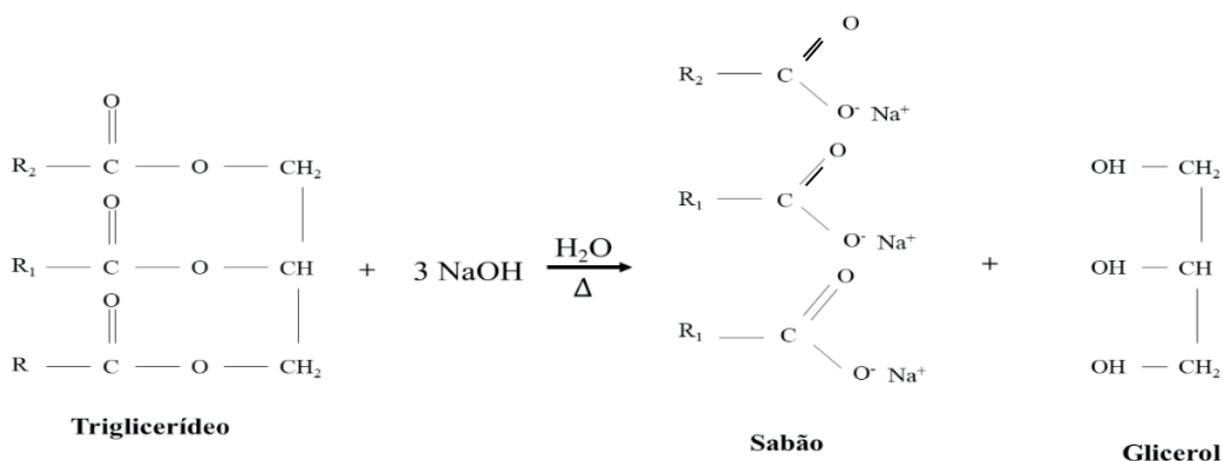


Figura 16: Reação de saponificação.

Fonte: Dos próprios autores (2019).

O processo de fabricação do sabão ecológico em barra foi desenvolvido manualmente, porém foram feitos vários testes até que se chegasse a um resultado satisfatório. A Figura 17 apresenta o sabão ecológico marajoara obtido segundo o item 3.6. na seção de materiais e métodos.



Figura 17. Produção do sabão ecológico marajoara.

Fonte: Dos próprios autores (2019).

Para produção do sabão, são necessários alguns reagentes químicos, como:

- O ácido acético também conhecido como ácido etanoico é um ácido carboxílico, saturado e de cadeia aberta em sua forma impura é popularmente chamado de vinagre, sendo solúvel tanto em meio polar quanto apolar, além do que oferecem vantagens na integridade da reação de saponificação, como rapidez na conversão, isso se deve a solubilização da matéria graxa;
- O álcool etílico possui caráter ácido mais fraco que a água não reagindo com as bases, possuindo em sua molécula uma parte polar (hidroxila) que é chamada hidrofílica e outra apolar (hidrocarboneto) chamada de hidrofóbica. A cadeia carbônica pequena apresentam características polares, enquanto que os álcoois de cadeia grande possuem características apolares. A mistura do álcool etílico com a gordura ocorre à neutralização com o hidróxido de sódio, produzindo um sabão transparente;
- A essência ou amaciante, que é usada para dar o aroma ao sabão, pois a gordura do frango assado possui um mau cheiro;
- O corante que é usado na confecção do sabão ecológico é a anilina, pois ela é solúvel em água, álcool e óleo. Os corantes são usados como recurso para fazer uma diferenciação da cor com sua essência;
- O reagente químico

principal é o Hidróxido de sódio (NaOH) conhecido como soda cáustica que é uma base forte, ou seja, tem tendência a receber prótons. A soda cáustica dissolve-se quase completamente em água e álcool etílico, liberando uma grande quantidade de íons OH^- que se dissociam facilmente em solução, além de reagir com óleos e gorduras atuando como agente de limpeza.

3.2.1 Atuação do sabão na limpeza

Os sabões são utilizados para remover certas impurezas que a água por si só não consegue remover, como por exemplo, os óleos e gorduras. Isso ocorre por que as moléculas de água são polares e as moléculas de óleos ou gorduras são apolares, portanto as moléculas não interagem entre si. Essa interação ocorre a partir da formação de micelas, que são partículas de óleo envolvidas por moléculas de sabão, onde a parte apolar do sabão interage com o óleo e parte polar interage com as moléculas de água por meio de micelas. Na Figura 18 representa o exemplo de uma estrutura de uma molécula de sabão, onde a parte azul representa a parte apolar (hidrofóbica), capaz de interagir com os óleos e gorduras e em vermelho apresenta a parte polar (hidrofílica), capaz de interagir com a água de acordo com Silva *et al.* (2016).



Figura 18. Estrutura de uma molécula de sabão.

Fonte: Silva *et al.*, 2016.

Após a produção do sabão foi realizado o teste para ver se o sabão realmente limpa e chegamos à conclusão que obtemos um sabão de consistência firme, espumante e eficiente na limpeza de louças gordurosas. O sabão ecológico foi testado e aprovado (Figura 19).



Figura 19. Teste do sabão atuando na limpeza.

Fonte: Dos próprios autores (2019).

4 | CONCLUSÕES

O trabalho teve como proposta a produção de sabão ecológico utilizando óleo residual visando diminuir a problemática criada pelo descarte inadequado do óleo residual. Diariamente geramos diversos tipos de resíduos, e o óleo é sem dúvida um dos que possuem uma difícil destinação final, devido a sua insolubilidade em água, seu forte poder de contaminação do solo e dos mananciais, causando grandes danos ambientais. A produção do sabão foi feita por meio da reação de saponificação, onde os ácidos graxos presentes no óleo residual reagem com a soda caustica. De acordo com os dados obtidos, observou-se que é possível produzir sabão artesanal de boa qualidade a partir do óleo residual, uma vez que sua reciclagem é um processo viável tanto econômico quanto ambiental. Obtemos bons resultados através do questionário que foi destinado aos feirantes vendedores de frango assado em máquinas. Observando os resultados podemos dizer que este trabalho demonstrou que é possível reutilizar resíduos oleosos usando como alternativa a coleta seletiva deste óleo e sua reciclagem, transformando o dispensável em produtos úteis. A coleta do óleo pode contribuir para a produção de sabão, que é uma alternativa de reutilização do resíduo líquido, gerando um produto de baixo custo que pode ser usado diariamente e conseqüentemente diminuindo os impactos ambientais ocasionados pelo descarte inadequado do mesmo.

AGRADECIMENTOS

A Universidade Federal do Pará, Pró-Reitora de Extensão Diretoria de Programas e Projetos de Extensão Programa Institucional de Bolsa de Extensão - PIBEX Edital Proex Nº 01/2018 pela bolsa concedida para a aluna de Graduação do Curso de Licenciatura em Ciências Naturais da UFPA-CUMB, aos voluntários envolvidos no Projeto de Extensão. Aos comerciantes do Mercado Municipal de Breves (PA), a Faculdade de Ciências Naturais (FACIN) e ao Laboratório de Ciências Naturais (LACIN, UFPA-CUMB) pelo espaço físico laboratorial para realização da pesquisa de cunho acadêmico e social. Dessa forma, os autores declaram não ter conflito de interesse com a produção científica publicada.

REFERÊNCIAS

ALCANTARA-AMORES, J.; FIDALGO-FRANCO, E.; M. J.; NAVARRO, A. Catalytic production of biodiesel from soy-bean oil, used frying oil and tallow. **Biomass & Bioenergy**, 18: 515-527, 2000.

ASTM D 1744. Standard test method for determination of water in liquid petroleum products by Karl Fischer Reagent.

ASTM D 4052-96. Standard test method for density and relative density of liquids by digital density meter.

ASTM D 445. Standard Test Method for Kinematic Viscosity of Transparent and Opaque Liquids.

ASTM D 664-06. Standard test method for acid number of petroleum products by potentiometric titration.

Breves (PA), 2019, Prefeitura Municipal de Breves. História de Breves. Breves. Disponível em: <http://breves.pa.gov.br/historia-de-breves/pa>. Acesso em 20 de nov. 2019.

CATUZO, G.T. Química orgânica e a produção de sabão a partir do óleo de cozinha. O professor PDE e os desafios da escola pública Paranaense, Universidade do Oeste do Paraná - UNIOESTE- Toledo 2012. Cafelândia, PR 2012.

COELHO, A. S. Coleta de óleo residual de frituras no condomínio residencial metrópoles Goiânia para aproveitamento de óleo industrial. **Projeto técnico**. Goiânia-GO. PUC GOIAS, p.16-27, 2010.

CORREIA, L.M. Caracterização e aplicação de catalisadores heterogêneos obtidos a partir de fontes naturais à base de óxidos básicos para produção de biodiesel. **Dissertação de mestrado**. Fortaleza. Universidade Federal do Ceará, 141p, 2012.

GOUVÊA, C.M.C.P; *et al.* Oficina de confecção contribuição para a educação ambiental: hábitos de reciclagem do óleo comestível usado em alenas-mg de sabão. **Revista educação ambiental em ação**. 49, 2014.

LEÃO, D. REVIVENDO NOSSA HISTÓRIA. Um estudo sobre os bairros de BREVES-PA. 115- 20 p, 2009.

LIMA, A.M.M. *et al.* Ilha do Marajó: revisão histórica, Hidro climatologia, bacias hidrográficas e propostas de gestão. Relatório Técnico. **Revista Holos**, 5: 3-17 p, 2005.

LIMA, N.M.O. *et al.* Produção e caracterização de sabão ecológico - uma alternativa para o desenvolvimento sustentável do semiárido paraibano. **Revista saúde e ciência**, 3: 01-11p, 2014.

SCHIMANKO, I.; BAPTISTA, J. A. 2009. Reciclagem de óleo comestível na produção de sabão: uma proposta ecológica para o ensino médio. In: Encontro Centro-Oeste de Debates sobre Ensino de Química, 16, 2009, Brasília. Instituto de Química. Universidade de Brasília, 15-12 p.

SILVA, C.S. *et al.* Oficina de produção de sabão com óleo usado de cozinha: conscientização ambiental no interior de Goiás. **Revista Tecnia**. 1: 10-02, 2016.

VIEIRA, A.M.S. *et al.* Reaproveitamento do óleo de cozinha para a fabricação de sabão: uma ação sustentável voltada para educação ambiental. **Revista educação ambiental em ação**, 2017.

WILDNER, L.B.A.; HILLIG, C. Reciclagem de óleo comestível e fabricação de sabão como instrumentos de educação ambiental. **Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental**, 5: 2-12 p, 2012.

WILDNER, L. B. A. 2011. Reciclagem de óleo comestível e fabricação de sabão como instrumentos de educação ambiental. **Monografia de especialização**. Santa Maria, RS. Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), 66p.

ANÁLISE COMPLEXOMÉTRICA DE ALUMÍNIO EM ARROZ COZIDO EM PANEAS DE ALUMÍNIO E/OU INOX, EM RESTAURANTES DE SÃO LUÍS – MA

Data de aceite: 04/05/2020

Data de submissão: 18/03/2020

Elis Cristina de Sousa Ferreira

Universidade Estadual do Maranhão,
Departamento de Química
São Luís – Maranhão

CV: <http://lattes.cnpq.br/0290325400136663>

Ricardo Santos Silva

Universidade Estadual do Maranhão,
Departamento de Química
São Luís – Maranhão

CV: <http://lattes.cnpq.br/9359922242089215>

Anna Karolyne Lages Leal

Universidade Estadual do Maranhão,
Departamento de Química
São Luís – Maranhão

CV: <http://lattes.cnpq.br/9105933295188245>

Raissa Soares Penha Ferreira

Universidade Estadual do Maranhão,
Departamento de Química
São Luís – Maranhão

CV: <http://lattes.cnpq.br/9694130900283763>

Maria do Socorro Nahuz Lourenço

Universidade Estadual do Maranhão,
Departamento de Química
São Luís – Maranhão

CV: <http://lattes.cnpq.br/6376109815621690>

RESUMO: O alumínio pode ingressar no ser humano por via digestiva por meio de alimentos, aditivos, antiácidos e outros medicamentos à base de hidróxido de alumínio e ainda por ingestão de água potável. Neste trabalho determinou-se a qualidade do arroz servido para os consumidores que frequentam os restaurantes self-service do bairro Cidade Operária em São Luís – MA, por meio da determinação do teor de alumínio em arroz cozido em panelas de alumínio e/ou aço inox. Primeiramente realizou-se uma investigação qualitativa sobre os utensílios de cozinha utilizados pelos restaurantes. A seguir foram realizadas as análises quantitativas, por complexometria, para determinação do teor de alumínio nas amostras de arroz cru e cozido. Os resultados médios obtidos para as amostras de arroz cru e arroz cozido foram comparados a fim de verificar-se a possível transferência desse metal durante a cocção do arroz em panelas de alumínio e/ou aço inox. Os resultados encontrados demonstraram que os teores de alumínio em todas as amostras representativas de arroz cozido foram superiores aos teores encontrados em todas as amostras representativas de arroz cru, verificando-se assim que ocorreu dissolução de alumínio durante o cozimento de arroz em panelas de

alumínio. Nas condições experimentais adotadas, conclui-se que ocorre transferência de alumínio para o arroz quando cozido em panelas de alumínio sendo que os valores de dissolução do metal não são significativos. Convém ressaltar que esse tipo de alimento é de rápida cocção colocando o alimento pouco tempo em contato com o alumínio.

PALAVRAS-CHAVE: Alimentos, Ingestão, Metais Pesados, Complexometria, Toxicidade.

COMPLEXOMETRIC ANALYSIS OF ALUMINUM IN COOKED RICE IN ALUMINIUM AND/OR INOX PANS, IN RESTAURANTS OF SÃO LUÍS – MA

ABSTRACT: Aluminium can enter human beings digestively through food, additives, antacids and other medicines based on aluminium hydroxide and through drinking water intake. In this work it was determined the quality of the rice served for consumers attending the self-service restaurants of the Cidade Operária neighborhood in São Luís – MA, by determining the aluminum content in cooked rice in aluminum and/or stainless steel pans. Initially, qualitative research was carried out into the kitchen utensils used by restaurants. Next, quantitative analyzes were performed, by complexometry, to determine the aluminum content in the raw and cooked rice samples. The average results obtained for the raw rice and cooked rice samples were compared in order to verify the possible transfer of this metal during the cooking of rice in aluminum and/or stainless steel pots. The results found showed that the levels of aluminum in all representative samples of cooked rice were higher than the levels found in all representative samples of raw rice, thus verifying that aluminum dissolution occurred while cooking rice in aluminum pots. In the experimental conditions adopted, it is concluded that aluminum transfer to rice occurs when cooked in aluminum pots and the metal dissolution values are not significant. It is worth noting that this type of food is fast cooking by putting the food in contact with the aluminum.

KEYWORDS: Foods, Intake, Heavy metals, Complexometry, Toxicity.

1 | INTRODUÇÃO

A dieta é considerada a principal fonte de ingestão de alumínio para o homem sendo que o alumínio pode ser incorporado aos alimentos por meio da água, do meio ambiente ou como aditivo para uso alimentício (CAC, 2016).

Segundo Macarowscha (2011) esse elemento apresenta grande interesse, uma vez que está relacionado a doenças degenerativas como Alzheimer, Parkinson e esclerose. O alumínio tem efeitos tóxicos acumulativos e não há relatos de necessidade biológica estabelecida em humanos.

A toxicidade em relação ao alumínio é relativa a exposição excessiva, porém os

aspectos toxicológicos de alumínio consumido oralmente são poucos conhecidos. O elemento é pouco absorvido nos intestinos e as pequenas quantidades absorvidas das dietas normais são excretadas pelos rins saudáveis, de modo que nenhum acúmulo ocorra (MACAROVSCHA, 2011).

O alumínio é um material aprovado para uso em contato com alimentos de acordo com a legislação brasileira (RDC n.20/2007). Em relação a seu uso na fabricação de utensílios de cozinha, um estudo realizado no Brasil com utensílios de alumínio avaliou a migração de alumínio na preparação de diversos alimentos, concluindo que a quantidade de alumínio transferida para os alimentos é muito baixa em relação ao valor de Ingestão Semanal Tolerável Provisória de 1mg/kg de peso corpóreo estabelecido pelo JECFA (Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives), órgão da FAO/OMS para avaliação de risco de aditivos em alimentos (ANVISA, 2017).

Entretanto inúmeros trabalhos científicos apontam para a possibilidade dos alimentos absorverem alumínio quando preparados em panelas de alumínio e aço inox, afetando a saúde humana, como a pesquisa realizada por Bocalon (2005). O trabalho encontrou quantidades excessivas do metal em amostras cozidas de arroz e feijão. A pesquisa também constatou que essa transferência depende do tipo de utensílio, da água corrente e de alguns alimentos, cresce com o uso do sal em maior quantidade e com o pH mais básico. No cozimento do arroz por 10 minutos, na panela de alumínio, a concentração do metal quase dobrou e na de aço inox, o aumento passou de 130%, comparando-se ao arroz não lavado. No feijão, cozido na panela de alumínio, a concentração do metal subiu aproximadamente 35% em relação ao grão não lavado.

A pesquisa feita por Bassioni (2012) também determinou uma grande quantidade de alumínio em alimentos, porém por meio da lixiviação do alumínio no cozimento de alimentos através de folhas de alumínio. A autora também afirma que a folha de alumínio usada na culinária fornece um canal fácil para o metal entrar no corpo humano e que a folha de alumínio não é adequada para cozinhar especialmente os alimentos ácidos. Também é possível que o consumo excessivo de alimentos cozidos com papel alumínio possa trazer sérios riscos à saúde.

Nesse contexto, pretende-se com o presente estudo, determinar a qualidade do arroz consumido pela população maranhense que frequenta os restaurantes self-service do bairro Cidade Operária em São Luís – MA, por meio da determinação complexométrica do teor de alumínio em arroz cozido em panelas de alumínio e/ou aço inox, servidos nesses estabelecimentos.

2 | METODOLOGIA

2.1 Teste preliminar do método complexométrico para determinação do teor de alumínio em amostras de arroz cru e cozido.

O teste preliminar foi realizado com apenas uma amostra de arroz cru. Após o cozimento do arroz em panela de alumínio realizou-se a análise quantitativa do teor de alumínio por complexometria, tanto na amostra de arroz cru quanto na amostra cozida, seguindo-se a metodologia proposta por VOGEL (1981) e BATISTA, *et al.* (2010).

2.2 Determinação por complexometria do teor de alumínio nas amostras de arroz nos restaurantes.

Após o levantamento de restaurantes self-service que utilizam panelas de alumínio e ou aço inox na cocção de arroz, foram adquiridas, nestes estabelecimentos, sete amostras representativas de arroz cru e sete amostras representativas de arroz cozido, em porções de 50g para arroz cru e 100g para arroz cozido, todas devidamente acondicionadas, na forma individual, em sacos plásticos (arroz cru) e em marmitas de isopor novas (arroz cozido), previamente identificadas. As Figuras 1 e 2 ilustram as amostras de arroz cru e cozidos coletadas.

A seguir, as amostras foram levadas para o laboratório de Química Analítica do Curso de Química da UEMA, para extração do alumínio e posterior determinação do seu teor.



Figura 1. Amostras representativas de arroz cru coletadas nos restaurantes da Cidade Operária em São Luís – MA.

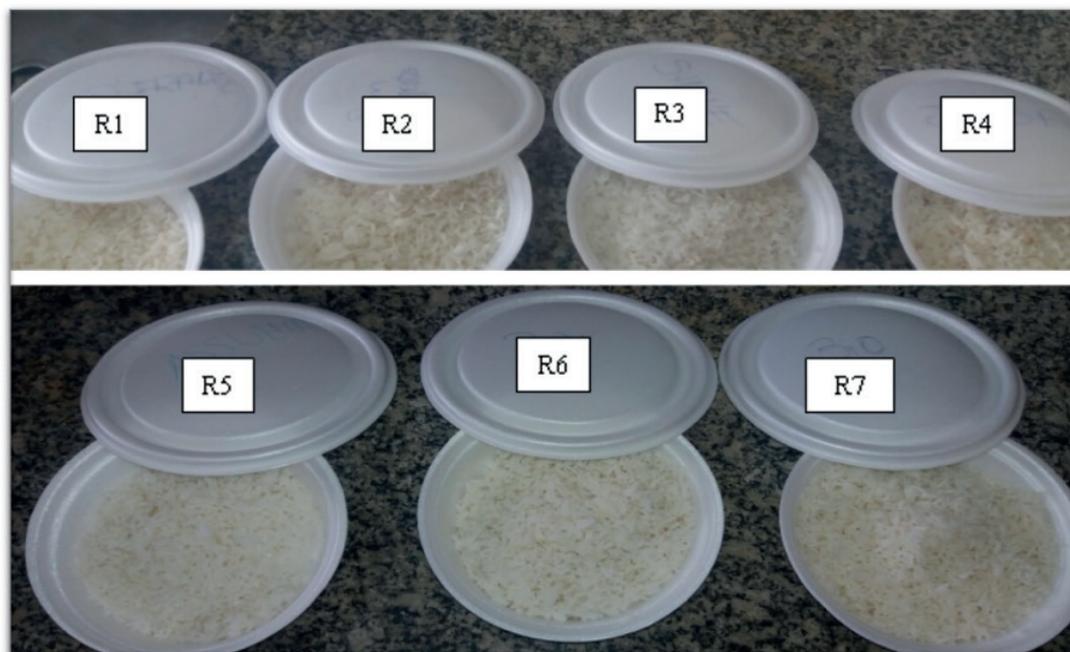


Figura 2. Amostras representativas de arroz cozido coletadas nos restaurantes da Cidade Operária em São Luís – MA.

2.3 Padronização da solução de EDTA

A solução de EDTA $0,1 \text{ mol. L}^{-1}$ foi padronizada na presença do indicador Negro de Eriocromo T, utilizando solução padrão de sulfato de zinco $0,01 \text{ mol. L}^{-1}$ (BACCAN *et al.*, 2005). Foi obtido um fator igual a 0,998.

2.4 Extração do alumínio

A extração de alumínio foi realizada pelo método via úmida, pesando-se $10,0000 \text{ g}$ de cada amostra de arroz cru e cozido que foram solubilizados com 25 mL de $\text{HCl } 1,0 \text{ mol. L}^{-1}$, e deixados em repouso (overnight), em seguida foram aquecidos a uma temperatura de $36,5 \text{ }^\circ\text{C}$ por uma hora, resfriados a temperatura ambiente e filtrados. A parte líquida do sistema heterogêneo bifásico foi transferida para um balão volumétrico de 25 mL , e analisada quanto ao teor de alumínio por titulação Indireta (VOGEL, 1981).

A quantidade de alumínio nas amostras foi determinada por meio de titulação complexométrica, utilizando o EDTA (ácido etilenodiaminotetra-acético) como agente complexante dos íons alumínio.

Foi aplicado o teste de Tukey para comparar se houve diferenças entre as médias dos valores obtidos após as repetições analíticas, em cada amostra representativa com o auxílio do software estatístico, o PAST. Os resultados obtidos foram comparados com valores de referência citados na Literatura.

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Investigação qualitativa sobre os utensílios de cozinha utilizados pelos restaurantes da Cidade Operária, no cozimento do arroz

Para obtenção dos dados referentes aos utensílios de cozinha utilizados na cocção de arroz foram visitados 10 (dez) restaurantes self-service localizados na Cidade Operária São Luís – MA, onde se observou que em todos os restaurantes os tipos de utensílios manuseados são de alumínio.

Após o término da investigação, foram escolhidos, aleatoriamente, 07 (sete) estabelecimentos para a aquisição das 07 (sete) amostras representativas de arroz cru e 07 (sete) amostras representativas de arroz cozido dos quais em todas as amostras o arroz tem classificação do tipo 1.

3.2 Teste preliminar do método complexométrico para determinação do teor de alumínio em amostras de arroz cru e cozido

Foi realizado o teste preliminar utilizando amostras de arroz cru e cozido. O cozimento do arroz foi realizado em panela de alumínio. A amostra de arroz cru foi acondicionada em saco plástico e a amostra de arroz cozido, em marmitta de isopor.

Os teores de alumínio obtidos na análise preliminar das amostras foram de 1,881 mg/10g para o arroz cru e 2,061 mg/10g para o arroz cozido.

Os resultados obtidos mostraram que a metodologia proposta para a realização deste trabalho Vogel (1981) e Batista *et al.* (2010) detectou níveis de alumínio semelhantes aos citados na literatura em trabalhos desenvolvidos utilizando métodos instrumentais. Portanto seguiu-se com o desenvolvimento das etapas citadas na pesquisa.

3.3 Determinação do teor de alumínio

A quantidade de alumínio nas amostras foi determinada por meio de titulação complexométrica, utilizando o EDTA como agente complexante dos íons alumínio.

Os valores obtidos nas três repetições analíticas para obtenção dos teores de alumínio nas amostras de arroz cru e cozido, expressos em mg/10g de arroz, bem como o teor médio obtido na análise de cada amostra e o desvio-padrão estão apresentados na Tabela 1.

Restaurantes	Teor de Alumínio em mg/10g de Arroz			Média	s	CV%
	Massa 1	Massa 2	Massa 3			
R1	1,593	1,62	1,593	1,602	0,016	0,973
R2	2,16	2,133	2,16	1,368	0,016	1,139
R3	1,377	1,35	1,377	2,151	0,016	0,725
R4	2,295	2,268	2,295	2,286	0,016	0,682
R5	2,133	2,16	2,133	1,422	0,032	2,193
R6	1,404	1,458	1,404	1,881	0,016	0,828
R7	1,89	1,89	1,863	2,142	0,016	0,727

Tabela 1. Amostras de Arroz cru, teores de alumínio e teores médios de alumínio, desvio padrão (s) e coeficiente de variação (CV).

Observa-se que os teores médios de alumínio obtidos variaram entre 1,368 mg a 2,286 mg/10g de amostra de arroz.

Todos os valores obtidos para o desvio padrão (s) são relativamente pequenos confirmando a boa precisão das análises desenvolvidas em triplicata.

A análise estatística dos dados evidenciou que todas as amostras se apresentaram semelhantes entre si, visto que o coeficiente de variação (CV) calculado entre elas foi pequeno, com valor máximo de 2,193%.

Em relação às amostras de arroz cozido, os valores obtidos nas três repetições analíticas para obtenção dos teores de alumínio, expressos em mg/10g de arroz, bem como o teor médio obtido na análise de cada da amostra, estão apresentados na Tabela 2.

Restaurantes	Teor de Alumínio em mg/10g de Arroz			Média	s	CV%
	Massa 1	Massa 2	Massa 3			
R1	1,89	1,863	1,89	1,881	0,016	0,828
R2	2,214	2,187	2,214	2,205	0,016	0,707
R3	1,485	1,512	1,485	1,494	0,016	1,044
R4	2,376	2,43	2,349	2,385	0,042	1,729
R5	2,565	2,538	2,565	2,556	0,016	0,609
R6	2,16	2,16	2,133	2,151	0,016	0,725
R7	2,214	2,295	2,214	2,241	0,047	2,086

Tabela 2. Amostras de arroz cozido, teores de alumínio, teores médios de alumínio, desvio padrão (s) e coeficiente de variação (CV).

Observa-se que os teores médios de alumínio obtidos variaram entre 1,494mg a 2,556 mg/10g de amostra de arroz.

Todos os valores obtidos para o desvio padrão (s) são relativamente pequenos confirmando a boa precisão das análises desenvolvidas em triplicata.

A análise estatística dos dados evidenciou que todas as amostras se apresentaram semelhantes entre si, visto que o coeficiente de variação (CV)

calculado entre elas foi pequeno, com valor máximo de 2,086%.

A comparação entre os teores médios de alumínio encontrado das amostras de arroz cru e cozido são apresentados na Tabela 3.

Restaurantes	Teor Médio (mg/10g arroz cru)	Teor Médio (mg/10g arroz cozido)	Aumento - Teor de Alumínio (mg/10g arroz cru)
R1	1,602	1,881	0,279
R2	1,368	1,494	0,126
R3	2,151	2,205	0,054
R4	2,286	2,385	0,099
R5	1,422	2,151	0,729
R6	1,881	2,241	0,360
R7	2,142	2,556	0,414

Tabela 3: Comparação dos teores de Alumínio nas amostras de arroz cru e cozido.

Em todas as amostras houve um aumento no teor de alumínio após a cocção do arroz em panelas de alumínio. O aumento observado variou entre 0,054mg a 0,729mg/10g de amostra de arroz. Estes resultados estão de acordo com os citados na literatura em diversos trabalhos onde os autores realizaram a análise química instrumental.

De acordo com a Associação Brasileira do Alumínio – ABAL (2020) as concentrações de alumínio nos alimentos são tipicamente baixas, usualmente inferior a 5 mg/Kg e torna-se suscetível a variações. Sua concentração mais elevada é encontrada em conservas de picles e queijos, além de fermentos. Portanto, dependendo dos hábitos alimentares individuais, a sua ingestão diária varia de 3 a 36 mg/dia. Assim sendo, o conteúdo de alumínio nos alimentos, apesar de pequeno pode ser mais elevada do que a média estimada. A quantidade do alumínio adicionado ao alimento durante a cocção em utensílios deste material chega a ser de 0,7 mg/10g de alimentos.

No trabalho de Garcia (2014) o teor de alumínio encontrado nas amostras de arroz cozido em panelas de alumínio, foi superior às amostras de arroz cozido em panelas livres de alumínio, em 0,01% em massa. O teor de alumínio foi determinado por Fluorescência de Raios X e Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X.

Na pesquisa de Dantas (2007), foi constatado que o teor de alumínio em amostras de arroz cozido (0,620 mg/10g de arroz) foi superior às amostras de arroz cru (0,354 mg/10g de arroz), tendo sido quantificado por espectrometria de emissão atômica induzida por plasma.

3.4 Análise estatística dos resultados

A análise estatística foi realizada por meio da análise de variância (ANOVA) para amostras de arroz cru e arroz cozido. Os valores de F obtidos para arroz cru ($F = 0,00074$) e para arroz cozido ($F = 0,00539$) são menores que os valores de F crítico (F crítico = 3,55456) o que indica que não houve diferença significativa entre os teores de alumínio encontrados em amostras de arroz cru e arroz cozido.

As médias relativas aos teores de alumínio nos dois tipos de arroz estudados (cru e cozido) foram comparadas pelo Teste de Tukey. Os resultados obtidos a um nível de confiança de 95% indicam valores de $p > 0,05$ confirmando que não houve diferença significativa entre os teores de alumínio encontrados nas amostras de arroz cru e arroz cozido.

4 | CONCLUSÃO

A investigação qualitativa sobre os utensílios de cozinha utilizados pelos restaurantes da Cidade Operária no cozimento do arroz revelou que todos os restaurantes utilizam utensílios de alumínio, indicando que o uso do alumínio em processos culinários é bastante estimulado na sociedade atual.

A determinação de alumínio pelo método proposto apresentou boa precisão, além de ser simples, rápido e de baixo custo. Os resultados obtidos são semelhantes aos valores citados em trabalhos em que as análises foram desenvolvidas por métodos instrumentais.

O estudo permitiu verificar que ocorre dissolução de alumínio durante o cozimento de arroz em panelas de alumínio, observando-se um aumento de alumínio no alimento variando entre 0,054 mg/10 g de arroz a 0,729 mg/10 g arroz.

A aplicação do teste estatístico utilizado (ANOVA) revelou que apesar de ocorrer a transferência de alumínio no processo de cocção do alimento, os valores não são significativamente diferentes, a um nível de confiança de 95%.

Nas condições experimentais adotadas, conclui-se que ocorre transferência de alumínio para o arroz quando cozido em panelas de alumínio sendo que os valores de dissolução do metal não são significativos.

Convém ressaltar que esse tipo de alimento é de rápida cocção colocando o alimento pouco tempo em contato com o alumínio.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente à Deus que me possibilitou o dom da vida e me abençoou com a oportunidade de ingressar numa Universidade. À minha orientadora,

professora Socorro Nahuz, que com sua paciência e delicadeza me orientou e me ensinou muito. Agradeço por ser uma pessoa maravilhosa que muito contribuiu para minha vida acadêmica. Ao meu colega de graduação Ricardo Silva, que com sua ajuda me possibilitou elaborar este artigo. A UEMA, onde pude desenvolver a pesquisa e escrever o trabalho.

REFERÊNCIAS

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE ALUMÍNIO – ABAL. **Sustentabilidade: Alumínio e Saúde: Absorção e Eliminação**, 2020. Disponível em: < <http://abal.org.br/sustentabilidade/aluminio-e-saude/absorcao-e-eliminacao/>>. Acesso em: 13 fev. 2020.

BACCAN, N; ANDRADE, J. C; GODINHO, O. E. S; BARONE, J. S. **Química Analítica Quantitativa Elementar**. 3 ed., Editora Edgard Blücher, São Paulo, 2005.

BATISTA, E. A. et al. **Teor de alumínio em anti-transpirantes disponíveis no comércio de Muriaé MG**. In: congresso brasileiro de química, 50. 2010, Cuiabá. Anais. Cuiabá: OBQ, 2010. Disponível em: < <http://www.abq.org.br/cbq/2010/trabalhos/4/4-339-902.htm>>. Acesso em: 16 mar. 2016.

BASSIONI, G; MOHAMMED, F. S; AL ZUBAIDY, E; KOBRSI, I. **Risk assessment of using aluminum foil in food preparation**. International Journal of Electrochemical Science, v. 7, n. 5, p. 4498-4509, 2012.

BOCALON, E. C. **A transferência de metais para os alimentos e sua possível relação com a saúde do consumidor**. 2005. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.

BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Gerência de Avaliação de Risco e Eficácia de Alimentos**. Perguntas e Respostas. 2ed. Brasília, 2017.

BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Resolução RDC nº 20, de 22 de março de 2007**. Aprova o regulamento técnico sobre disposições para embalagens, revestimentos, utensílios, tampas e equipamentos metálicos em contato com alimentos. Diário Oficial da República Federativa do Brasil, Brasília, DF, 26 mar. 2007. Disponível em: <<http://e-legis.anvisa.gov.br/leisref/public/showAct.php?id=26268&word>>. (acessado em 05/Fev/2020).

CODEX ALIMENTARIUS COMMISSION – CAC. **Working document for information and use in discussion related to contaminants and toxins in the gsctff**. 10 th Session Rotterdam, The Netherlands, 4-8 April 2016.

DANTAS, S. T; SARON E. S; DANTAS, F. B. H; YAMASHITA, D. M; KIYATAKA, P. H. M. **Determinação da dissolução de alumínio durante cozimento de alimentos em panelas de alumínio**. Food Science and Technology, v. 27, n. 2, p. 291-297, 2007.

GARCIA, R. M. **Determinação de alumínio em arroz cozido em panela de alumínio e sua possível relação para a saúde**. Monografia (Graduação em Farmácia) - Faculdade de Pindamonhangaba, Pindamonhangaba – SP, 2015.

JOINT FAO/WHO food standard programme codex committee on contaminants in foods, **committee on contaminants in foods**, Fifth Session, The Hague, The Netherlands, 2011, 21 – 25.

MACAROVSCHA, G. T. **Determinação de elementos metálicos em nutrição enteral**. 2011. 76 f. Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química, Campinas, SP.

VOGEL A. I; SVEHLA, G. **Química analítica qualitativa**. tradução por Antonio Gimeno 5. Ed. Rev. Por G. Svehla – São Paulo: Mestre Jou, 1981.

A PRIMEIRA MODELAGEM MOLECULAR POR HOMOLOGIA DA PROTEÍNA VP4 DO VÍRUS CHANGUINOLA

Data de aceite: 04/05/2020

Data de submissão: 17/04/2020

Bruno Rafael Costa Guimarães

Instituto Federal de Educação, ciência e tecnologia do Pará Campus Bragança Bragança-PA

Link para o Currículo Lattes: <http://lattes.cnpq.br/1362010971392046>

Raul Alexandre Maciel Campos

Instituto Federal de Educação, ciência e tecnologia do Pará Campus Bragança Bragança-PA

Link para o Currículo Lattes: <http://lattes.cnpq.br/8451497026855954>

Jânio di Paula Cavalleiro de Macêdo dos Santos

Instituto Federal de Educação, ciência e tecnologia do Pará Campus Bragança Bragança-PA

Link para o Currículo Lattes: <http://lattes.cnpq.br/9322078784517634>

Adriano Santos da Rocha

Instituto Federal de Educação, ciência e tecnologia do Pará Campus Castanhal Castanhal-PA

Link para o Currículo Lattes: <http://lattes.cnpq.br/5535745529748373>

Alan Sena Pinheiro

Universidade Federal do Pará

Belém-PA

Link para o Currículo Lattes: <http://lattes.cnpq.br/8843196346750075>

Jorddy Neves Cruz

Universidade da Amazônia Belém-PA

Link para o Currículo Lattes: <http://lattes.cnpq.br/2193062444490482>

Sandro Patroca da Silva

Instituto Evandro Chagas Ananindeua-PA

Link para o Currículo Lattes: <http://lattes.cnpq.br/0476330416864057>

Davi Henrique Trindade Amador

Instituto Federal de Educação, ciência e tecnologia do Pará Campus Tucuruí Tucuruí-PA

Link para o Currículo Lattes: <http://lattes.cnpq.br/8178097641642139>

Miguel Braga

Instituto Federal de Educação, ciência e tecnologia do Pará Campus Bragança Bragança-PA

Link para o Currículo Lattes:

Renato Araújo da Costa

Instituto Federal de Educação, ciência e tecnologia do Pará Campus Parauapebas Parauapebas-PA

Link para o Currículo Lattes: <http://lattes.cnpq.br/6578338979054891>

Elaine Cristina Medeiros da Rocha

Universidade Federal Rural da Amazônia Campus de Capanema

Capanema-PA

Link para o Currículo Lattes: <http://lattes.cnpq.br/3165652101046479>

João Augusto Pereira da Rocha

Instituto Federal de Educação, ciência e tecnologia do Pará Campus Bragança

Bragança-PA

Link para o Currículo Lattes: <http://lattes.cnpq.br/2843154716548835>

RESUMO: Os vírus são causadores de muitas doenças que assolaram a humanidade como a gripe espanhola, ebola, varíola e o sarampo. Dentre os diferentes grupos de vírus conhecidos estão as arboviroses, vírus transmitidos por artrópodes, sendo que no Brasil, já foram registrados 210 tipos diferentes de arbovírus e 34 são considerados patogênicos para o homem. Dentro desse grupo de vírus transmitidos por artrópodes, está o Vírus Changuinola (CGLV). Esse grupo, atualmente, consiste de 12 sorotipos registrados no Catálogo Internacional de arbovírus, sendo o Vírus Irituia considerado o sorotipo protótipo do CGLV no Brasil. Em 1966, o VCGL foi isolado do sangue de um paciente, apresentando uma síndrome febril, na região de Bocas Del Toro, Panamá, único caso de doença humana relatado por este até o presente momento. Neste estudo nos relatamos a estrutura tridimensional da proteína VP4 do vírus Changuionola obtida por modelagem por homologia. Para construção do modelo de proteína foi utilizado o servidor SWISS MODEL. O modelo obtido foi validado através do servidor MolProbity onde a identidade com o molde (PDB ID: 2JH8) foi de 57,1% e o gráfico de Ramachandran mostra 91,8% dos resíduos em regiões estereoquimicamente favoráveis. A literatura considera a predição aceitável quando a mesma apresenta valores acima de 25% e 80%, respectivamente. Dessa maneira os resultados foram satisfatórios ao predizer a conformação da VP4 do CGLV desse modo gerando novas possibilidades no entendimento do comportamento desse vírus.

PALAVRAS-CHAVE: Changuinola, Bluetongue, homologia, vírus, proteína.

THE FIRST MOLECULAR MODELING BY HOMOLOGY OF THE CHANGUINOLA VIRUS VP4 PROTEIN

ABSTRACT: Viruses are simple organisms, but they are the cause of many diseases that have plagued mankind: the Spanish flu, Ebola virus, smallpox and measles. Among the different known virus groups are arboviruses, viruses transmitted by arthropods, and in Brazil, 210 different types of arbovirus have been registered and 34 are considered pathogenic for humans. Within this group of viruses transmitted by arthropods, there are some less known as Changuinola Virus (VCGL). This group currently consists of 12

serotypes registered in the International Arbovirus Catalog, the Irituia Virus considered the prototype serotype of the VCGL in Brazil. In 1966, VCGL was isolated from the blood of a human patient, presenting a febrile syndrome in the region of Bocas Del Toro, Panama, the only case of human disease reported by him to date. In this study, the sequence was obtained through pyro sequencing on the GSFlex 454 platform (Irituia serotype) for structural prediction through the SWISS MODEL server of the VCGL VP4 protein using as template the Bluetongue virus crystallographic model (PDB code: 2JH8). The obtained model was validated through the MolProbity server where the identity with the template was 57.1% and the Ramachandran graph shows 91.8% of the residues in stereochemically favorable regions. The literature considers the prediction to be acceptable when it presents values above 25% and 80%, respectively. In this way the results were satisfactory in predicting the conformation of VP4 of the VCGL thus generating new possibilities in the understanding of the behavior of this virus.

KEYWORDS: Changuinola, bluetongue, homology, virus, protein.

1 | INTRODUÇÃO

1.1 Características do Arbovírus

Os vírus são organismos simples, parasitas intracelulares obrigatórios possuindo apenas DNA ou RNA, sendo causadores de muitas doenças que assolaram a humanidade como, por exemplo, a gripe espanhola (causada pela virulência incomum de uma estirpe do vírus Influenza A.), vírus ebola, Síndrome da Imunodeficiência adquirida, varíola e o sarampo. No estado do Pará, as doenças mais graves causadas por vírus são a dengue e a febre amarela, pertencentes a classe dos arbovírus, que são transmitidos pelo mosquito *aedes aegypti*. (FIGUEIREDO, 2007; UJVARI 2012).

Os arbovírus (*arthropod borne virus*) são vírus capazes de se multiplicar no interior de vetores artrópodes hematófagos quando estes ingerem o sangue de vertebrados virêmicos. A maioria deles atualmente registrados encontra-se distribuídos dentro de cinco famílias: *Bunyaviridae*, *Flaviviridae*, *Reoviridae*, *Rhabdoviridae* e *Togaviridae*, no entanto, nem todos os vírus que fazem parte destas, são necessariamente arbovírus. Esta classe apresenta uma ampla distribuição geográfica, geralmente encontrada em áreas tropicais dependendo de muitos fatores: umidade, temperatura, altitude, diversidade de hospedeiros vertebrados (mamíferos, aves, anfíbios e répteis) e invertebrados (ex. mosquitos e carrapatos). (FIGUEIREDO 2007; de Andrade et al, 2016; Silva, 2013).

O Brasil possui uma grande extensão terrestre, predominante em uma área com regiões tropicais e extensas florestas na Região Amazônica, além das regiões de

cerrado, pântano e caatinga no nordeste. A maior parte do país tem um clima tropical, sendo favorável para a existência de vetores. Além disso, outros fatores também levam a ampliação da transmissão das arboviroses; rápidas mudanças climáticas, desmatamento, aumento da migração populacional, ocupação desorganizada das áreas urbanas e condições sanitárias desfavoráveis. (Figueiredo 2000; Lopes et al 2014)

1.2 A família *Reoviridae*

A família *Reoviridae* é uma das mais complexas dentro das suas características biológicas e moleculares, com representantes que podem infectar mamíferos, aves, reptéis, anfíbios, peixes, invertebrados e plantas. Esta família é composta por 11 gêneros dos quais somente cinco atingem vertebrados (*Orthoreovirus*, *Orbivirus*, *Rotavirus*, *Coltivirus* e *Aquareovirus*). Destes apenas os *Orbivirus* e *Rotavirus* ocasionam infecções e pela gravidade dos sinais clínicos, são considerados importantes em mamíferos (Flores 2007; Silva 2013).

1.3 O gênero *Orbivirus*

Os orbívirus constituem um dos gêneros da família *Reoviridae*. Esse gênero infecta uma variedade de ruminantes domésticos e selvagens, equídeos, roedores, morcegos, primatas, marsupiais e aves. Além disso, são transmitidos primariamente por vetores artrópodes como mosquitos, culicídeos, flebotomíneos e carrapatos, no entanto a infecção nestas espécies não apresenta efeitos destrutivos evidentes. (Flores 2007)

Os orbívirus apresentam maior importância na medicina veterinária do que médica, visto que as infecções são mais presentes em mamíferos herbívoros (gado bovino, equinos e ovinos) encontrados na África, Austrália, e na América Central e do Sul.

Segundo Mário (2013) as perdas mundiais econômicas devido as infecções por este gênero não foram expressas em números exatos, mas a estimativa é de três bilhões de dólares por ano nos Estados Unidos. As perdas são tanto diretas (óbitos, abortamento, perda de peso, produção de leite reduzida e queda na eficiência da produção de carne) quanto, o mais importante, indiretas, como resultado das restrições à exportação de animais vivos, sêmen e hemoderivados. Este fato implica em uma importância comercial, pois as doenças causadas por esses vírus como a doença da língua azul provocam uma queda na produção por afetarem o desenvolvimento desses animais, podendo levá-los a morte.

A tabela 1 mostra alguns vírus e suas respectivas doenças causadas (Maclachlan & Guthrie, 2010). Esse gênero também apresenta infecções humanas

que foram relatadas por serem transmitidas por carrapatos, estes vírus são da espécie *Changuinola*, *Great Island*, *Corriparta*, *Lebombo* e *Orungo*. (Tabela 1).

O *Bluetongue virus* BTV é o mais estudado em termos de aspectos estruturais, funcionais e genéticos sendo considerado o protótipo do gênero *Orbivirus*. (Attoui *et al.*, 2005).

VÍRUS	SIGLA	DOENÇA CAUSADA
<i>African horse sickness virus</i>	AHSV	Peste equina africana
<i>Bluetongue virus</i>	BTV	Doença da língua azul
<i>Peruvian horse sickness virus</i>	PHSV	Vírus Peruano da doença do cavalo
<i>Epizootic hemorrhagic disease virus</i>	EHDV	Doença hemorrágica epizootica
<i>Equine encephalosis virus</i>	EEV	Encefalose equina
<i>Corriparta virus</i>	CORV	_____
<i>Changuinola virus</i>	CGLV	_____
<i>Lebombo vírus.</i>	LEBV	_____
<i>Orungo virus</i>	ORUV	_____

Tabela 1 - Espécies virais registradas no ICTV (Comitê internacional de taxonomia dos vírus) pertencentes ao gênero *Orbivirus*, com suas respectivas siglas para facilitar a identificação e os nomes das doenças causadas.

Fonte: Comitê internacional de taxonomia dos vírus. 2012

O BTV e o CGV pertencem ao mesmo grupo, por isso apresentam semelhanças na composição do seu genoma. O BTV possui sete proteínas estruturais (VP1, VP2, VP3, VP4, VP5, VP6 e VP7) organizadas em camadas do capsídeo, como está disposto na figura 1. A VP1, VP3, VP4 e VP6, se encontram na camada interna ou núcleo e a VP2, VP5 e VP7 estão distribuídas nas outras camadas (Capriles, 2014)

As VP1, VP4 e VP6, são responsáveis pela replicação do genoma viral, sendo VP7 a mais presente que constitui o núcleo, e possui os principais determinantes antigênicos específicos do grupo. Além de fazer parte do núcleo, ela se encontra exposta em algumas regiões da superfície viral sendo capaz de estimular a produção de anticorpos. Localizadas no interior do subnúcleo, as proteínas VP1, VP4 e VP6 estão presentes em pequenas quantidades. (Capriles, 2014; Silva 2013)

A VP1 é a proteína com maior massa do BTV e, com base em sua massa, localização, concentração molar no núcleo e sequência de aminoácidos, acredita-se

que seja a RNA polimerase viral. Essa proteína seria a responsável pela transcrição e replicação do genoma durante a replicação viral nas células hospedeiras. (Flores 2007; Maclachlan & Guthrie, 2010; Zhang *et. al.*, 2010).

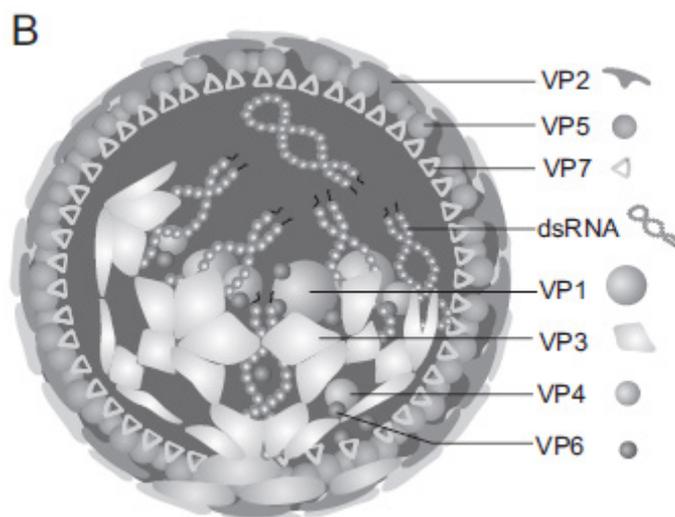


Figura 1: Ilustração esquemática da estrutura de uma partícula viral indicando os elementos constituintes.

Fonte: Adaptado de Roy 2001.

1.4 O Vírus Changuinola (CGLV)

O Vírus protótipo do grupo Changuinola, foi isolado pela primeira vez *em 1960* no Panamá através de um mosquito da espécie *Lutzomyia*, logo após em 1961, na Bacia Amazônica um agente antigênico relacionado, o Vírus *Irituia*, foi recuperado de um roedor da espécie *Oryzomys Goeldi*. Em 1966 o CGLV foi isolado do sangue do único paciente humano (apresentando síndrome febril) registrado até momento. Este caso foi relatado durante um levantamento feito na cidade de Almirante, região Bocas Del Toro, Panamá. (Silva, 2013).

O grupo Changuinola possui 12 sorotipos registrados no Catálogo Internacional de Arboviroses (CIA), sendo que destes, 11 foram isolados no Brasil, além do CGLV isolado no Panamá. Além destes reconhecidos pelo CIA, mais 48 sorotipos ligados ao CGLV foram identificados na Amazônia Brasileira. Por apresentar apenas um caso em um paciente humano, é desconhecida a existência de agentes causadores de infecção em humanos, ou em outros vertebrados, por isso pouco se sabe seu papel biológico na história natural até o presente momento. (Travassos da Rosa, 1985).

Os estudos que existem sobre o CGLV se limitam a identificação sorológica deste vírus, e os trabalhos no âmbito da biologia molecular são poucos, baseando-se apenas no estudo da proteína VP1 que se encontra abundante no núcleo. (Silva 2013; Travassos da Rosa, 1985)

Como a proteína VP4 do CGLV não apresenta dados estruturais no PDB, será realizada a predição da sua estrutura tridimensional por homologia, comparando a sequência aminoacídica obtida experimentalmente através de piro sequenciamento da plataforma 454 GSFlex (sorotipo Irituia), com a proteína do BTV. Os dados estruturais da VP4 obtidos nesta pesquisa serão utilizados nos estudos do mecanismo biológico, da replicação e das infecções causadas pelo mesmo, possibilitando o desenvolvimento de possíveis vacinas para a profilaxia desse vírus. (SILVA, 2013)

Desta forma, o estudo sobre a estrutura da proteína VP4 do *Changuinola Vírus* almejada neste trabalho servirá como base para o estudo molecular e biológico no comportamento deste vírus, além de contribuir na compreensão deste agente na saúde animal e humana.

2 | METODOLOGIA

2.1 Modelagem comparativa ou por homologia.

É a ferramenta mais utilizada para a predição de estruturas tridimensionais através de moldes (estruturas primárias) obtidas experimentalmente. A qualidade da estrutura elaborada nesse processo dependerá do grau de homogeneidade das sequências entre a proteína com estrutura já definida, (proteína-molde) e a proteína a qual se deseja modelar (proteína-alvo) (WERNER, 2012).

Para conhecer o papel biológico desempenhado pela proteína é necessário que se conheça as suas estruturas, pois sabe-se que elas estão profundamente ligadas, então este método é empregado para a determinação estrutural de sequências, a partir de uma ancestral em comum devido à similaridade proteica. (HILLISCH et al., 2004).

2.1.1 A obtenção da sequência

Utilizou-se a sequência fasta indicada na figura 2, adquirida experimentalmente a partir do Irituia (Sendo gentilmente fornecida para o trabalho pelo Dr. Sandro Patroca da Silva, Pesquisador do Instituto Evandro Chagas) como proteína alvo, para ser modelada através de uma proteína primária que será identificada pelo servidor PDB. (DE SOUZA, 2008; WERNER, 2012).

```
PEPHAVIYLTNELVQVILHAFLPKWRLTGAETLNDLWLQNGLYHYDVYAY  
GEISRWSYRQLRGHGFI FVSTRKRIKLADGEVEVDILLKSTFIHGTTKQL  
ETEIGRRRLRLRKGF GDILRKYAFMVSKVLNGSEAETLNDADYKIHRVCG  
LPAKPPVYGDGCEISYRRDGGTDEKLVSM LDYMIYSANEIHYVGCGLRT  
LLKFKKRSEKRFNQVEWHVYDKIVKYIDL PNVRIHNHFVYKASDIMKNVD  
VSKKRERLLIWDVSTDRIAHTNLEWDAHRGREDRLGEVIATELEGMFALA  
LIKHRIPTNIESYRCVTSHLIPQPGAPHDMFELRNVIRLSGF . . . .
```

Figura 2: sequência Fasta obtida experimentalmente através de piro sequenciamento da plataforma 454 GSFlex do sorotipo Irituia.

2.1.2 Alinhamento de sequências e a identificação da estrutura primária homóloga.

O alinhamento é um processo fundamental na busca por modelos homólogos, pois nele, estipula-se a correspondência dos resíduos entre a sequência molde e a alvo. Nesta etapa executou-se o alinhamento unidimensional nos servidores (*Protein Data Bank (PDB)*, *Swiss Model*) para sobrepor sequências aminoacídica com a finalidade de encontrar os moldes similares (OLIVEIRA, 2002; Altschul et al, 1990).

Nesta estudo foi adotado o alinhamento global, este é realizado entre duas ou mais sequências de aminoácidos, feita por inteiro de uma ponta a outra do ramo, com objetivo de encontrar regiões mais conservadas das sequências homólogas que apresentam um alto grau de similaridade em todo seu comprimento. (MUNIZ, 2003).

Sendo assim o servidor PDB encontrou a proteína VP4 do vírus Bluetongue (BTV) depositada sob o código 2JH8 obtida pelo método de difração de raios-X, como sendo a mais homóloga com 57,10% de similaridade.

2.1.3 Construção do modelo

Na construção da proteína-problema, o servidor usa o molde mais similar para produzir uma estrutura de melhor qualidade, ou seja, quanto maior o grau de identidade e similaridade, melhor é a predição estrutural. Neste trabalho foi utilizado o servidor SWISS-MODEL para realizar a construção, pois ele apresenta um bom conjunto de ferramentas que podem ser utilizados neste trabalho (WERNER 2010)

O SWISS MODEL (SM) é um servidor automatizado que procura em múltiplos bancos de dados, moldes que podem ser utilizados, além de possuir a função de construir os modelos similares utilizando o método de corpos rígidos (GIBAS e JAMBECK, 2001; GUEx & PEITSCH, 1997).

A partir da identificação do molde mais similar, o servidor construiu o modelo

alvo, a partir do que foi identificado como mais similar, no caso o 2JH8 com 57.10% de similaridade entre os resíduos.

2.1.4 Validação do modelo

A qualidade de um modelo é determinada por um conjunto de fatores energéticos e funcionais, tais como qualidade estereoquímica, nível do empacotamento de resíduos e confiabilidade do enovelamento. (SILVA & SILVA, 2007).

Dentre as análises as seguintes foram recomendadas:

- **Qualidade estereoquímica:** Verificar os aspectos tridimensionais das moléculas e examinar a estabilidade conformacional das mesmas, a fim de analisar regiões de tensão angular e torcional, e quiralidades. Neste contexto é utilizado o gráfico de Ramachandran para identificar a correlação entre os ângulos da proteína além de orientar a avaliação da qualidade para modelos teóricos e experimentais de proteínas, definindo os resíduos que se encontram nas regiões energeticamente favoráveis, desfavoráveis e permitidas, possibilitando uma melhora no modelo final. (Laskowski et al, 1993). Exemplos de programas que são utilizados incluem-se Procheck e o Molprobity.
- **Análises Energéticas:** São métodos baseados em minimização de funções de energia. É considerada a relação entre a estrutura 1D-3D, atentando-se a capacidade de cada aminoácido estar em um tipo de estrutura secundária, ou seja, a probabilidade de dois resíduos estarem em contato e até mesmo o tipo de função que a proteína desempenha. Alguns programas bastante usados para estas análises incluem Verify3D, QMEAN, GMQE, PROVE e PProQ. (HÖLTJE, et al., 2003; SILVA & SILVA, 2007; Melo e Feytmans, 1997).

Dentre os softwares citados, os usados neste trabalho estão o MOLPROBITY, VERIFY3D, QMEAN e GMQE.

O MOLPROBITY avalia parâmetros estereoquímicos de devido interesse como, cadeias laterais e os ângulos de torção da cadeia principal, gerando o gráfico de Ramachandran (RAMACHANDRAN & SASISEKHARAN, 1968 ;Laskowski et al, 2005).

O VERIFY3D determina os ambientes químicos de cada resíduo do modelo e atribui “scores” com referência a uma matriz construída a partir de uma análise estatística envolvendo estruturas proteicas do PDB. Nessa matriz estão inclusas três propriedades que cada aminoácido apresenta dentro de 18 ambientes químicos diferentes. Este *software* detecta regiões de baixa qualidade. A soma dos *scores* obtidos é comparada à um valor ideal esperado, sendo assim o resultado deve ser maior que 45 %, que é a faixa encontrada para estruturas de boa qualidade (LUTHY, et al., 1992; Laskowski et al, 2005).

O GMQE (Global Model Quality Estimation) (programa do servidor SM) é a pontuação resultante expressa como um valor adimensional entre 0 e 1, refletindo

a precisão do modelo construído, valores mais altos indicam maior confiabilidade (Waterhouse et al, 2018). O QMEAN (programa do servidor SM) e o QMEANscore6 são estimadores compostos baseado em propriedades geométricas e fornece estimativas de qualidade, para toda a estrutura ou por resíduo com base no molde, Pontuações (valores adimensionais) de -4.0 ou abaixo são uma indicação de modelos com baixa qualidade. (Benkert et al, 2011)

3 | RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 Alinhamento e construção do modelo

Logo após a identificação da sequência alvo, esta foi submetida ao servidor PDB, com a finalidade de encontrar o molde mais similar, no qual foi usado como base na construção do modelo alvo. Servidor supracitado forneceu a proteína VP4 do *Bluetongue vírus* depositado sob o código 2JH8, contendo a maior porcentagem de identidade, com 56.5%. A figura 3 mostra imagem tridimensional da proteína molde.

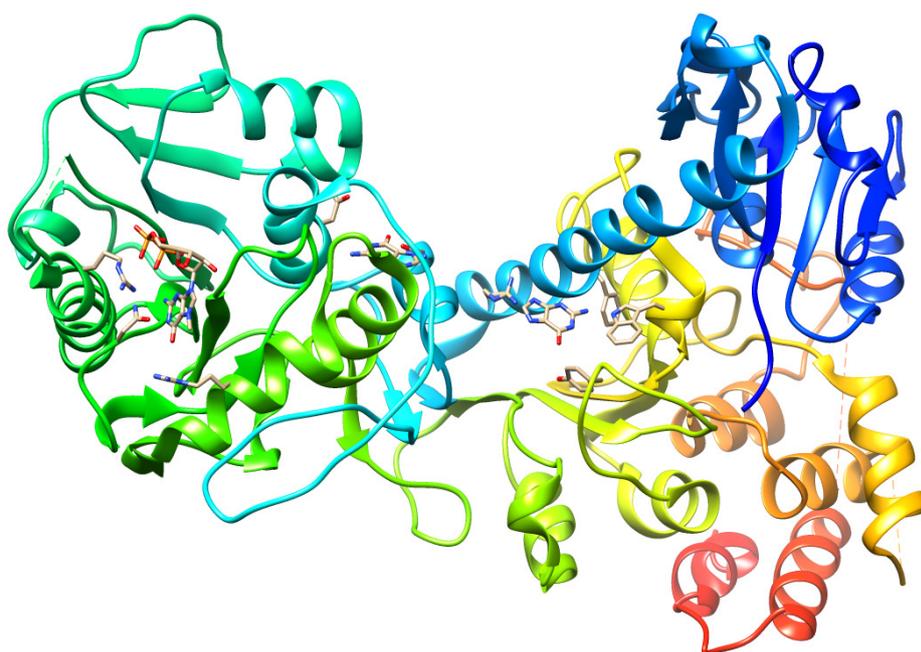


Figura 3: Ilustração da estrutura tridimensional da proteína 2JH8.

Fonte: Imagem produzida pelo programa chimera 1.12 a partir do arquivo pdb. da proteína 2JH8.

Antecipando o processo de construção do modelo, utilizamos o SM, para também procurar moldes homólogos a partir da sequência alvo. O servidor nos apontou o mesmo molde encontrado no PDB, com 56,5% de identidade entre os resíduos, sendo que para modelos de boa qualidade consideram-se valores acima de 25%. Antes da localização da estrutura primária, o programa automaticamente

realiza o alinhamento unidimensional entre a sequência alvo e o molde a fim de encontrar a porcentagem de similaridade residual. A Figura 4 tirada da página do SWISS MODEL apresenta o alinhamento aminoacídico. (PACHECO 2009).

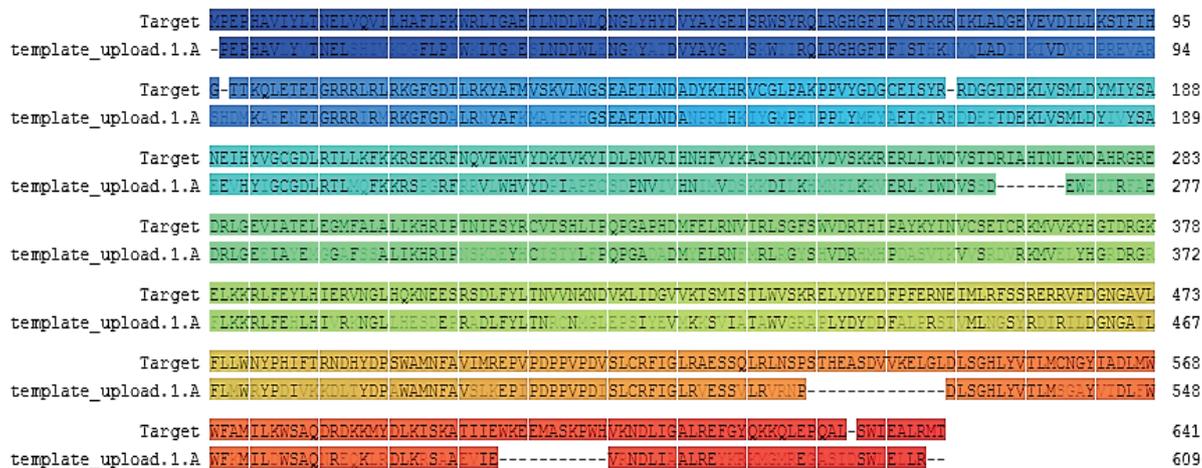


Figura 4: - Alinhamento unidimensional das sequências aminoacídicas.

Fonte: www.expasy.org/swissmod/SWISS-MODEL.html

Neste alinhamento, foi submetido no servidor o arquivo da proteína 2JH8 no formato pdb.,. Desta forma o SWISS MODEL, calcula o alinhamento entre o alvo (target) e o molde carregado no programa (template_upload), fornecendo o grau de similaridade, sendo este 57.10%.

Assim que o servidor em questão localizou o molde, iniciou-se a produção do modelo alvo por homologia. A figura 5 elucida o modelo tridimensional construído a partir do homólogo. A figura 6 mostra o alinhamento tridimensional realizado no programa chimera 1.12 entre o molde e o modelo construído mostrando a similaridade estrutural entre elas.

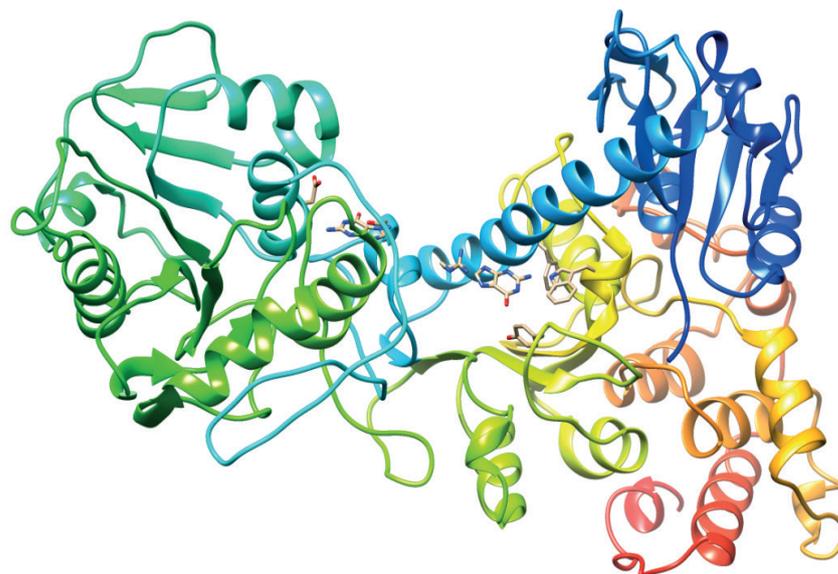


Figura 5: Ilustração da estrutura tridimensional do modelo alvo.

Fonte: Imagem produzida pelo programa chimera 1.12 a partir do arquivo pdb da proteína alvo do CGLV

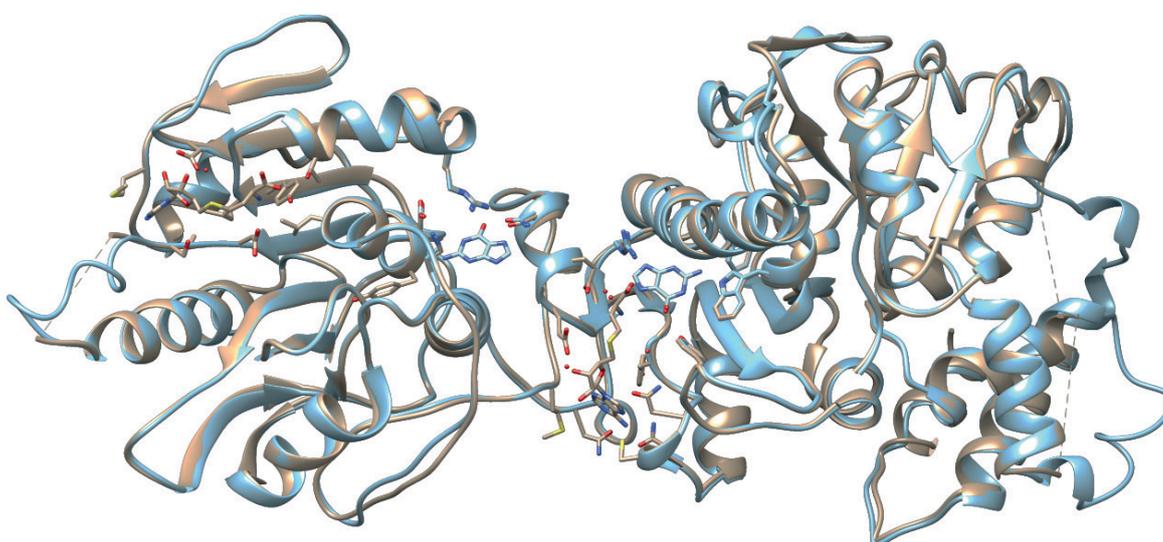


Figura 6: Alinhamento tridimensional entre o molde 2jh8 e o modelo do CGLV elucidado. ■

Molde 2jh8 ■ Modelo construído

Fonte: Imagem produzida pelo programa chimera 1.12

3.2 Validação do modelo

O GMQE expressa a pontuação de estimativa global da estrutura, avaliada entre 0 para modelos não válidos e 1 para modelos excelentes, o valor obtido no servidor foi de 0,77. A literatura considera o modelo de boa qualidade. O QMEAN apresentado é -2,75, sendo considerado válido acima de - 4,0. A figura 7 mostra a estimativa de qualidade local, ou seja, por resíduo.

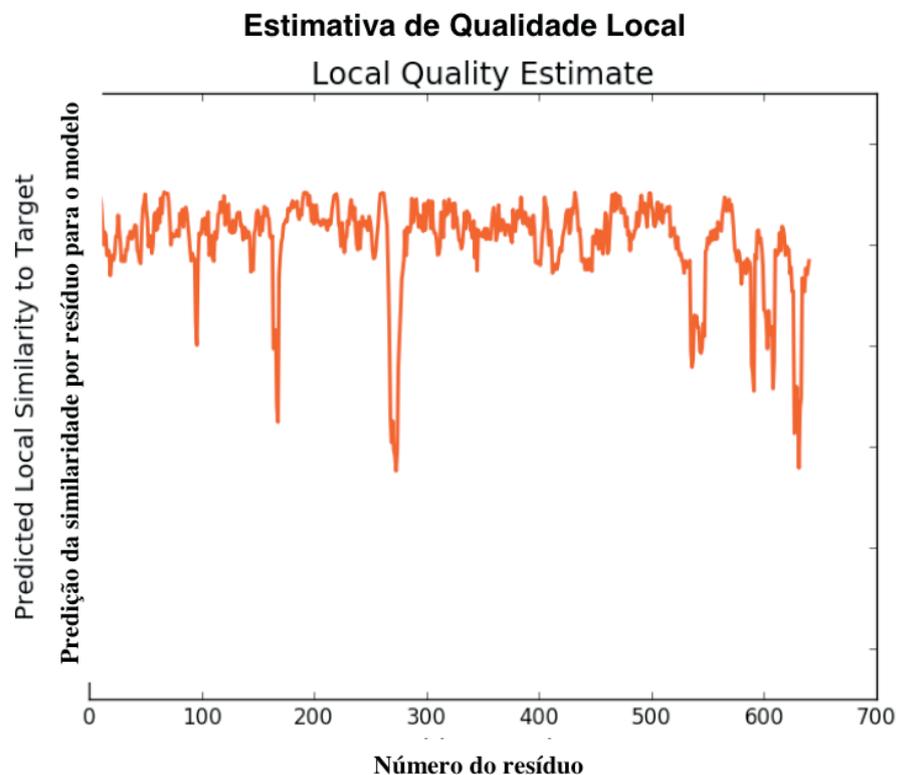


FIGURA 7: Estimativa de Qualidade local. Número do resíduo X Predição da similaridade por resíduo para o modelo.

entre o molde e o modelo de 0 a 1 (se multiplicado por 100, nos informa o valor em porcentagem de 0% a 100%), ou seja, quanto mais se distancia da de y_0 (origem do eixo y) melhor é a qualidade residual. A média dos valores da predição por resíduo é igual a 0.77 que corrobora com o GMQE. A figura 8 indica a pontuação local do QMEAN, indicando valores próximos de 1 na maioria dos resíduos. O servidor MOLPROBITY gerou o gráfico de Ramachandran (figura 9), indicando que 91,8% dos resíduos da estrutura alvo, localizam-se em zonas energeticamente favoráveis, e 98,3% em zonas permitidas. Para o molde, os valores foram de 74,5% e 97.3% para zonas energeticamente favoráveis e zonas permitidas respectivamente.

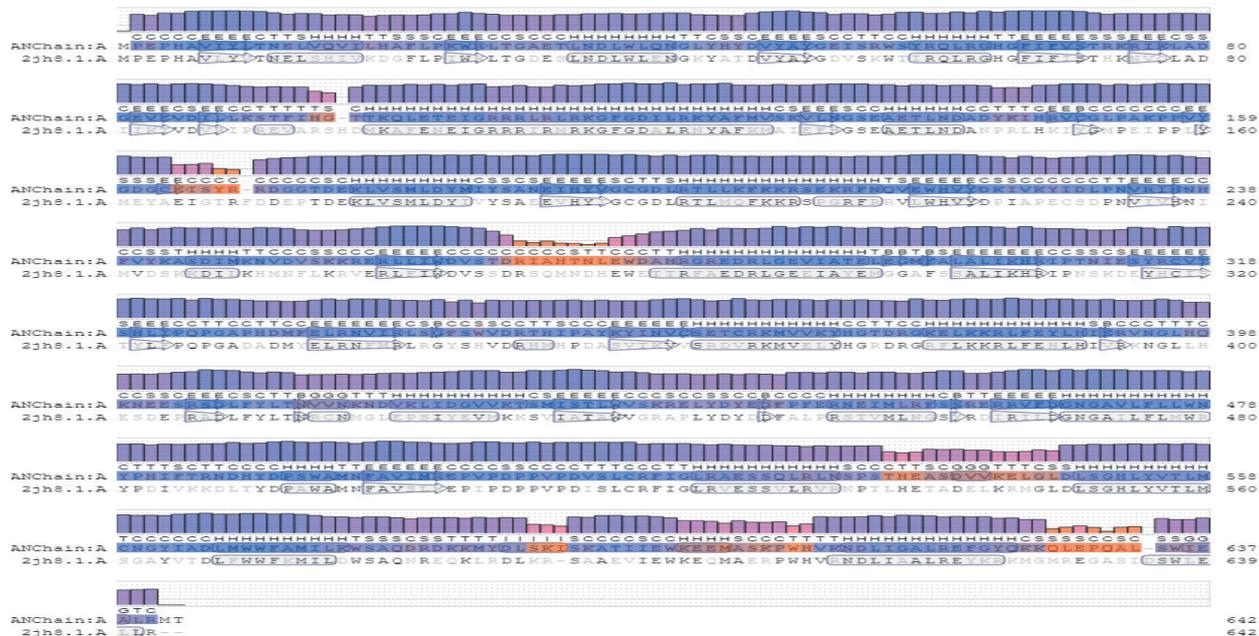


FIGURA 8: Indica valores de QMEAN por aminoácido. Regiões de cores em azul escuro mostram zonas com baixa energia, e regiões em tons vermelhos e laranja, são de alta energia

(A)

(B)

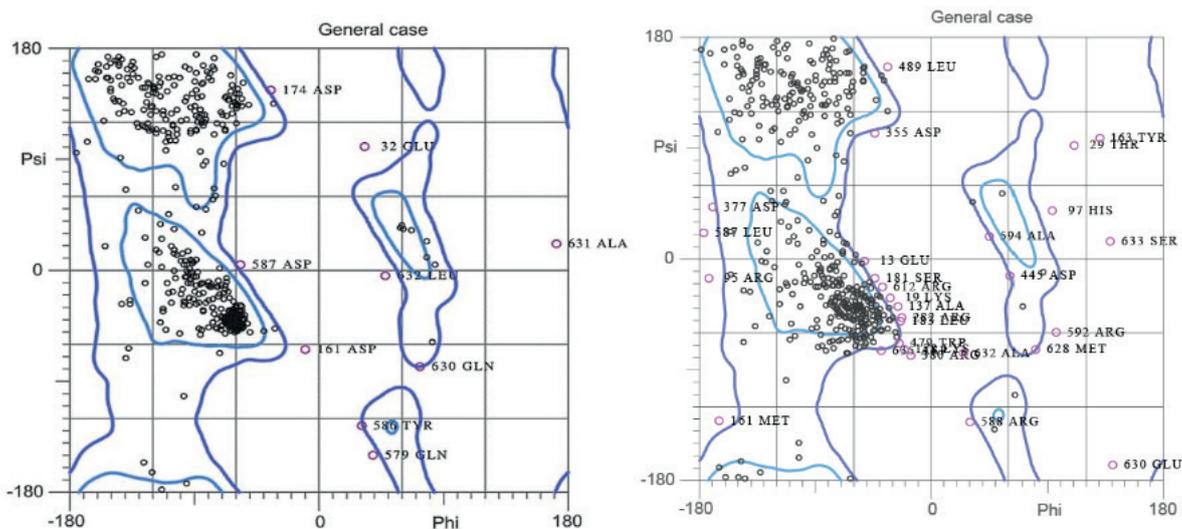


FIGURA 9: Gráfico de Ramachandran. (A) modelo construído. (B) molde 2JH8

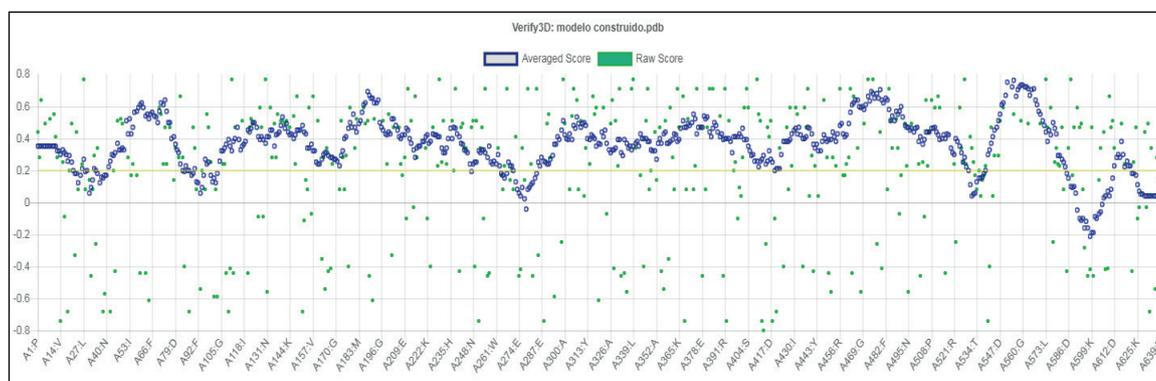
O servidor VERIFY3D determina a compatibilidade de um modelo atômico (3D) com sua própria sequência de aminoácidos (1D), atribuindo uma classe estrutural baseada em sua localização e ambiente (alfa, beta, loop, polar, não polar etc) e comparando os resultados a boas estruturas. Simulando ambientes químicos diversos, o servidor aponta valores adimensionais para cada aminoácido de acordo com a sua localização, utilizando como resultado a média destes. Adotando um valor médio fixo de 0,2 o servidor considera que no mínimo 45% dos resíduos devem ter a pontuação média de 0,2.

Submetendo os arquivos *pdb*. das proteínas 2JH8 e do CGLV no Verify3D, o servidor informou que 59% dos resíduos do molde 2JH8 (BTV) e 84,51% do modelo

(CGLV) , tiveram a pontuação acima da média. A figura 10 indicam as pontuações individuais e quantidade dos resíduos que estão acima ou abaixo do valor de 0,2.

Na tabela 2 estão dispostos todos os resultados do processo de modelagem molecular por homologia; Identidade, Similaridade, GMQE, QMEAN, RAMACHANDRAN e VERIFY 3D.

(A)



(B)

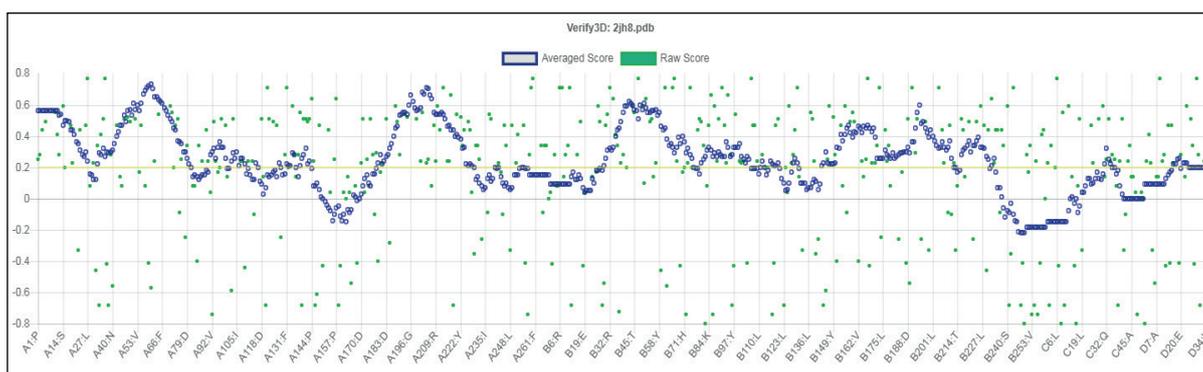


FIGURA 10: Gráfico de pontuações individuais por resíduo. (A) modelo construído. (B) molde 2JH8.

	2JH8	MODELO
Identidade	55,25%	
Similaridade	57,10%	
GMQE	-	0,77
QMEAN	-	-2,75
RAMACHANDRAN		
Reg. favoráveis	74,5%	91,8%
Reg. permitidas	93,7%	98,3%
VERIFY 3D		
	59%	84,51%

TABELA 2: Valores obtidos no processo de modelagem molecular do molde 2JH8 e do Modelo elucidado: identidade, similaridade, GMQE, QMEAN, Ramachandran; regiões favoráveis e permitidas, Verify 3d.

4 | CONCLUSÃO

O modelo tridimensional das proteínas VP4 do vírus Changuinola foi construído a partir da proteína VP4 do Vírus Bluetongue, sendo esta identificada como molde nos servidores PDB e SM, a partir da sequência de aminoácidos obtida de forma experimental. Foram encontrados os valores de 54% e 56,5% de identidades e realizada a média para diminuir o erro entre eles, o valor calculado foi de 55,25%, valor acima do que a literatura prediz, pois devem ser considerados valores maiores de 25% para os modelos aceitáveis. Os valores de GMQE e QMEAN foram consideravelmente acima do mínimo exigido.

Os gráficos de estimativa por resíduo (figuras 7 e 8) indicam que grande parte dos aminoácidos possuem valores próximos a 1.

No processo de validação foram identificados que 91,8% dos resíduos encontra-se em regiões energeticamente favoráveis, sendo que acima de 90% o resultado é satisfatório, mesmo que o molde se encontra abaixo do valor esperado, a modelagem é considerada válida.

Na verificação da qualidade tridimensional do modelo, o gráfico gerado pelo VERIFY3D indicou que 84,51% dos resíduos apresentam valores médios na sua pontuação de 0,2. A estrutura primária (2JH8) indicou 59%, notavelmente abaixo. Apesar disto o valor para a estrutura alvo verificou-se acima de 45%, que é considerado para modelos de boa qualidade.

Desta forma foi possível prever com confiabilidade o modelo estrutural da proteína VP4 do Vírus Changuinola e assim, melhor compreender a estrutura proteica BTV. Dessa maneira gerando novas possibilidades de estudos futuros a nível de dinâmica molecular para ambos os vírus. Contribuindo para o melhoramento da saúde humana e animal.

REFERENCIAS

ALTSCHUL, S.F.; GISH, W.; MILLER, W.; MYERS, E.W.; LIPAMAN, D.J. **Basic local Alignment search tool**. Journal Molecular Biology. v. 215, p. 403, 1990.

Benkert, P., Biasini, M., Schwede, T. **Toward the estimation of the absolute quality of individual protein structure models**. Bioinformatics 27, 343-350, 2011.

BERMAN, H. M.; WESTBROOK, J.; FENG, G.; GILLILAND, G.; BHAT, T.N.; WEISSIG, H.; SHINDYALOV, I. N.; BOURNE, P. E. **The Protein Data Bank**. *Nucleic Acids Res.* V. 28, p. 235-242, 2000.

Capriles P. V. S. Z., Trevizani R., Rocha G. K., Dardenne L. E., Custódio F. L. **Bioinformática da biologia a flexibilidade molecular : Modelos tridimensionais**. Sociedade Brasileira de Biologia e Bioquímica Molecular. V1, P 147-171. 2014

DE ANDRADE, P. P., F. J. L. Aragão, W. Colli, O. A. Dellagostin, F. Finardi-Filho, M. H. Hirata, A. de

Castro Lira-Neto, M. A. de Melo, A. L. Nepomuceno and F. G. da Nóbrega. **“Use of transgenic *Aedes aegypti* in Brazil: risk perception and assessment.”** Bulletin of the World Health Organization **94**(10): 766-771.,2016.

DE SOUZA, Mariana Laureano. Modelagem por Homologia de Estruturas Proteicas do Veneno de *Apis mellifera*. Tese (Monografia) - Universidade de São Paulo, Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Faculdade de Medicina de Ribeirão Preto, Departamento de Genética Informática Biomédica, Ribeirão Preto, 2008.

FIGUEIREDO, L. T. M.. “Emergent arboviruses in Brazil.” **Revista da Sociedade Brasileira de Medicina Tropical** 40(2): 224-229, 2007.

Figueiredo, L. T. M.. **The Brazilian flaviviruses.** *Microbes Infect.* 2(13):1643-9. 2000

FLORES, E.S. **Virologia veterinária.** 1 ed. Santa Maria: UFSM,2007.

FORESMAN, J. B.; FRISCH, A.E. **Exploring Chemistry With Electronic Structure Methods 2.** Ed. Pittsburgh, Gaussian, Inc. 1996.

GUERX, N.; PEITSCH, M. C. **Swiss-Model And The Swiss-Pdb viewer: An Environment For Comparative Protein Modeling.** *Electrophoresis*, n.18, p. 2714-2723, 1997.

GIBAS, C.; JAMBECK, P. **Desenvolvendo Bioinformática: ferramentas de software para aplicações em biologia.** Tradução Milarepa Ltda.- Rio de Janeiro: Campus, 2001.

HEHRE, W. J.; et al. **Abinitio Molecular Orbital Theory.** New York: Wiley, 1986.

HILLISCH, A.; PINEDA, L. F.; HILGENFELD, R. **Utility of homology models in the drug discovery process.** *Drug Discovery Today*. v. 09, p. 659-669, 2004.

HÖLTJE, H. D.; SIPPL, W.; ROGNAN, D.; FOLKERS, G. **Introduction to comparative protein modeling. In *Molecular Modeling: Basic Principles and Applications.*** Weinheim: Wiley-VCH, 2003.

INOUE, A. G. O.; KIYOSHI, M. **Laboratório de Bioinformática do Projeto Genoma Funcional e Diferencial do Fungo *Paracoccidioides brasiliensis* - Projeto Genoma Pb** - Universidade de Brasília, 2002.

LASKOWSKI, R. A.; MACARTHUR, M. W.; MOSS, D. S.; THORNTON, J. M. **PROCHECK: A Program to Check the Stereochemical Quality of Protein Structures.** *Journal Applied Crystal Structure*. v. 26, p. 283-291, 1993.

LASKOWSKI R A, CHISTYAKOV V V, THORNTON J M. **PDBsum more: new summaries and analyses of the known 3D structures of proteins and nucleic acids.** *Nucleic Acids Res.*, 33, D266-D268, 2005.

FORESMAN, J. B.; FRISCH, A.E. **Exploring Chemistry With Electronic Structure Methods 2.** Ed. Pittsburgh, Gaussian, Inc. 1996.

LUTHY, R., BOWIE, J.U.; EISENBERG, D. **Assessment of protein models with three-dimensional profiles.** *Nature*. 356: 83-85, 1992.

MACLACHLAN, N.J., GUTHRIE, A.J. **Re-emergence of bluetongue, African horse sickness, and other Orbivirus diseases.** *Veterinary Research*. 41:1-12, 2010.

MELO, F.; FEYTMANS, E. **“Novel knowledge-based mean force potential at atomic level”.** *Journal*

of Molecular Biology. n. 267, p. 207-222, 1997.

OLIVEIRA, D. C. **Alinhamento de Sequências: Monografia: Departamento de Ciência da Computação da Universidade Federal de Lavras**, 2002.

PACHECO, A. G. M. Tese (Doutorado) – Universidade Estadual de Feira de Santana. Programa de Pós-Graduação de Biotecnologia. **Modelagem Molecular Comparativa e estudos de acoplamento molecular da enzima lanosterol 14 α -desmetilase do moniliophthora pernicioso**. Feira Santana, 2009.

RAMACHANDRAN, G. N.; SASISEKHARAN, V.; **Advances in Protein Chemistry**. v. 23, p. 283, 1968.

SÁNCHEZ, Roberto; ŠALI, Andrej. **Comparative protein structure modeling in genomics**. Journal of Computational Physics, v. 151, n. 1, p. 388-401, 1999.

SILVA, S.P da. **Caracterização genética de 13 vírus pertencentes ao grupo changuinola (reoviridae, orbivirus)**. Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Pará, Instituto de Ciências Biológicas, Programa de Pós-Graduação em Biologia de Agentes Infecciosos e Parasitários, Belém, 2013.

SILVA, V. B.; SILVA, C. H. T. P. **Modelagem molecular de proteínas-alvo por homologia estrutural**. Revista Eletrônica de Farmácia, v. 04, p. 15-26, 2007.

TRAVASSOS DA ROSA, A.P.A., TESH, R.B., PINHEIRO, F.P., TRAVASSOS DA ROSA, J.F.S., PERALTA, P.H., KNUDSON, D.L. **Characterization of the Changuinola serogroup viruses (Reoviridae: Orbivirus)**. Intervirology. 21: 38-49, 1984.

UJVARI, S.C. **A história da humanidade contada pelos vírus bactérias, parasitas e outros microrganismos**. 1 ed. São Paulo: Contexto, 2012.

WATERHOUSE, A., BERTONI, M., BIENERT, S., STUDER, G., TAURIELLO, G., GUMIENNY, R., HEER, F.T., DE BEER, T.A.P., REMPFER, C., BORDOLI, L., LEPORE, R., SCHWEDE, T. **SWISS-MODEL: homology modelling of protein structures and complexes**. Nucleic Acids Res. 46(W1), W296-W303 (2018).

WERNER, T.; MORRIS, M.B.; DASTMALCHI, S.; CHURCH, W.B. **Structural modelling and dynamics of proteins for insights into drug interactions**. Advanced Drug Delivery Reviews, V. 64, P. 323-343, 2012.

ZHANG, X., BOYCE, M., BHATTACHARYA, B., ZHANG, X., SCHEIN, S., ROY, P., ZHOU, Z.H. **Bluetongue virus coat protein VP2 contains sialic acid-binding domains, and VP5 resembles enveloped virus fusion proteins**. Proceedings of the National Academy of Sciences. 107: 6292-6297, 2010.

POESIA COMO SIGNO ARTÍSTICO EM AULAS DE QUÍMICA

Data de aceite: 04/05/2020

Data de submissão: 20/03/2020

Elaine da Silva Ramos

Universidade Federal da Grande Dourados,
Faculdade de Ciências Exatas e Tecnologia
Dourados – Mato Grosso do Sul
<http://lattes.cnpq.br/6592273228756518>

Carlos Eduardo Laburú

Universidade Estadual de Londrina, Departamento
de Física
Londrina – Paraná
<http://lattes.cnpq.br/7608531416003323>

RESUMO: O trabalho investigou a utilização de uma poesia como recurso para despertar o interesse pela química e também mostrar uma forma diferenciada de ensinar e aprender química. Dado que a poesia é elemento fundamental para estreitar os laços entre Arte e Ciência, a ideia geral desse trabalho parte do pressuposto que a poesia por ser considerada um signo artístico evoca vários tipos de leituras tanto denotativas quanto conotativas, favorecendo o discurso em sala de aula e atuando como elemento formador para o futuro professor. Partindo desse objetivo, a poesia escolhida foi Lágrima de Preta do poeta Antônio

Gedeão empregada durante 2 aulas da disciplina de Experimentação no Ensino de Química com 13 estudantes do Curso de Licenciatura em Química. O trabalho mostra que os estudantes que participaram da intervenção pedagógica entenderam a importância em trabalhar com a poesia como forma de ensinar e aprender conceitos científicos. Como a poesia levou a várias leituras, pode-se dizer que ela cumpriu seu papel de signo artístico e estreitou os laços entre Arte e Ciência.

PALAVRAS-CHAVE: Química, Semiologia, Signo, Poesia.

POETRY AS AN ARTISTIC SIGN IN CHEMISTRY CLASSES

ABSTRACT: The work investigated the use of poetry as a resource to awaken interest in chemistry and also show a different way of teaching and learning chemistry. Given that poetry is a fundamental element to strengthen the ties between Art and Science, the general idea of this work is based on the assumption that poetry, being considered an artistic sign, evokes several types of readings, both denotative and connotative, favoring the speech in the classroom and acting as a training element for the future teacher. Starting from this objective,

the poetry chosen was Lágrima de Preta by the poet António Gedeão, employed during 2 classes in the subject of Experimentation in Chemistry Teaching with 13 students in the Chemistry Degree Course. The work shows that the students who participated in the pedagogical intervention understood the importance of working with poetry as a way of teaching and learning scientific concepts. As poetry led to several readings, it can be said that it fulfilled its role as an artistic sign and strengthened the ties between Art and Science.

KEYWORDS: Chemistry, Semiology, Sign, Poetry.

1 | INTRODUÇÃO

Um dos desafios atuais das escolas em relação ao ensino é o de encontrar meios que permitam relacionar o conhecimento científico teórico com o cotidiano dos estudantes. Pois o que é comum é o ensino ser voltado, quase que exclusivamente, para o repasse de conteúdo sem que se façam correlações sobre as questões sociais que envolvem o conhecimento científico e tecnológico.

Na maioria das escolas tem-se dado maior ênfase à transmissão de conteúdos e à memorização de fatos, símbolos, nomes, fórmulas, deixando de lado a construção do conhecimento científico dos estudantes e a desvinculação entre o conhecimento químico e as questões sociais que o envolvem. Essa prática tem influenciado negativamente na aprendizagem dos estudantes, “uma vez que não conseguem perceber a relação entre aquilo que estuda na sala de aula, a natureza e a sua própria vida” (MIRANDA; COSTA, 2007).

A crescente preocupação com o ensino, e especificamente com o ensino de Química, tem feito com que se busquem novas alternativas para tornar “a Química uma disciplina mais atraente que resulte em uma maior motivação e envolvimento dos estudantes durante as aulas” (ROSA; ROSSI, 2008). Porém, como fazer isso? Uma proposta que pode contribuir para essa mudança é a utilização da literatura. A literatura é considerada um signo artístico que evoca vários tipos de leituras e interpretações. Entre os diversos tipos de texto encontrados na literatura, a poesia é um caso a destacar. Ela se constitui como signo artístico de modo representacional privilegiado que evoca leituras semiológicas tanto denotativas quanto conotativas, pois pode levar a estímulos dos processos cognitivos e a construir os conceitos ensinados, pela sua função sígnica estética.

Outro aspecto que vale ressaltar é a importância da inserção da literatura nas áreas das ciências exatas e naturais, como a química, bem como na formação de professores. A poesia, por ser geralmente um texto curto, é uma vantagem para que o professor faça sua inserção em sala de aula, além do mais, estreita os laços entre Ciência e Arte.

Pensando nesses aspectos sobre o ensino de química com o uso da poesia o objetivo deste trabalho foi verificar as principais concepções dos estudantes do Curso de Licenciatura em Química em relação ao seu uso como uma forma diferenciada de ensinar e aprender química.

2 | FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

As relações linguísticas apresentam características e potencialidades para a construção de um referencial semiológico que pode aprimorar os conceitos aprendidos pelos estudantes, trazendo uma maior significação na aprendizagem por meio da linguagem.

Em 1916 Saussure publicou pela primeira vez seu livro *Curso de Linguística Geral*, e no mesmo postulava que existia “uma ciência geral dos signos, a Semiologia, da qual a Linguística não seria senão uma parte” (BARTHES, 2006). A Semiologia possui como objeto de estudo, qualquer tipo de sistemas de signos como imagens, gestos, sons, entre outros. A linguagem verbal faz parte da Semiologia e “compreende que a relação entre a palavra e a ideia não se origina de uma simples junção como vulgarmente se concebe” (SAUSSURE, 2012), mas da união da imagem acústica e a psíquica de um signo. “Nesse sentido, a linguística seria a porta de entrada dos demais sistemas de linguagens” (BARTHES, 2006).

A definição de Saussure do signo pode ser identificada por meio de duas partes: o conceito e a imagem acústica. Um exemplo disso são as “palavras faladas por determinada língua se apresentarem como imagem acústica que trazem à tona, quando manifestadas, um determinado conceito” (COELHO NETTO, 1990). Posteriormente, essas designações modificaram-se por conta de signos que não são vocalizados, e elas passaram a chamar significante e significado.

Como citado anteriormente objetos, sons, imagens, palavras podem ser considerados signos. Na vida cotidiana depende-se deles para viver e interagir em sociedade. Por exemplo, ao dirigir é preciso ler e analisar as placas de trânsito, bem como saber o que as cores do semáforo representam. Os signos podem apresentar funções, dentre elas têm-se a semântica e a estética.

Na função semântica, os signos são lógicos, estruturados, facilmente traduzíveis de uma linguagem para outra e demandam respostas ativas dirigidas a fins explícitos” (LABURÚ; NARDI; ZÔMPERO, 2014) “como dos manuais científicos, livros de receitas, leis e outros” (ESTEVÃO, 2013). A característica semântica deve servir para quando o sujeito almeja alcançar determinados significados e assim acaba tendo um sentido único.

Já a função estética apresenta característica oposta a função semântica que é baseada na compreensão pela razão. A função estética é colocada como se

estivesse em outro plano da informação pela função semântica. Uma obra de arte, por exemplo, pode apresentar as duas funções, dependendo do objetivo do leitor da imagem, pois ela transmite diferentes significados, o mesmo pode ocorrer com um texto poético. Os significados poderão ser variados, dependendo do número de receptores, ou até mesmo, apresentar significados distintos em outros momentos. Um exemplo disso, é pensar em um texto de Rômulo de Carvalho, que não é esgotado em uma única leitura, em um único momento. Se o leitor fizer a leitura do texto com 15 (quinze) anos ele irá extrair uma quantidade de informações do material; uma releitura realizada dez anos mais tarde, quando o mesmo já passou por diferentes experiências pessoais e profissionais, poderá retirar do texto novas informações. Ou seja, a função estética do signo não se esgota facilmente. Sabendo que os signos artísticos privilegiam a função estética tem-se que considerar o contexto que eles são inseridos, as interpretações serão variadas e poderão gerar diferentes significações. Essa significação pode ser separada em denotação e conotação.

“A significação para Saussure compreende significantes, significados e o processo que une uns aos outros” (PERUZOLLO, 2004). “A significação conduz de imediato para uma abordagem dos fenômenos de denotação e conotação” (BARTHES, 2006). Essa relação de significação traça o caminho que pode ser denotativo ou conotativo, isso depende de como foi a veiculação de seu signo. “De um signo denotativo pode-se dizer que ele veicula o primeiro significado derivado do relacionamento entre um signo e seu objeto” (COELHO NETTO, 1990). Para o signo conotativo serão os segundos significados que vão se agregar ao primeiro na mesma relação entre significante e significado. De acordo com o esquema apresentado na figura 1 a denotação se apresenta como o núcleo e a conotação como uma soma.

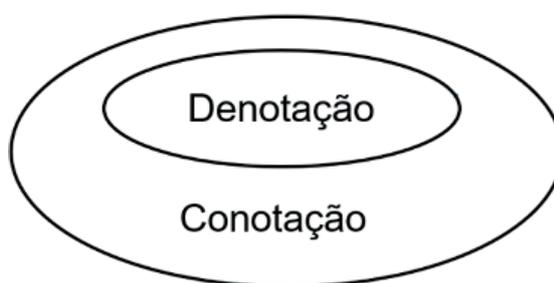


Figura 1 – Esquema da significação

Fonte: (VOLLI, 2007) adaptada pelos autores

De acordo com o que foi apresentado, entende-se que signos artísticos possuem características maiores de leitura conotativa, ou seja, de sentidos segundos, e possuem diferentes funções do que os signos científicos que na grande maioria são

denotativos. Um desses tipos de signo artístico é a poesia.

“A literatura, como toda arte, é uma transfiguração do real, é a realidade recriada através do espírito do artista e retransmitida através da língua para as formas, que são os gêneros” (COUTINHO, 1969). “Tanto a ciência como a literatura, embora utilizando caminhos que lhes são peculiares, nos fornecem conhecimento universal” (ZANETIC, 2006). Atualmente essa inter-relação vem ganhando força e espaço dentro do ensino de ciências, uma vez que é possível desenvolver e trabalhar vários conteúdos e aspectos da ciência por meio da literatura. Nesse sentido, considera-se o uso de poesia no ensino de ciências como forma de ampliar as possibilidades de compreensão do mundo e potencializar os conceitos científicos estudados, visto que a linguagem poética se apropria da função estética do signo, fato este que amplia sua leitura no sentido da pluralidade de conceitos e ideias.

Apesar de não encontrar muitos estudos voltados para o uso desse recurso em aulas de ciências/química, alguns autores como Silva (2011); Moreira (2002); Zanetic (2006); Cachapuz (2007), defendem que deva existir uma aproximação entre Ciência e Poesia, e que ela pode contribuir para ampliar a visão de mundo, criticidade dos estudantes, dentre outras características. De maneira geral, algumas pesquisas (ANDRADE; MARTINS, 2004; TEIXEIRA JÚNIOR; SILVA, 2007; FLÔR, 2009; QUADROS; MIRANDA, 2009; FRANCISCO JÚNIOR, 2010) revelam que quase não existem estudos a respeito da inserção da literatura e as relações com o ensino de química. Nesse sentido ao utilizar a poesia está contribuindo com o processo de ensino e aprendizagem, auxiliando na apropriação de termos e no entendimento da Química em si (GODINHO, 2008; SILVA, 2011; ZANOTTO; STADLER; CARLETTI, 2012). Os trabalhos reforçam a introdução do signo artístico poesia no ensino de química.

3 | METODOLOGIA

A pesquisa se deu na Universidade Federal da Grande Dourados – UFGD, no estado do Mato Grosso do Sul – MS. Os estudantes que participaram da pesquisa estavam cursando o 4º semestre do Curso de Licenciatura em Química. A turma selecionada para realizar a pesquisa foi constituída de 13 (treze) estudantes, sendo 4 (quatro) do sexo masculino e 9 (nove) feminino, com idade de 20 (vinte) a 28 (vinte e oito) anos. Para preservar a identidade eles foram identificados neste trabalho aleatoriamente como E1, E2, E3, até E13.

As aulas em que foram empregadas a poesia se deram em 2 (dois) momentos com 50 minutos cada. A poesia utilizada foi “Lágrima de Preta”. Ela foi escolhida devido ao seu caráter conotativo apresentado no texto, escrita por um autor português com pseudônimo de António Gedeão (2007):

Lágrima de Preta

Encontrei uma preta
que estava a chorar,
pedi-lhe uma lágrima
para a analisar.

Recolhi a lágrima
com todo o cuidado
num tubo de ensaio
bem esterilizado.

Olhei-a de um lado,
do outro e de frente:
tinha um ar de gota
muito transparente.

Mandei vir os ácidos,
as bases e os sais,
as drogas usadas
em casos que tais.

Ensaiei a frio,
experimentei ao lume,
de todas as vezes
deu-me o que é costume:

Nem sinais de negro,
nem vestígios de ódio.
Água (quase tudo)
e cloreto de sódio.

Primeiramente a professora apresentou o contexto histórico e outras informações como o tipo de escrita dos autores, a que público foi destinado o texto, para depois pedir para os estudantes lerem a poesia. Fez-se isso para que os estudantes entendessem de onde vinha o tipo de escrita que eles estavam realizando a leitura.

A opção por usar essas poesias deu-se devido ao tempo que teria para intervenção pedagógica, visto que são textos curtos e oportunizam ao professor o trabalho em sala de aula. Após a explanação do contexto histórico e outras informações do autor da poesia, na primeira parte da aula foi distribuída a poesia para os estudantes e num primeiro momento solicitou-se que eles lessem, para posterior interpretação e discussão. Realizou-se isso para cada poesia trabalhada com os estudantes.

Depois da leitura a professora iniciou o discurso por meio de questionamentos sobre o que a poesia estava contemplando, para fazer com que os estudantes conotassem os signos que estavam sendo apresentados na poesia. Após a intervenção pedagógica os dados foram transcritos e analisados.

4 | RESULTADOS

Durante o discurso apresentado pela professora e estudantes houveram vários tipos de denotações e conotações. Elas serão apresentadas abaixo pelas falas de alguns estudantes.

E1 – *“A poesia lágrima de preta fala sobre uma mulher que estava a chorar, então alguém pega suas lágrimas para analisar, durante a poesia é relatado como deve ser feita a análise destacando o uso de vidrarias. A análise busca mostrar o que compõe a lágrima para ver se existe algo diferente em sua lágrima a fim de explicar o preconceito existente. Se na verdade somos todos iguais mostrando que o que havia em sua lágrima era apenas água e cloreto de sódio.”*

Pela fala de E1 podemos perceber que ele fez tanto denotação quanto conotação. A denotação é o sentido primeiro quando ele somente relata o que está presente na poesia em seu sentido literal. Isso pode ser verificado quando ele diz que a poesia trata de uma mulher que estava a chorar, usou as mesmas palavras do autor. Outra denotação está quando ele fala que pegou as lágrimas para analisar. As conotações começaram a aparecer na sequência quando ele relata que a poesia trata do uso das vidrarias, isso não é dito pela poesia, já uma conotação de E1. A outra conotação está presente quando E1 descreve que tinha que fazer a análise para descobrir se existia algo diferente na lágrima daquela mulher. O texto apresenta esse caráter de multivocalidade pois a poesia é um signo artístico que possui a função estética. E no final E1 consegue fazer conotação em relação a interpretação da poesia e não somente aos conceitos científicos, pois relata sobre o preconceito que está descrito. Abaixo é apresentado um trecho da fala de E2 .

E2 – *“Na primeira estrofe pode ser tratado o químico analítico qualitativo que por meios de experimentos consegue descobrir quais íons estão presentes nas soluções. Depois ele cita tubo de ensaio o que também se usa em analítica, mas para se ter outras coisas para se estudar pode ser usado para estudar sobre vidrarias. E também é dito que o tubo de ensaio estava bem esterilizado, já que isso é muito importante na química, pois é feito isso para que não seja contaminado com outra substância a amostra que estou analisando, pois haveria erro na análise caso estivesse contaminado.... [...] No fim ele diz que nem sinais de negro, que quer dizer que somos todos iguais, não importa a cor, não importa a raça a lágrima de todos têm a mesma composição, então ninguém é melhor que ninguém, somos todos iguais.”*

Podemos perceber que a fala de E2 inicia com conotações e que se apresentam bem diferentes de E1. Pois fala que a poesia relata a realidade dos químicos analíticos que utilizam técnicas para identificar íons. A poesia não fala sobre íons em nenhum

momento, por isso dizemos que nesse momento houve a conotação dos signos apresentados na poesia. Devido E2 estar cursando química relacionou os passos que são retratados na poesia como uma área característica da química. Faz outra conotação quando fala que os tubos de ensaio devem ser esterilizados para seu uso evitar contaminação e também porque em analítica é utilizado tubo de ensaio. Descreve assim como E1, que podem ser trabalhados conceitos sobre vidrarias evidenciando a sua terceira conotação. E no final consegue fazer a interpretação da poesia, dizendo que somos todos iguais. Percebemos também na fala de E2 que o mesmo não efetuou nenhuma denotação, somente conotações, fator este relevante para o objetivo do trabalho que foi eliciar a poesia como signo artístico para promoção de diferentes leituras.

Segue abaixo um trecho da fala do estudante E12.

E12 – “Esta poesia eu gostei muito, achei profunda, de um cunho muito reflexivo, não sendo apenas a química em si. Esta poesia trabalha com analítica, mostrando o que acontece quando adiciona ácido + base; trabalha diferença de pH. E apresenta essa discussão sobre o racismo, a poesia trata isso também, todos nós somos iguais, não se deve haver discriminação por cor, gênero, etnia, enfim acredito que seria um debate interessante nas escolas onde ocorre muito bullying”.

Assim como na fala de E2, o estudante inicia sua fala fazendo conotações sobre a poesia, nos informando que a mesma não deve trabalhar somente com a química, mas também com outras relações. E12 também relata que a poesia retrata a química analítica, porém ele relaciona com ácidos, bases e pH. Na poesia não está evidenciado nenhum desses conceitos, apenas é citado ácidos e bases, então nesse momento podemos inferir que houve uma conotação da poesia. Finaliza sua fala expondo que o texto trata sobre racismo e que poderia ser trabalhado em sala de aula nas escolas. Está presente aí outras duas conotações, pois em nenhum momento da poesia é falado sobre o racismo, E12 deu importância para levar esse signo para ser trabalhado nas escolas e aproveitar a tratar sobre o *bullying* que é um tema muito recorrente nos ambientes escolares. Acreditamos que pela fala de E12 a poesia conseguiu evocar leituras diferenciadas.

Abaixo segue a fala do estudante E9.

E9 – “ Vê uma negra chorando e resolvem coletar lágrima para ver o que tinha nela, observaram que na lágrima dela tinha apenas água, sódio e cloro. Logo analisaram também lágrimas de pessoas que tinham raças e cores diferentes, tinham a mesma composição. Mas na verdade somos todos iguais. Talvez seja lágrimas de sentimento, um sentimento de tristeza? Ou um sentimento de alegria? Será que eram de desespero? Sei lá, são apenas lágrimas. Outra coisa que podemos entender é que todos nós temos independente de raça, cor e gênero, passamos pelas mesmas coisas”.

O que podemos identificar na fala de E9 que ele coloca mais de uma pessoa na poesia, que pelos verbos que estão presentes no texto está incoerente, pois era apenas uma pessoa. Isso nos mostra uma conotação, pois foi a leitura que

fez em relação a poesia. Podemos também atribuir um erro em sua interpretação, pois E9 descreve pela denotação que na água tinha apenas água, sódio e cloro. A denotação ocorre quando relata o que está sendo tratado literalmente na poesia, o equívoco ocorre na descrição que na análise tem cloro. Pelo que está no texto é cloreto de sódio, que apresentam características diferentes entre si. Isso pode ser considerado uma má interpretação do signo, pois relatou substâncias distintas. Outra denotação está presente quando E9 questiona qual é o tipo de lágrima. Até o momento nenhum estudante havia questionado o porquê a mulher estava a chorar, mas mesmo assim ele não conclui do que era essa lágrima. Ressalta-se nesse momento uma denotação em relação a interpretação a poesia ocorre e não somente aos conhecimentos científicos. Dos estudantes até aqui relatados E9 é o único que não faz leituras em relação aos conhecimentos científicos presentes na poesia. Devemos saber que quando escolhemos esse tipo de literatura como a poesia é preciso que sejam contemplados o sentido poético e o científico, que se tenha um equilíbrio em ambos. E9 finaliza dizendo que indiferente de cor, raça ou gênero todos passam pelas mesmas coisas. Que coisas são essas? A professora não fez esse questionamento a E9, e portanto, não conseguimos inferir ao que ele remetia.

O último estudante que será analisado é o E7.

E7 – “Nesta poesia os conceitos químicos ficam mais explícitos, onde o professor pode trabalhar os conceitos de técnicas e análise de determinada substância, composição da matéria, conceitos de ácido, base e sais. Além de trabalhar apenas conceitos, a própria poesia serve como um roteiro experimental, pois no começo ele recolhe uma amostra a ser analisada, faz toda técnica a ser feita, para no final obter o resultado esperado, semelhante ao roteiro experimental que são utilizados em nossas aulas práticas. A partir dessa poesia podemos trabalhar a questão social, fazer um experimento que nem ele fez, analisar uma gota de cada aluno, para mostrar para eles que no final independente de cor, raça, sexo, opção sexual, todos somos iguais”.

O estudante acredita que na poesia os conceitos químicos apresentam-se explícitos e esta sua fala difere dos demais estudantes, pois nenhum deles apresentados nesse trabalho relatou que os conceitos estavam explícitos. Acreditamos que E7 não fez denotação, que seria o sentido literal da poesia, o mesmo faz conotações falando que a poesia trata de técnicas e análise de substâncias. Em nenhum momento da poesia o autor deixa claro que ele está utilizando uma técnica química de análise específica para uma substância. Pela descrição da poesia, ele conduz o leitor a uma leitura semiológica de conotação sobre análises químicas. Para E7, a poesia retrata um roteiro experimental, inferimos isso devido a outros exemplos que ele tem em sua formação quando diz que é semelhante as práticas que eles fazem nas aulas experimentais. Também faz a sugestão de trabalhar com os alunos das escolas a análise de uma gota de cada um deles para mostrar que somos todos iguais. Essa conotação que E7 faz é a mesma que os outros estudantes

descritos acima fazem.

Segundo Galvão (2006), a poesia deste trabalho dentre tantas possibilidades, poderia ser analisado a partir de três perspectivas: I) literária; II) científica; e III) social. Na perspectiva científica “é possível analisar os processos em torno da experimentação, que envolvem um problema a ser resolvido” (SILVEIRA, 2011), que acarreta como os estudantes relataram em determinados procedimentos e técnicas para resolver a análise. Na perspectiva social “tem-se a mensagem sobre o racismo, sobre o preconceito e o sofrimento causado” (SILVEIRA, 2011). Apenas E9 retratou em sua fala a relação do sofrimento que poderia ter causado essa lágrima, o restante dos estudantes conseguiu chegar nesse viés sobre o preconceito. Em relação a perspectiva literária, a poesia foi construída a partir de rimas “com as palavras finais dos segundo e quarto versos de cada estrofe: I) chorar e analisar; II) cuidado e esterilizado; III) frente e transparente; IV) saís e tais; V) lume e costume; e vi) ódio e sódio” (SILVEIRA, 2011). Essa perspectiva nenhum estudantes retratou nos discursos ocorridos entre eles e a professora.

Pelas falas transcritas desses estudantes podemos inferir que a poesia “Lágrima de Preta” trabalhou com a relação entre Arte e Ciência, apresentando uma maneira diferenciada de ensinar conceitos científicos, bem como apresentou-se como signo artístico com função estética de evocação de várias interpretações.

5 | CONSIDERAÇÕES

Os resultados encontrados no trabalho sugerem que o uso do signo artístico poesia como ferramenta didática favoreceu o discurso em sala de aula, bem como provocou várias denotações e conotações, motivo este fundamental para utilizarmos esse tipo de signo nas aulas de ciências.

Além de ter chamado a atenção dos estudantes para trabalhar de uma forma diferenciada o signo artístico por apresentar essa característica semiológica de propiciar a interação tende a potencializar a imaginação e a criatividade facilitando o discurso em sala de aula.

Essas possibilidades em relação as características conotativas da poesia escolhida dependem da disposição do professor em trabalhar com essa proposta diferenciada, pois a poesia em si sozinha não consegue cumprir esse papel, e será pouco efetivo.

Outra contribuição que este trabalho possui é em relação a estreitar laços entre Arte e Ciência, que pelo descrito na fundamentação teórica existem poucos trabalhos com esse viés. A inserção da poesia traz um momento de descontração e pode tornar o ensino mais criativo e participativo.

E por fim, ressaltamos a importância em trabalhar esse tipo de signo com a

formação de professores, pois assim poderemos melhorar esse futuro professor em relação a perspectivas de ensino e formas de inserir seus alunos em um contexto que condiz com suas realidades, apresentando a poesia como uma forma de trabalhar conceitos científicos.

REFERÊNCIAS

ANDRADE, I.B. de; MARTINS, I. Discursos de Professores de Ciências sobre Leitura, *In: Anais do IX Encontro Nacional de Pesquisa em Ensino de Física*, Jaboticatubas, 2004.

BARTHES, R. Elementos de semiologia, 16ª edição. São Paulo: Cultrix, 2006.

CACHAPUZ, A. F. Arte e Ciência: que papel na educação em Ciência? **Revista Eureka sobre Enseñanza y Divulgación de las Ciencias**, v.2, nº 4, p. 287-294, 2007. Disponível em: <https://www.redalyc.org/pdf/920/92040205.pdf>. Acesso em: 25 set. 2019.

COELHO NETTO, J. T., **Semiótica, informação e comunicação**, 3ª edição, Editora Perspectiva, 1990.

COUTINHO, A. **Notas de teoria literária**. 2ª edição. Rio de Janeiro: Civilização Brasileira, 1969.

ESTEVÃO, E. B. L. F., **Sustentação discursiva dialógico-de autoridade por meio de conotação sógnica para a elaboração do significado de Conservação Ambiental**. 2013. 115 f. Dissertação (Mestrado em Ensino de Ciências e Educação Matemática) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2013. Disponível em: <http://www.bibliotecadigital.uel.br/document/?code=vtls000187173>. Acesso em: 18 set. 2019.

FLÔR, C. C. **Leitura e formação de leitores em aulas de química no Ensino Médio**, Tese de Doutorado 2009, 235 f. Tese (Doutorado em Educação Científica e Tecnológica) -Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2009. Disponível em: <https://repositorio.ufsc.br/bitstream/handle/123456789/92247/275216.pdf?sequence=1&isAllowed=y>. Acesso em: 22 set. 2019.

FRANCISCO JÚNIOR, W. E. Estratégias de Leitura e Educação Química: que relações? **Química Nova na Escola**, v. 32, nº 4, novembro, 2010. Disponível em: http://qnesc.sbq.org.br/online/qnesc32_4/03-EA5809.pdf. Acesso em: 17 ago. 2019.

GALVÃO, C. Ciência na literatura e literatura na ciência. **Interacções**, nº 3, p. 32-51, 2006. Disponível em: <https://repositorio.ipsantarem.pt/bitstream/10400.15/225/1/C3.pdf>. Acesso em: 10 fev. 2020.

GEDEÃO, A. **Obra Completa**. Lisboa: Relógio D'Água Editores, 2ª ed., 2007.

GODINHO, N. P. Poesia no ensino médio: em busca do prazer. **Cadernos PDE**, 2008. Disponível em: <http://www.diaadiaeducacao.pr.gov.br/portals/pde/arquivos/813-4.pdf>. Acesso em: 01 jun. 2019.

LABURÚ, C. E.; NARDI, R.; ZÔMPERO, A. F. Função estética dos signos artísticos para promover processos discursivos em sala de aula: uma aplicação durante o ensino do conceito de energia mecânica. **Investigações em Ensino de Ciências**, v. 19, nº 2, p. 451-463, 2014. Disponível em: <https://www.if.ufrgs.br/cref/ojs/index.php/ienci/article/view/88/pdf>. Acesso em: 05 set. 2019.

MIRANDA, D. G. P; COSTA, N. S. **Professor de Química: Formação, competências/habilidades e posturas**, 2007.

MOREIRA, I. C. Poesia na sala de aula de Ciências? A Literatura poética e os possíveis usos didáticos. **Física na Escola**, v. 3, nº 1, p. 17 – 23, 2002. Disponível em: <http://www.cepa.if.usp.br/e->

fisica/apoio/artigosapoio/a07.pdf. Acesso em: 29 ago. 2019.

PERUZZOLO, A. C. **Elementos de semiótica da comunicação**: quando aprender é fazer. Bauru, SP: EDUSC, 222p, 2004.

QUADROS, A. L.; MIRANDA, L.C. A Leitura dos Estudantes do Curso de Licenciatura em Química: analisando o caso do curso a distância, **Química Nova na Escola**, v. 31, nº 4, 235-240, 2009. Disponível em: http://qnesc.sbq.org.br/online/qnesc31_4/03-EA-7608.pdf. Acesso em: 09 jun. 2019.

ROSA, M. I. P.; ROSSI, A. V. **Educação química no Brasil**: memórias, políticas e tendências. Campinas: Átomo, 2008.

SAUSSURE, F. **Curso de linguística geral**, 28ª edição. São Paulo : Cultrix, 2012.

SILVA, C. S. Poesia de António Gedeão e a Formação de Professores de Química. **Química Nova na Escola**, v. 33, nº 2, p. 77-84, 2011. Disponível em: http://qnesc.sbq.org.br/online/qnesc33_2/02-EA10309.pdf. Acesso em: 16 ago. 2019.

TEIXEIRA JÚNIOR, J.G.; SILVA, R.M.G. da. Perfil de Leitores em um curso de Licenciatura, **Química Nova**, v. 30, nº 5, 1365-1368, 2007. Disponível em: <http://www.scielo.br/pdf/qn/v30n5/a52v30n5.pdf>. Acesso em: 14 jul. 2019.

VOLLI, U. **Manual de Semiótica**. São Paulo: Loyola, 2007.

ZANETIC, J. Física e Arte: uma ponte entre duas culturas. **Pro-posições**, v. 17, nº 1, p. 39-57, jan./abr. 2006. Disponível em: <https://periodicos.sbu.unicamp.br/ojs/index.php/proposic/article/view/8643654/11171>. Acesso em: 22 jun. 2019.

ZANOTTO, R. L.; STADLER, R. C. L.; CARLETTO, M.R. A utilização de Haicais como estratégias para o Ensino de Química. *In*: **Simpósio Nacional de Ensino de Ciência e Tecnologia**, 26 a 28 de setembro, UTFPR, Ponta Grossa, 2012.

ALBERTO MAGNO IN CHEMICAL TEACHING: THE COMICS AS A LEARNING METHOD

Data de aceite: 04/05/2020

Ednalva Dantas Rodrigues da Silva Duarte

Departament of Chemistry, Federal University of Roraima (Brazil)

ednalva.duarte@ufr.br

Ismael Montero Fernández

Departament of Organic and Inorganic Chemistry, University of Extremadura (Spain).

ismonterof@unex.es

Cecilia Araujo

Graduate Program in Chemistry, Federal University of Roraima (Brazil)

ABSTRACT: This article is found in a list of text sources that can be entered in the waiting room of the school, as well as in comics to chemistry, introductory images and technique, numbers of the box of Alberto Magno. Within the period of Alchemy. The technique developed was first a lecture on the figure of Alberto Magno, step by step for the studies and questioning on the aspects of speech and finally the comics were drawn by the aloun, where youam what for them was the most studied figure, thus being a more didactic method for students to fix the studied concepts.

KEYWORDS: Alchemy; Teaching strategies; Chemistry Teaching.

1 | INTRODUCTION

Currently, it is necessary to implement new teaching methods in the classroom in order to arouse students' curiosity about scientific knowledge and interest in science. According to Mendonça (2010), one of the useful aspects of comics is to promote reading for those who are not motivated to read another genre, being as complex a genre as the others in terms of its discursive functioning.

This genre of comics was marginalized until the 1990s, but later on they gained space in the classroom, mainly due to factors in the change in the conception of language that came to be understood as a social and ideological phenomenon (Silva and Brito, 2018). According to Leite (2017), highlights the didactic-pedagogical importance of the use of comic books in chemistry teaching, being considered as an incentive for reading, discussion of the scientific content studied and as well as the use of dramatization and scientific dissemination. Outstanding learning for the student.

The comics present drawings that must be in perfect harmony with the written text and the textual sequences are predominantly

narrative with typological heterogeneity. The comics, present a kind of playful activity, since in the figures, sometimes are presented humorous part, with own language systems and reading rules where we always have a game between the characters and symbols used, own narrative where There is always a balance between art and playfulness (Huizinga, 2001; Guyot, 1994).

The fixation of knowledge through this technique that can be considered at the same time playful, leads the student to seek a stress free performance where the student can better secure the knowledge and at the same time helped in the construction of new discoveries (SANTOS, 2001). For Ferreira et al. (2009), the use of comic books is a facilitating tool for chemistry teaching since students may have a very different view of chemistry from the one we imagine and understand.

Cool and Teberonsky (2004), drawing is one of the ways man uses to communicate ideas, lived situations, and serves to inform what is difficult to explain with words. According to Santos and Paixão (2015), in the teaching of chemistry, the use of drawing is not very common, although it is defended as a psychological instrument that contributes to mental activity regarding the storage of information and control of the pedagogical action of the individual. and focus, is still little used as a strategy to encourage learning by chemistry teachers. In this work, this form of knowledge manifestation was used in the elaboration of drawings that portray Alberto Magno contributions to the alchemist knowledge, aiming at motivating the students to read and discuss the theme for their formation as future chemistry teachers.

2 | MATERIAL AND METHODS

The type of research used in this work is qualitative/exploratory based on a proposal for the classroom that includes a lecture by a researcher about the figure of Alberto Magno in the context of Alchemy and later the use of comics for Conceptual reorganization of the students of the lecture.

The discipline History and Philosophy of Chemistry (QA211), is a compulsory subject of the curriculum of the Degree in Chemistry at the Federal University of Roraima (Brazil), taught in the first semester of the degree with a workload of 60 teaching hours.

The syllabus of the course covers a history of chemistry, analyzing classical theories such as Aristotle's theory of four elements, chemistry in Europe, until it ends with the importance of the history of chemistry in Brazil.

Taking advantage of the Federal University of Roraima, it has students and researchers from other countries, including the European continent, where they are invited to give lectures on the subject, speaking to students from Brazil from their own experience, where students can fix their knowledge from another expectation

or different look.

In this case, the methodology approached was to analyze the figure of Alberto Magno, first through a lecture where his life, his work within the History of Chemistry and its current repercussion, especially considered as patron of the science faculties in Europe, where each 17 November, the day of his party, is celebrated at the different colleges. Subsequently students were given a questionnaire about the work developed for students to answer. Finally it was proposed for the students to develop the most relevant to them about what was presented in the lecture through comics, in order to evaluate their understanding about the studied subject that was Alberto Magno, so the students stimulated their creativity and explored new characteristics of formatting of comics.

3 | RESULT AND DISCUSSION

The work was divided into three stages. In the first stage the students were presented with a lecture about Alberto Magno, which highlighted the historical context, the character's contribution to the history of chemistry and finally about the current repercussions of Alberto Magno in the scientific field. Afterwards, the students were given a questionnaire where they would highlight the most relevant aspects of the presentation, that is, those subjects that most attracted the student's attention and, finally, these most representative aspects were drawn in the comic and presented to the other students.

3.1 Lecture

The first part of this work consisted of giving a lecture on the figure of Alberto Magno by a doctoral student from Spain whose main points that were addressed in the lecture entitled "Alberto Magno: from alchemist in the thirteenth century to saint in the twentieth century" with the points to be addressed: the historical context of the character in question between the years 1205-1280, arousing interest to students with the representative cities in the life of Alberto Magno: Launingen (Germany) city where he was born, Bolonia (Italia) y por last his funeral chapel in the cathedral of Colonia (Germany).

The lecture begins with the autobiographical data of the saint. He was born between 1193 and 1207 and died in the year 1280 where he devotes his life to developing different scientific studies with an interest in nature while at the same time introducing the ideas proposed by Aristotle since until then only the ideas proposed by Platon (LIMA, 2009).

After the introduction, the speaker went into the work of Alberto Magno and his

relationship with the natural sciences. In the first place his interest in the natural things that Alberto Magno himself calls in Latin *quod est and quo est*, and his influence on his work of Aristotelian thought. Among this interest in the natural sciences writes a work called *De Falconibus*, where he presents an impressive knowledge between birds of prey and other birds used in hunting, but more for chemists, his most important contribution is the link with Alchemy, highlights the discovery. Arsenic, being another of the relevant aspects of the lecture with the students of History and Philosophy of Chemistry.

Different historians of the history of science attribute to Alberto Magno the discovery of this chemical element, being isolated around 1250, but was known by the alchemists but was never isolated until Alberto Magno heated the mixture of the oropiment mineral, the arsenic salt whose name is arsenic trisulfide (As_2O_3) (FRIEDEN, 2012; SAN MARTIN, 2010). Within the period of Alchemy, Alberto Magno's most important work was *De mineralibus*, where he presents an important geological and mineralogical study on the nature of minerals and metals (SAN MARTIN, 2010).

Another interesting point about this character was his relationship with the Catholic Church, always showing that the Church was not totally against the study of nature and science, but he was always careful and respected the authority of the Church and tradition until the point of not publishing much of his work, especially in the area of astronomy and physics, where he thought they were very advanced theories at that time.

Within the natural sciences, as has been said, he has a keen interest in astronomy, where he states that there is a microcosm that is embedded within a macro cosmos, where celestial bodies followed patterns and cycles similar to those observed on earth.

The final point of the lecture was the prominence within the Catholic Church to be included in the saintly in the masses of memory of Saint in the liturgy of November 15th, since the seventeenth century, since in the year 1622, was canonized by Pope Gregory XV and 16 December 1931, he was proclaimed Doctor of the Church and since 1941 is considered patron of science and especially of Chemistry, being the 15th of November holiday in the Faculties of Sciences of Spain, characterized that day by the academic acts in honor to Santo Alberto Magno, with lectures, appointments of new doctors, awards to distinguished students who were trained during the year, etc.

3.2 Questions

The two questions proposed to the students were: a) to explain the importance of studying the figure of Saint Alberto Magno in the context of Alchemy and b) what

is the contribution of Saint Alberto Magno in his formation as a future graduate in chemical sciences.

Regarding the analysis of student's answers to questions, in relation to question (i) Alberto Magno ability to reconcile his faith and curiosity to deepen his knowledge of nature using rationality and intellect, as well as the discovery of arsenic, is highlighted and their contributions to the study of stones and minerals. Regarding question (ii), the answers highlighted Alberto Magno persistence and perseverance in overcoming the adversity of thought, religious and scientific knowledge, in the search for answers for a better understanding of Nature, as well as in disseminating knowledge. Beyond the search for the balance between religion and science.

3.3 Drawing Presentation

The presentation of the drawings impressed not only by the beauty, see figures 1-4, but mainly by the type of information.



Figure 1- Alberto Magno between science and religion.

In the drawing presented in Figure 1, the student reflects elements clearly related to the most outstanding lecture. As central image we have Alberto Magno with the clothes of bishop (miter and red chasuble) carrying in his hands the proper attributes of writing, since the character was a writer. The other aspect to highlight that caught the student's attention, being at the same time one of the most relevant aspects of his life, unlike other scientists of the time was the relationship he highlights between science and religion. Although he was cautious, he said that science was not about religion, so the student put on the left side a drawing of an atomic model and on the right side a Latin cross symbolizing the Catholic religion and between the two symbols an arrow reversible highlighting precisely this subject highlighted in the

life of the saint. This aspect highlighted in the saint's life of reconciling his faith with the scientific interest besides being shown in Figure 1, was the most highlighted by the students in the analysis of the questionnaire.



Figure 2- Alberto Magno is Alchemy.

Figure 2 presents another of the facets that the speaker addressed about the figure of Alberto Magno, where he is presented as a magician as he showed some sympathy for Alchemy and his discovery of the chemical element of atomic number 33, coined with the name Arsenic through heating the arsenic sulfide (As_2S_3) with some kind of soap, so the student designed the fire with cauldron heating representing the synthesis of arsenic.

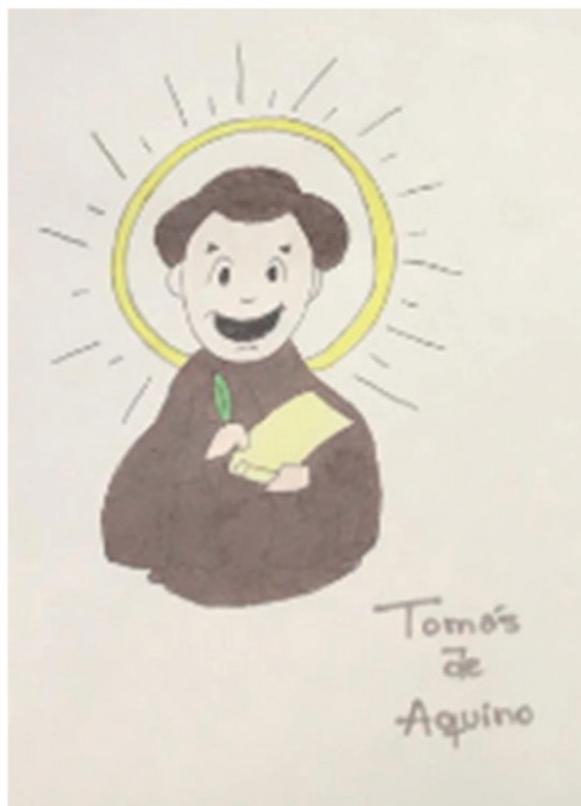


Figure 3- Thomas Aquino.

In Figure 3, another prominent aspect of the life of Alberto Magno is presented, highlighted in the lecture given by Thomas Aquinas, besides professing the same Order as Alberto Magno, the order of preachers.

4 | CONCLUSION

The use of comic books as a didactic teaching tool is a didactic resource that promotes the fixation of scientific knowledge by students through a more flexible and at the same time more dynamic way of learning, since with this more playful and creative methodology the student can be stimulated to study the history of chemistry.

On the other hand, doing this kind of activities with students who are beginning their studies in chemistry has a good acceptance among them, since besides activating their creativity, it is a playful didactic resource, and the student learns having fun at the same time that promotes scientific knowledge.

In the elaboration of this work, the students touched different capacities as was the action, discursive and linguistic-discursive abilities, so this textual genre was used by the students. The use of drawing as an expression of learning in the discipline of History and Philosophy of Chemistry proved to be efficient and appropriate as an instrument for assessing student learning. In fact, this experience enabled a greater autonomy of the student on the subject studied. With the illustrations developed by the students, we were able to arouse in them motivation for the study of chemistry.

REFERENCES

- Cool, C., Teberosky, A (2004). *Aprendendo Arte: Conteúdos essenciais para o ensino Fundamental*. São Paulo: Ática, p. 9-29.
- Ferreira, D. M., Fraceto, L. F., Fraceto., Leonardo F. (2009). *Histórias em quadrinhos uma ferramenta para o ensino de Química*. In: 7º Simpósio Brasileiro de educação Química, 12-14 jul.
- Frieden, E. (2012). *Biochemistry of the Essential Ultratrace Elements*. New York: Springer Science & Business Média.
- Leite, B.S. (2017). Histórias em quadrinhos e ensino de química: propostas de licenciados para uma atividade lúdica. *Revista eletrônica Ludos Scientiae*, 1(1), 58-74.
- Lima, J.P. (2009). The Zoological Doctrine of Saint Albert the Great. *STUDIUM*, 15(1), 29-51.
- Mendonça, M. R. S. (2010). *Um gênero quadro a quadro*. Em A. P. Dionísio, A. R. Machado e M. A. Bezerra (Eds.), *Gêneros textuais & ensino* (pp. 209-224). São Paulo: Parábola editorial.
- San Martín, L.O. (2010). Alberto Magno: Patrón de los científicos. *Revista de Química PUCP*, 24(1), 26-30.
- Santos, J. P. M., Paixão, M. F. M. (2015). *O Desenho no Ensino de Química: Uma análise através das concepções e perspectivas dos estudantes do ensino médio*. XI SPPGDCI, 26-27/nov.
- Santos, S. M. dos. (2001). *A Ludicidade como Ciências*. São Paulo: Editora Vozes.
- Silva, T.S., and Brito, A.R. (2018). Developing the language skills in the production of the comics genre (comics). *Revista Prática Docente (RPD)*, 3(2), 427-443.

ESTUDO QUÍMICO DE PINTURAS RUPESTRES DO SÍTIO ARQUEOLÓGICO TOCA DA BAIXA DO CAJUEIRO POR FRX PORTÁTIL E SUAS IMPLICAÇÕES PARA A CONSERVAÇÃO

Data de aceite: 04/05/2020

Data de submissão: 17/04/2020

Maria Conceição Soares Meneses Lage

Universidade Federal do Piauí, Curso de Arqueologia
Teresina – PI

Wilkins Oliveira de Barros

Universidade Federal do Piauí, Departamento de Química
Teresina – PI

Iasmin Maria Rodrigues de Sales Vieira

Universidade Federal do Piauí, Curso de Arqueologia
Teresina – PI

Anibal Gustavo Sousa Oliveira

Universidade Federal do Piauí, Departamento de Química
Teresina – PI

Andressa Carvalho Lima

Universidade Federal do Piauí, Departamento de Química
Teresina – PI

Benedito Batista Farias Filho

Universidade Federal do Piauí, Departamento de Química
Teresina – PI

do Cajueiro é um abrigo sob rocha localizado no município de Castelo do Piauí (Piauí- Brasil) e contém diversidade de cores, formas e estilo de arte rupestre. Contudo, apresentava diversos problemas de conservação, os quais demandavam ações imediatas de intervenção a fim de preservá-lo para gerações futuras. Para este trabalho foram analisadas amostras de pigmentos pré-históricos de diferentes cores por meio da Microscopia Óptica e Fluorescência de Raios X portátil *in situ* visando caracterizá-los quimicamente e dar subsídios aos trabalhos de conservação de arte rupestre. As análises de pigmentos apresentaram como elemento principal o Fe (1,17 a 4,49% m/m) responsável pelas variedades de cores. Pode-se observar pelo menos duas classes de pigmentos presentes no sítio, aqueles contendo Mn (0,034 a 0,7073%) e de Zr (0,012 a 0,041%) e outra com ausência destes. Este trabalho é um subsídio para os trabalhos de conservação a serem realizados no sítio arqueológico Toca da Baixa do Cajueiro.

PALAVRAS-CHAVE: Arte Rupestre. Análise elementar. FRX portátil. Arqueometria. Conservação de Arte Rupestre.

RESUMO: O Sítio Arqueológico Toca da Baixa

CHEMICAL STUDY OF ROCK ART FROM THE ARCHAEOLOGICAL SITE TOCA DA BAIXA DO CAJUEIRO BY PORTABLE FRX AND ITS IMPLICATIONS FOR CONSERVATION

ABSTRACT: The archaeological site Toca da Baixa do Cajueiro is a rock shelter located in the municipality of Castelo do Piauí (Piauí- Brazil) and contains a diversity of colors, shapes and rock art style. Although, it presents several conservation problems that require immediate intervention actions in order to preserve it for future generations. For this research, samples of prehistoric pigments of different colors and shapes were analyzed using Optical Microscopy and Portable X-Ray Fluorescence in situ, aiming to characterize them chemically and provide subsidies to the conservation works of rock art. The pigment samples presented Fe (1.17 a 4.49% m/m) as the main element responsible for the color varieties. It is possible to observe at least two classes of pigments present in the sites, those containing Mn (0.034 to 0.7073%) and Zr (0.012 to 0.041%) and those without them. This work is a subsidy for the conservation interventions to be execute at the archaeological site Toca da Baixa do Cajueiro.

KEYWORDS: Rock art. elemental analysis. portable XRF. Archaeometry. Conservation of rock art.

1 | INTRODUÇÃO

O sítio arqueológico Toca da Baixa do Cajueiro é um abrigo de pequeno porte localizado às margens da rodovia PI 226 na cidade de Castelo do Piauí, estado do Piauí, sob as coordenadas 24M 233771E 9403888N com cerca de 415 m acima do nível do mar (Figura 1).

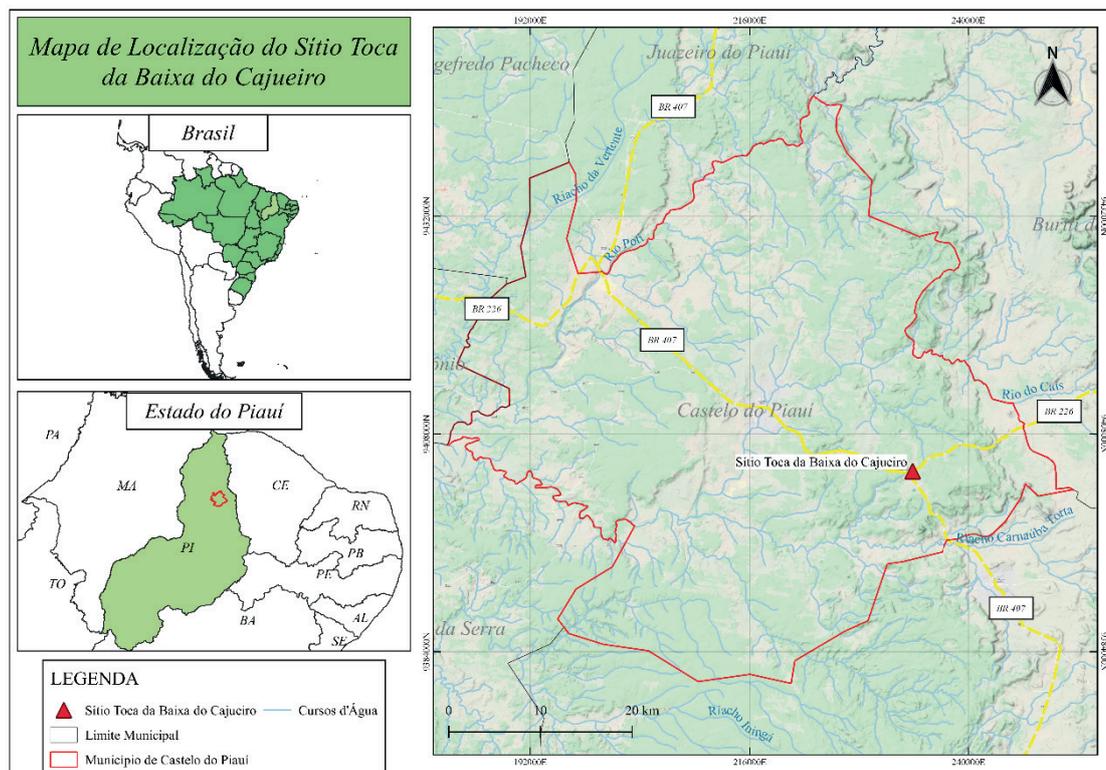


Figura 1 – mapa de localização geográfica do sítio arqueológico Toca da Baixa do Cajueiro

O paredão rochoso mede cerca de 3,706 metros e apresenta profundidades entre 0,567 e 3,897 metros. É composto por arenito tendo dispostas em sua estrutura parietal pinturas rupestres, em sua maioria, de linhas cruzadas, círculos, caracois e marcas de mãos. O sítio é rodeado por vegetações nativas, inclusive o cajueiro citado em seu nome, o que dificulta parcialmente sua visibilidade (Figura 2A). Embora se encontre em local de fácil acesso, por ser nas proximidades de uma rodovia, é necessário um considerável esforço físico para alcançar as pinturas que estão, aproximadamente, entre 2 e 3 metros de altura e uma plataforma elevada a 2,156 metros do nível do solo. Sobre o estado de conservação do sítio arqueológico, devido a facilidade de acesso, o sítio passa por problemas de origem antrópica, como a ação de pichadores que escreveram a palavra “OS CÃES” em tinta spray de cor preta sobrepondo as pinturas rupestres (Figura 2B).



Figura 2 – o sítio arqueológico Toca da Baixa do Cajueiro (A) vista geral da entrada do sítio (B) pinturas rupestres e o principal problema de conservação de origem antrópica

Como forma a complementar à ciência da Conservação, a Arqueologia vai de encontro com outras áreas do conhecimento, como as ciências naturais e exatas (química, física, biologia, matemática, estatística etc), que quando aplicadas no contexto arqueológico passa a ser uma subárea de estudo denominada arqueometria (ARTIOLI, 2010; POLLARD E HERON, 2008). Os estudos envolvendo a arqueometria na ciência da conservação tem sido relevantes para auxiliar na preservação de inúmeros sítios de arte rupestre no Brasil (Cavalcante, 2018; Lage e Lage, 2014) e no mundo (BAYARRI et al., 2019; MAY et al., 2020; ROSINA et al., 2019), pois é possível propor medidas interventivas e preventivas a fim de desacelerar o desgaste natural e/ou antrópico bastante comum considerando que as pinturas estão propícias ao intemperismo e ações danosas resultante de atividades humanas, respectivamente (NHAMO, 2018).

Sob a perspectiva arqueométrica se faz necessário entender a dinâmica natural da rocha e dos pigmentos rupestres no que tange aos aspectos morfológicos e físico-químicos, ações importantes para direcionar o trabalho do conservador na

tomada de decisões sobre como proceder para remoção dos principais problemas de conservação sem agredir o patrimônio arqueológico.

Para realização de tais trabalhos é importante o uso de técnicas físico-químicas de preferência não-destrutivas e de caráter portátil, pois permitem a realização de medidas in situ sem a necessidade de coleta de amostra. A Fluorescência de Raios X (FRX) portátil tem sido muito utilizada para as análises arqueométricas e aplicada para diversos tipos de vestígios do patrimônio cultural, como cerâmicas, ossadas humanas, materiais líticos e pinturas rupestres (CALZA et al. 2006; NEWMAN e LOENDORF, 2005; HOU et al, 2004; VANDENABEELE e DONAIS, 2016).

A espectrometria de Fluorescência de Raios X é uma técnica analítica não-destrutiva que permite identificar os elementos químicos ($Z > 11$) presentes em uma amostra (análise qualitativa) e desse modo estabelecer a proporção em que cada elemento se encontra (quantitativa). A FRX utiliza uma fonte de radiação de elevada energia (radiação gama ou radiação X) que é necessária para provocar a ejeção de um elétron da camada interna de um átomo, formando uma vacância que é ligeiramente preenchida por um elétron da camada mais externa (processo de emissão) seguida da liberação de energia que é característica de cada elemento presente na amostra (HOU et al, 2004, SKOOG et al., 2016; VANDENABEELE e DONAIS, 2016).

Diversos têm sido os trabalhos disponíveis na literatura que utilizam a FRXp na análise de pigmentos rupestres visando a sua caracterização química a fim de propor aspectos tecnológicos utilizados por povos pré-coloniais no preparo da tinta ou mesmo em trabalhos de conservação visando determinar a composição química dos pigmentos para só então propor ações interventivas de conservação (RIFKIN et al., 2016; SANTOS et al., 2018; GAY et al., 2016; LEBON et al., 2019; BECK et al., 2014; SEPULVEDA et al., 2015).

Assim, o objetivo deste trabalho foi determinar a composição química elementar por Fluorescência de Raios X portátil da paleta artística da arte rupestre do sítio arqueológico Toca da Baixa do Cajueiro (Piauí - Brasil) a fim de direcionar tais resultados aos trabalhos de conservação.

2 | PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

2.1 Amostras

Foram selecionadas oito pinturas rupestres, considerando inicialmente uma inspeção visual do paredão rochoso e utilizando como critério de escolha as tonalidades de cores presentes no sítio arqueológico (Figura 3). Das oito pinturas foram separadas para estudo nove amostras que receberam códigos de identificação:

SBC que se refere às iniciais do sítio e a sequência de amostragem que variou do 1 ao 9, com destaque a amostra SBC 6 que se trata de uma pintura policromática nas cores vermelha (V) e amarela (A).

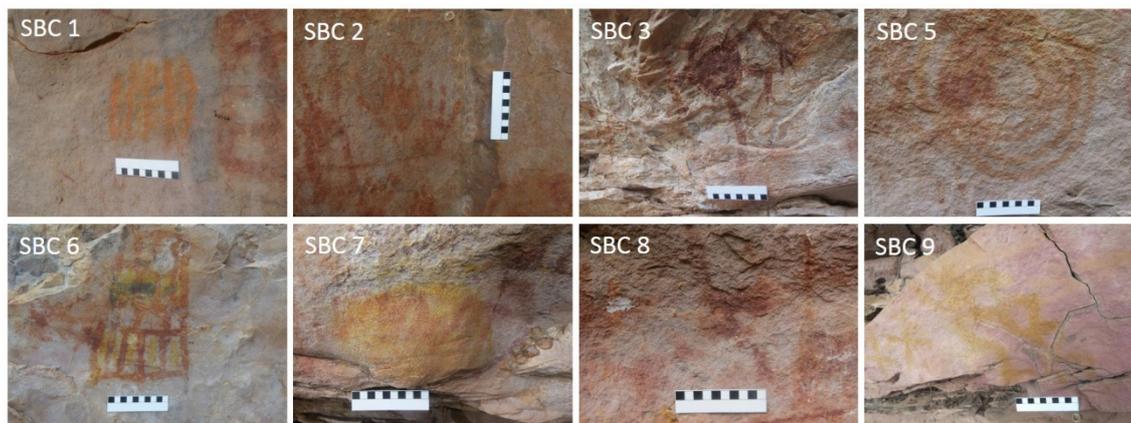


Figura 3 – A arte rupestre presente no sítio Toca da Baixa do Cajueiro selecionadas para realização das análises.

As pinturas rupestres selecionadas tiveram sua coloração referenciada por meio do sistema de código Munsell, entre cores que variavam de amarelo claro ao vermelho escuro, como pode ser observado na Tabela 1.

Amostras	Código Munsell	Referência de cor
SBC 1	2,5 YR 6/8	Vermelho claro
SBC 2	2,5 YR 3/6	Vermelho escuro
SBC 3	10 R 3/6	Vermelho escuro
SBC 5	2,5 YR 4/8	Vermelho
SBC 6 A	7,5 YR 7/8	Amarelo avermelhado
SBC 6 V	10 R 4/6	Castanho amarelado escuro
SBC 7	10 R 3/4	Castanho amarelado escuro
SBC 8	7,5 YR 6/6	Amarelo avermelhado
SBC 9	10 YR 8/8	Amarelo

Tabela 1. Código de cores munsell.

2.2 Caracterização morfológica e químico elementar

As amostras de pigmentos rupestres foram examinadas *in situ* sob a ocular de um microscópio óptico portátil (Handheld ProScope CSI) com conexão USB ao computador. As imagens foram obtidas utilizando lentes (Scalar) de 30 e 100x realizando um exame rigoroso das tintas.

Efetou-se as análises de pFRX dos pigmentos e do suporte rochoso a fim de conhecer suas propriedades e constituição química elementar. A análise elementar foi realizada em um espectrômetro pFRX (Thermo Fisher Scientific, modelo Niton XL3t Ultra portátil), equipado com tubo de raios-X com um anodo de prata e um

detector de deriva de silício (SDD). O tubo possui uma voltagem máxima de 50 kV, corrente de 200 μA e 2W de potência, e apresenta uma câmera CCD acoplada que permite visualizar o ponto no qual foi feita a medida e registrá-lo junto ao resultado analítico. O analisador foi configurado para o Modo Mineração Cu/Zn o qual funciona com quatro filtros distintos a fim de que forneçam uma melhor sensibilidade para vários elementos específicos. Os filtros são denominados “Main, Low, High e Light” e estão descritos com a faixa de elementos que o abrangem (Tabela 2).

Filtros	Elementos analisados
Main	Sb, Sn, Cd, Ag, Mo, Nb, Th, Zr, Y, Sr, U, Rb, Bi, Au, Se, As, Pb, W, Zn, Cu, Ni, Co,
Low	Fe, Mn, Cr, V, Ti
High	Cr, V, Ti, Ca, K, Nd, Pr, Ce, La, Ba, Sb, Sn, Cd, Ag
Light	Al, P, Si, Cl, S, Mg

Tabela 2. Filtros utilizados no Modo Mineração e elementos analisados pelo pFRX.

As amostras foram analisadas utilizando um ponto focal de incidência de raios X de 3 mm de diâmetro e tempo de análise de 120 segundos (sendo 30 segundos para cada filtro) realizada sob atmosfera. As medidas foram realizadas *in situ* e em triplicadas em diferentes pontos das amostras a fim de garantir a representatividade das medidas.

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 4 mostra as imagens com detalhes da camada pictórica no suporte rochoso analisada por meio do microscópio óptico, as quais permitem verificar aspectos morfológicos da pintura rupestre, como por exemplo, desgaste, espessura, tamanho de partículas, misturas de materiais, entre outros. A avaliação destes parâmetros é indispensável para se obter dados microscópicos da arte rupestre e assim constituir um primeiro levantamento sobre o seu estado de conservação.

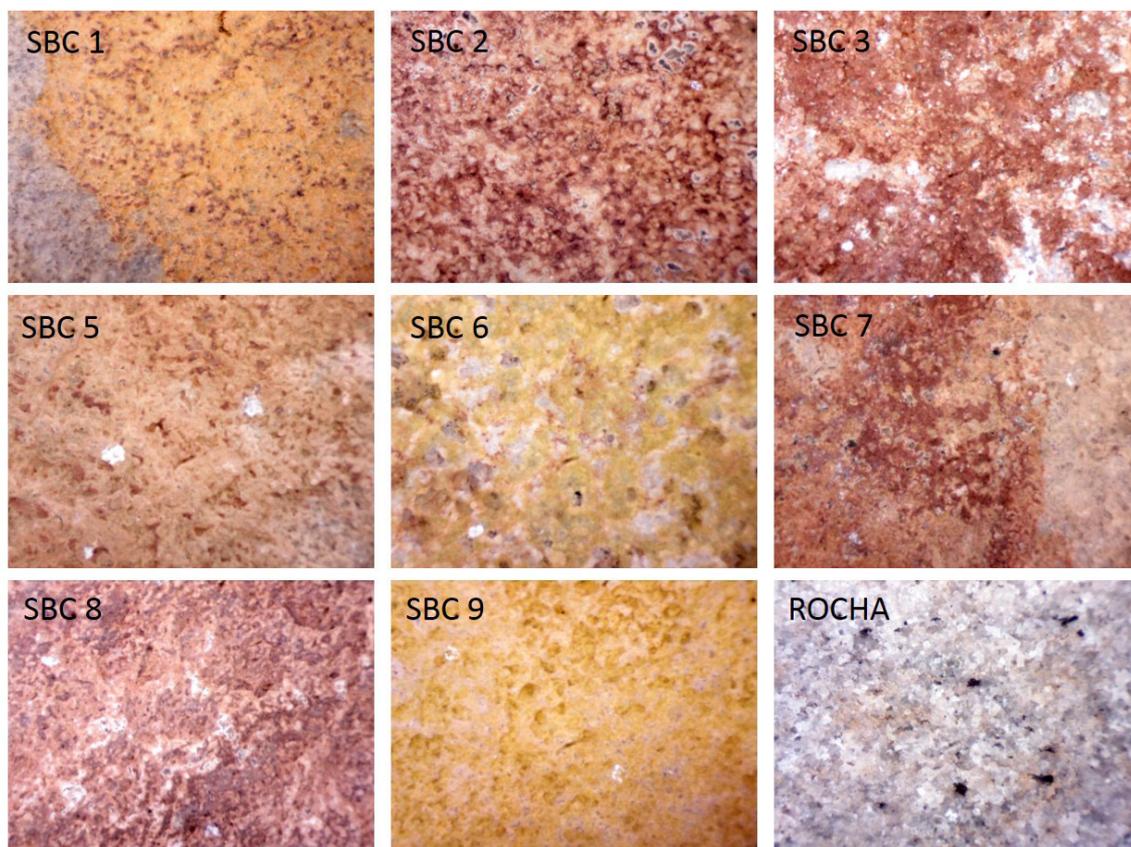


Figura 4 – Imagens microscópicas com lente de 50X. (SBC 1) laranja, (SBC 2) vermelho, (SBC 3) vermelho, (SBC 5) laranja, (SBC 6 A e V) vermelho sobre amarelo, (SBC 7) vermelho sobre amarelo, (SBC 8) vermelho escuro, (SBC 9) amarelo e (SBC 11) rocha.

Os exames morfológicos das amostras revelam que os pigmentos rupestres se encontram bastante aderidos ao suporte rochoso, espalhados uniformemente sobre toda a superfície dando ideia de uma aplicação mais bem elaborada da arte rupestre. Essas observações levantam a ideia de que a tinta rupestre pode ter sido preparada e aplicada no estado líquido, sendo uma característica do aspecto tecnológico dos povos que o elaboraram. Os exames microscópicos da matriz rochosa (SBC 11) mostram que ela possui uma superfície irregular com a presença de grãos de quartzo granulometricamente pequenos fornecendo aspecto esponjoso. Esta característica estrutural da rocha facilita a dispersão da tinta rupestre sobre o suporte, principalmente quando a mesma se encontra no estado líquido, como foi o caso das amostras de pigmentos examinadas.

Sobre os aspectos da conservação da arte rupestre, microscopicamente ela se encontra em sua maioria intacta com problemas pontuais como a presença de fragmentos de eflorescências salinas que sobrepõem os pigmentos rupestres. Além disso, outros problemas de origem natural também são recorrentes no sítio, como microalgas, raízes de plantas e insetos construtores, no entanto, o maior problema refere-se a pichação, pois o *spray* da tinta se espalhou por regiões circunvizinhas afetando direta e indiretamente todo o paredão de arte rupestre. Devido ao fato da tinta *spray* ter afetado algumas pinturas rupestres houve a necessidade de

determinar a composição química elementar da paleta artística pré-histórica a fim de inequivocadamente utilizar um solvente químico removedor do depósito de alteração (tinta *spray*), mas que não agrida diretamente o painel rupestre.

A primeira questão a abordar nas análises químicas realizadas por FRX remete-se a heterogeneidade e desgastes nas amostras de pigmentos. Por se tratar de uma técnica pontual, a utilização de uma única medida analítica não seria suficiente para expressar com representatividade a composição química elementar da amostra. Para superar tal problemática as medidas foram realizadas em diferentes pontos da arte rupestre cujos resultados são apresentados na Tabela 3.

	% (m/m)				
	SBC1	SBC2	SBC3	SBC5	SBC6 A
Zr	0,041 (1)	0,025(2)	-	0,033 (1)	0,0126 (2)
Fe	2,8 (6)	2,067(3)	4,1(4)	1,63 (7)	4,49 (6)
Mn	0,065(3)	0,04 (1)	-	0,7073 ()	0,034 (1)
Ti	1,1 (2)	0,99 (7)	0,20 (4)	0,65 (2)	0,50 (5)
Ca	0,132 (6)	0,75(2)	0,074 (8)	0,35 (3)	0,33 (4)
K	0,85 (8)	0,94 (2)	0,53 (1)	0,70 (1)	1,85 (5)
Al	5,4(4)	5,5 (9)	4,8 (6)	3,5 (4)	5,2 (9)
P	8,1 (1)	10,3 (1)	4,6 (5)	6,7 (4)	5,7 (1)
Si	7,6(5)	7,7 (9)	15,3 (2)	7,9 (4)	7,8 (2)
S	3,2 (1)	1,5 (1)	0,97 (1)	0,99 (3)	3,2 (8)

	% (m/m)				
	SBC6 V	SBC7	SBC8	SBC9-	ROCHA
Zr	0,012 (1)			0,027 (8)	
Fe	4,4 (1)	1,17 (9)	2,5 (1)	3,1 (1)	0,70 (1)
Mn	0,034 (3)	-	-	0,16 (2)	-
Ti	0,50 (1)	0,24 (4)	0,83 (1)	0,89 (1)	0,64 (1)
Ca	0,33 (3)	0,35 (5)	0,57 (2)	0,41 (8)	0,02 (1)
K	1,85 (1)	1,01 (5)	1,30 (1)	2,65 (6)	1,40 (1)
Al	5,2 (8)	7,0 (6)	4,4 (1)	5,2 (1)	4,1 (1)
P	5,7 (1)	9,3 (5)	8,4 (1)	11,9 (1)	0,16 (2)
Si	7,8 (2)	16,6 (1)	7,4 (2)	5,8 (8)	22,4 (2)
S	3,2 (7)	1,1 (6)	0,92 (3)	0,69 (1)	4,8 (3)

Tabela 3 – concentração elementar dos pigmentos rupestres e suporte rochoso em porcentagem (média com os correspondentes desvios padrão).

As análises por FRX portátil apresentaram como elementos principais o Al, Si, K, S, P e Fe e em porções menores o Ti, Mn, Ca e Zr. Para obtenção de interpretações inequívocas foi realizada a análise do suporte rochoso onde, para alguns elementos, foram observadas diferenças marcantes quando comparadas com os elementos

que compõem o pigmento rupestre. Como exemplo desta comparação podemos citar o teor de Si, 22,4% m/m da rocha, uma vez que se trata exclusivamente de uma matriz silicatada e o teor de Fe de 0,70% m/m bem inferior aos dos pigmentos.

O ferro é comumente o elemento mais apontado em pigmentos rupestres nas cores vermelhas e amarelas e em amostras argilosas como ocres ou em minerais rochosos, aparecendo em conjunto com os elementos Al, Si e K (SEPULVEDA et al., 2015).

Os teores de Fe encontrados para os pigmentos variaram de 1,17 a 4,49% (m/m). As diferenças observadas nos teores de Fe entre as tonalidades de vermelho, bem como entre o vermelho e o amarelo deve-se a alguns fatores como a espessura da camada de tinta que foi aplicada na superfície rochosa para preparo da arte rupestre, ou devido ao desgaste das tintas que com o passar dos tempos se desbotaram substancialmente. Como exemplo podemos citar as amostras SBC 2 (2,067%), SBC 5 (1,63%), SBC (1,17%) que apresentaram teores menores, uma vez que se trata de uma tinta mais desgastada do que as amostras SBC 3 (4,1%), SBC 6V (4,4%) e SBC 8 (2,5%) que se encontram mais preservadas.

O cálcio foi detectado em um teor de 0,02% na amostra do suporte rochoso, valor inferior em relação aos pigmentos rupestres (0,074 a 0,75%). O cálcio pode ser derivado de depósitos salinos presentes nos pigmentos, no entanto, foi selecionada cuidadosamente uma área para análise de modo a evitá-lo. Dessa forma, pode-se sugerir o uso de aditivo químico a base de cálcio para melhoria das propriedades da tinta, ou mesmo, se tratar de um componente da própria matéria-prima.

Por fim, pode-se observar que as amostras SBC 1, SBC 2, SBC 5, SBC 6A, SBC 6V e SBC 9, apresentaram teores significativos de Mn (0,034 a 0,7073%) e de Zr (0,012 a 0,041%) que se encontram ausentes no suporte rochoso. Tais elementos podem ser indicativos de uma matéria-prima diferenciada para o preparo das tintas pré-históricas.

4 | CONCLUSÃO

A utilização de técnicas de exame e análise com características portáteis aplicadas em arqueometria é sem dúvida a tendência para os trabalhos de conservação em arte rupestre, considerando que tais patrimônios devem ser preservados e com isso, a exclusão das etapas de coleta de amostra.

O uso da técnica de Fluorescência de Raios X portátil na detecção química elementar das amostras de pigmentos rupestres mostrou ser um instrumento importante por seu caráter não destrutivo, multielementar, rapidez nas medidas e escolha precisa do ponto focal de análise evitando assim interpretações equivocadas.

Os pigmentos rupestres foram preparados por um mineral a base de ferro que

proporcionou a variedade de cores presentes no sítio arqueológico em estudo. Além disso, pode-se perceber a existência de pelo menos dois grupos de matéria-prima utilizada para elaboração da arte rupestre: a primeira contendo uma quantidade expressiva de Mn e Zr e a outra com a ausência destes elementos.

Apesar do sítio arqueológico Toca da Baixa do Cajueiro conter em destaque um problema antrópico (pichação), o seu estado de conservação é bom, com apenas presenças pontuais de origem natural. Por fim, os exames e análises realizados permitiram avaliar a forma morfológica que a arte rupestre se encontra, a composição química do suporte rochoso e dos pigmentos, dados importantes que servirão de base para trabalhos de conservação.

AGRADECIMENTOS

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pela concessão das bolsas de Iniciação Científica a Wilkins O. de Barros e Iasmin Maria R. de Sales Vieira e da bolsa de Produtividade em Pesquisa à Maria Conceição S. Meneses Lage (Processo 304915/2014-9)

REFERÊNCIAS

ARTIOLI, G. **Scientific Methods and Cultural Heritage: An introduction to the application of materials science to archaeometry and conservation Science**. Oxford: Oxford Scholarship, 2010.

BAYARRI, V.; SEBASTIÁN, M. A.; RIPOLL, S. **Hyperspectral Imaging Techniques for the Study, Conservation and Management of Rock Art**. *Applied Science*, v. 9 (23), 5011, p. 1-22, 2019.

BECK, L.; ROUSSELIÈRE, H.; CASTAING, J.; DURAN, A.; LEBON, M.; MOIGNARD, B.; PLASSARD, F. **First use of portable system coupling X-ray diffraction and X-ray fluorescence for in-situ analysis of prehistoric rock art**. *Talanta*, v. 129, p. 459-464, 2014.

CALZA, C.; ANKOS, M. J.; BRANCAGLION JUNIOR, A.; SOUZA, S. M. F. M.; LIMA, T. A.; LOPES, R. T. **Fluorescência de Raios X aplicada à Arqueometria**. *Revista brasileira de arqueometria, restauração e conservação*, v. 1, p. 338-342, 2007.

CAVALCANTE, L. C. D. **Chemical-Mineralogical Characterization of Saline Efflorescences, from the Pedra do Atlas Archaeological Site**. *Arqueologia Iberoamericana*, v. 38, p. 55-60, 2018.

GAY, M.; MÜLLER, K.; PLASSARD, F.; CLEYET-MERLE, J.-J.; ARIAS, P.; ONTAÑÓN, R.; REICHE, I. **Efficient quantification procedures for data evaluation of portable X-ray fluorescence – Potential improvements for Palaeolithic cave art knowledge**. *Journal of Archaeological Science: Reports*, v.10, p. 878-886, 2016.

HOU, X.; HE, Y.; JONES, B. T. **Recent Advances in Portable X-Ray Fluorescence Spectrometry**. *Applied Spectroscopy Reviews*, v. 39 (1), p. 1-25, 2004.

LAGE, M. C. S. M.; LAGE, W. **Conservation of rock-art sites in Northeast Brazil**. In: Timothy Darvill & Antonio Pedro Batarda Fernandes. (Org.). *Open-air rock-art conservation and management: state of the art and future perspectives*. 1ed. Londres: Routledge, 2014, v. 1, p. 150-170.

LEBON, M.; GALLET, X.; BONDETTI, M.; PONT, S.; MAURAN, G.; WALTER, P.; BELLOT-GURLET, L.; PUAUD, S.; ZAZZO, A.; FORESTIER, H.; AUETRAKULVIT, P.; ZEITOUN, V. **Characterization of painting pigments and ochres associated with the Hoabinhian archaeological context at the rock-shelter site of Doi Pha Kan (Thailand)**. *Journal of Archaeological Science: Reports*, v.26, p. 1-16, 2019.

MAY, S. K.; HUNTLEY J.; MARSHALL, M.; MILLER, E.; HAYWARD J. A.; JALANDONI, A.; GOLDHAHN, J.; JOHNSTON, I. G.; LEE, J.; O'LOUGHLIN, G.; MAY, K.; SANZ, I. D.; TAÇON, P. S. C. **New Insights into the Rock Art of Anbangbang Gallery, Kakadu National Park**. *Journal of Field Archaeology*, v. 45 (2), p. 120-134, 2020.

NEWMAN, B.; LOENDORF, L. **Portable X-Ray Fluorescence Analysis of Rock Art Pigments**. *Plains Anthropologist*, v. 50 (195), p. 277–283, 2005.

NHAMO, A. **Burning Images: A Critical Review of Rock Art Conservation in Zimbabwe**, In: *Conservation and Management of Archaeological Sites*, v. 20 (2), p. 58-75, 2018.

POLLARD, A. M.; HERON, C. **Archaeological Chemistry**. 2^a edition. Cambridge: RSC Publishing, 2008.

RIFKIN, R. F.; PRINSLOO, L. C.; DAYET, L.; HAALAND, M. M.; HENSHILWOOD, C. S.; DIZ, E. L.; MOYO, S.; VOGELSANG, R.; KAMBOMBO, F. **Characterising pigments on 30000-year-old portable art from Apollo 11 Cave, Karas Region, southern Namibia**. *Journal of Archaeological Science: Reports*, v.5, p. 336-347, 2016.

ROSINA, P.; COLLADO, H.; GARCÉS, S.; GOMES, H.; EFTEKHARI, N.; NICOLI, M.; VACCARO, C. **Benquerencia (La Serena - Spain) rock art: An integrated spectroscopy analysis with FTIR and Raman**. *Helyon*, v. 5, e02561, 2019.

SANTOS, L. M. dos; OLIVEIRA, F. M.; FARIAS FILHO, B. B; FONTES, L. M.; LAGE, M. C. S. M.; SILVA, H. K. S. B.; CAVALCANTE, L. C. D.; FABRIS, J. D. **Chemical and mineralogical characteristics of the pigments of archaeological rupestrian paintings from the Salão dos Índios site, in Piauí, Brazil**. *Journal of Archaeological Science: Reports*, v.18, p. 792-797, 2018.

SEPÚLVEDA, M.; GUTIERREZ, S.; CARCAMO, J.; OYADENER, A.; VALENZUELA, D.; MONTT, I.; SANTORO, C. M. **In situ X-ray fluorescence analysis of rock art paintings along the coast and valleys of the Atacama desert, northern Chile**. *Journal of the Chilean Chemical Society*, v. 60 (1), p. 2822–2826, 2015.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. **Princípios de análise instrumental**, 5^a ed., Porto Alegre: Bookman, 2006.

VANDENABEELE, P.; DONAIS, M. K. **Mobile spectroscopic instrumentation in archaeometry research**. *Applied Spectroscopy*, vol. 70 (1), p. 27–41, 2016.

SOBRE A ORGANIZADORA

JÉSSICA VERGER NARDELI - Possui graduação em Química Bacharel com Atribuições Tecnológicas pela Universidade Federal da Grande Dourados – UFGD (2012), com Mestrado em Química pela Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” – UNESP, Instituto de Química de Araraquara, SP (2014). Realizou estágio de pesquisa no exterior durante o Mestrado e Doutorado na Universidade de Lisboa - Instituto Superior Técnico de Lisboa - IST, Lisboa, Portugal. Doutoranda pela Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” – UNESP, Instituto de Química de Araraquara, SP. Revisora dos periódicos indexados: *Corrosion, Advanced Engineering Forum e Current Nanoscience*. Tem experiência na área de Química, Engenharia Química, Engenharia de Materiais com ênfase em Química de Materiais e Eletroquímica. Atualmente a autora dedica-se nos seguintes temas: revestimentos contra corrosão, revestimento orgânico, síntese, tratamento de superfície, polímeros, poliuretano, química verde, estudo eletroquímico, caracterização de superfície, caracterização eletroquímica convencional e localizada, revestimento *self-healing, smart coating*. Possui experiência nas técnicas: *Attenuated Total Reflectance Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR-ATR), Optical Microscope - OM, Scanning Electron Microscopy - SEM, Adhesion tests, Raman, Nuclear Magnetic Resonance - NMR, Atomic Force Microscopy - AFM, Thermogravimetric Analysis - TGA, Electrochemical Impedance Spectroscopy - EIS, Localized Electrochemical Impedance Spectroscopy - LEIS and Scanning Vibrating Electrode Technique - SVET coupled with the Scanning Ion-selective Electrode Technique - SIET*.

ÍNDICE REMISSIVO

A

AA2024 alloy 1, 6, 7
Adsorção de compostos 32, 36
Advanced Oxidation Processes 14, 87, 155
Aluminum alloy 4, 8, 12
Amplitude de pulso 50, 51, 52, 53, 54
Anti-corrosion performance 4, 7

B

Biocombustível 129
Biodigestor 142, 143, 144
Bioetanol 107, 115, 129, 139
Biogás 141, 142, 143, 144, 145, 146, 150, 151, 152
Biotransformation 24, 30

C

Chemistry Teaching 250, 261, 262
Cinza volante 118
Combustíveis fósseis 33, 99, 143
Complexometria 221, 222, 224
Compostos sulfurados 32, 33, 36, 39
Contaminantes orgânicos 57, 63, 69, 125, 157
Corrosion protection 1, 2, 12

D

Decolorization 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 87
Diagrama de fase 172, 173, 174

E

Electrochemical Impedance Spectroscopy 1, 5, 7, 8, 281
Energias renováveis 129, 143
Espectroscopia fotoeletrônica de raios X 32, 36, 41

F

Ferulic acid 24, 30, 31

G

Geoquímica de Contaminantes 69

Glifosato 43, 44, 45, 46, 47, 50, 51, 53, 54, 55, 56

Grafeno 43, 47, 48, 49, 50, 51, 52, 53, 54

H

Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos 57, 60, 63, 154, 155, 156

I

Isotermas de adsorção-dessorção 32, 36, 38

L

Localized impedance 1, 2

M

Materiais mesoestruturados 37

Mecanismos de partição 57, 69

N

Nanotubos de carbono hidrofílicos 89, 96

Negro de carbono 89, 90

O

Óleo Residual 201, 202, 205, 206, 207, 208, 209, 210, 212, 213, 214, 215, 216, 219, 220

Open circuit potential 1, 5, 7

Oxidação parcial do metano 98

P

Perfil cinético 113, 114, 135, 136, 137

Perovskita 98, 99, 100, 102, 103, 104, 105

Persulfato 154, 155, 157, 158, 159, 160, 164, 165

Photocatalytic efficacy 14

Photo-fenton process 13, 22

Polymer coating 3

Processo oxidativo avançado 155

Processos enzimáticos 107

R

Reaction 3, 9, 14, 16, 19, 77, 99, 106, 119, 126, 169, 202

Reator solar 76, 77

Reforma do metano 99

S

Saponificação 202, 203, 204, 207, 209, 215, 216, 217, 219

Scanning Electron Microscopy 4, 281

Self-healing mechanism 3

Semiologia 249, 251, 259

Sensor eletroquímico 43

Sistema Aquoso Bifásico 170, 172, 177

Smart coating 1, 2, 9, 281

T

Teaching strategies 261

Toxicidade 46, 57, 65, 154, 156, 176, 222

V

Voltametria 43, 46, 47, 49

 **Atena**
Editora

2 0 2 0