

CIÊNCIAS TECNOLÓGICAS, EXATAS E DA TERRA E SEU ALTO GRAU DE APLICABILIDADE 2

AMÉRICO JUNIOR NUNES DA SILVA
ANDRÉ RICARDO LUCAS VIEIRA
(ORGANIZADORES)

 **Atena**
Editora

Ano 2020

CIÊNCIAS TECNOLÓGICAS, EXATAS E DA TERRA E SEU ALTO GRAU DE APLICABILIDADE 2

AMÉRICO JUNIOR NUNES DA SILVA
ANDRÉ RICARDO LUCAS VIEIRA
(ORGANIZADORES)

 **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: Camila Alves de Cremonesi

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 di 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 Fernandes 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)	
C569	<p>Ciências tecnológicas, exatas e da terra e seu alto grau de aplicabilidade 2 [recurso eletrônico] / Organizadores Américo Junior Nunes da Silva, André Ricardo Lucas Vieira. – Ponta Grossa, PR: Atena, 2020.</p> <p>Formato: PDF Requisitos de sistema: Adobe Acrobat Reader Modo de acesso: World Wide Web Inclui bibliografia ISBN 978-65-5706-177-0 DOI 10.22533/at.ed.770201407</p> <p>1. Ciências agrárias. 2. Ciências exatas. 3. Tecnologia. I. Silva, Américo Junior Nunes da. II. Vieira, André Ricardo Lucas CDD 500</p>
Elaborado por Maurício Amormino Júnior – CRB6/2422	

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

APRESENTAÇÃO

O desenvolvimento da ciência e da tecnologia tem acarretado diversas transformações na sociedade contemporânea, refletindo em mudanças nos níveis econômico, político e social. É comum considerarmos ciência e tecnologia motores do progresso que proporcionam não só desenvolvimento do saber humano, mas, também, uma evolução real para o homem.

Sendo assim, precisamos de uma imagem de ciência e tecnologia que possa trazer à tona a dimensão social do desenvolvimento científico–tecnológico, entendido como produto resultante de fatores culturais, políticos e econômicos. Seu contexto histórico deve ser analisado e considerado como uma realidade cultural que contribui de forma decisiva para mudanças sociais, cujas manifestações se expressam na relação do homem consigo mesmo e os outros.

Hoje, estamos vivendo um período, por conta do contexto da Pandemia provocada pelo Novo Coronavírus, onde os olhares se voltam a Ciência e a Tecnologia. Antes de tudo isso acontecer os conhecimentos produzidos em espaços acadêmicos, centros de pesquisa e laboratórios, por exemplo, tem buscado resposta para problemas cotidianos, em busca de melhorar a vida da população de uma forma geral.

É nesse ínterim que este livro, intitulado “Ciências Tecnológicas, Exatas e da Terra e seu Alto Grau de Aplicabilidade”, em seu segundo volume, reúne trabalhos de pesquisa e experiências em diversos espaços, como a escola, por exemplo, com o intuito de promover um amplo debate acerca das diversas áreas que o compõe.

Por fim, ao levar em consideração todos esses elementos, a importância desta obra, que aborda de forma interdisciplinar pesquisas, relatos de casos e/ou revisões, reflete-se nas evidências que emergem de suas páginas através de diversos temas evidenciando-se não apenas bases teóricas, mas a aplicação prática dessas pesquisas.

Nesse sentido, desejamos uma boa leitura a todos e a todas.

Américo Junior Nunes da Silva

André Ricardo Lucas Vieira

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1	1
SERIAM AS FORÇAS FUNDAMENTAIS A ORIGEM DA BIOQUIRALIDADE MOLECULAR?	
Alana Carolina Lima dos Santos Celio Rodrigues Muniz Leonardo Tavares de Oliveira	
DOI 10.22533/at.ed.7702014071	
CAPÍTULO 2	18
MODELAGEM DAS EQUAÇÕES DO PÊNDULO SIMPLES ATRAVÉS DO SOFTWARE MODELLUS	
Gabriel Freitas Cesarino dos Santos José Hugo de Aguiar Sousa	
DOI 10.22533/at.ed.7702014072	
CAPÍTULO 3	25
ABORDAGEM TERMODINÂMICA DA REAÇÃO DE GASEIFICAÇÃO COM ÁGUA SUPERCRÍTICA DO GLICEROL UTILIZANDO SUPERFÍCIES DE RESPOSTA	
Julles Mitoura dos Santos Junior Annamaria Doria Souza Vidotti Reginaldo Guirardello Antônio Carlos Daltro de Freitas	
DOI 10.22533/at.ed.7702014073	
CAPÍTULO 4	39
PRODUÇÃO E FÍSICO-QUÍMICA DE AGUARDENTE DE MANDIOCA (TIQUIRA) POR VIA ENZIMÁTICA	
Thercia Gabrielle Teixeira Martins Gustavo Oliveira Everton Paulo Victor Serra Rosa Rafael Gustavo de Oliveira Carvalho Júnior Danielly Fonseca Dorileia Pereira do Nascimento Hildelene Amélia de Araújo Dantas Laiane Araújo da Silva Souto Victor Elias Mouchrek Filho	
DOI 10.22533/at.ed.7702014074	
CAPÍTULO 5	46
ESTUDO DA CAPACIDADE ADSORVENTE DO GENGIBRE (<i>Zingiber officinale</i> Roscoe) NO TRATAMENTO DE EFLUENTES DA INDÚSTRIA TÊXTIL	
Ana Carolina da Silva Renata Nazaré Vilas Bôas Marcos Antonio da Silva Costa Marisa Fernandes Mendes	
DOI 10.22533/at.ed.7702014075	

CAPÍTULO 6 58

AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE ANTIACETILCOLINESTERASE E TOXICIDADE FRENTE À ARTEMIA SALINA DO EXTRATO ETANÓLICO DAS FOLHAS DA *MOMORDICA CHARANTIA L.*

Milena Lira Furtado
Sônia Maria Costa Siqueira
Antônia Fádia Valentim de Amorim
Selene Maia de Moraes
Jane Eire Silva Alencar de Menezes
Nádia Aguiar Portela Pinheiro
Otilia Alves de Alcântara
Luan Rodrigues Olinda Mendonça
Renato Almeida Montes
Artur Moura Fernandes

DOI 10.22533/at.ed.7702014076

CAPÍTULO 7 64

CORRELAÇÃO PARA ESTIMATIVA DA TEMPERATURA NORMAL DE EBULIÇÃO DE SUBSTÂNCIAS GRAXAS

Pedro Mendes Corrêa Daud
Marina Curi Schabbach
Joaquín Ariel Morón-Villarreyes
Filipe Velho Costa

DOI 10.22533/at.ed.7702014077

CAPÍTULO 8 73

TINGIMENTO DE TECIDOS DE ALGGODÃO E VISCOSE COM CORANTE ANÁLOGO DO FENOL

Katiany do Vale Abreu
Stéphany Swellen Vasconcelos Maia
Maria Roniele Felix Oliveira
Ana Luiza Beserra da Silva
Sara Natasha Luna de Lima
Maria Tais Da Silva Sousa
Carlucio Roberto Alves

DOI 10.22533/at.ed.7702014078

CAPÍTULO 9 79

PROPOSTA DE RETOMADA E EXPANSÃO PARA UMA MINA DE CALCÁRIO UTILIZANDO EQUIPAMENTO LASER SCANNER TERRESTRE

Tatiane Fortes Pereira
Luciana Arnt Abichequer
Luis Eduardo de Souza

DOI 10.22533/at.ed.7702014079

CAPÍTULO 10 91

DETERMINAÇÃO DOS LIMITES DE INFLAMABILIDADE DE HIDROCARBONETOS POR MEIO DO CÁLCULO DO EQUILÍBRIO QUÍMICO

Jéssica Ribeiro Galdini
Luciana Yumi Akisawa Silva

DOI 10.22533/at.ed.77020140710

CAPÍTULO 11	100
ANÁLISE DO DESEMPENHO DO CICLO DE REFRIGERAÇÃO POR ABSORÇÃO UTILIZANDO ALCANOS	
Gabriela Azevedo de Moraes Matheus Ivan Hummel Silva Luciana Yumi Akisawa Silva	
DOI 10.22533/at.ed.77020140711	
CAPÍTULO 12	110
POLIURETANA À BASE DE ÓLEO VEGETAL COM APLICAÇÃO EM REPOSIÇÃO ÓSSEA	
Amanda Furtado Luna Fernando da Silva Reis José Milton Elias de Matos	
DOI 10.22533/at.ed.77020140712	
CAPÍTULO 13	123
PRODUÇÃO DE CARVÃO ATIVADO A PARTIR DA CASCA DE SEMENTES DE PINHÃO da <i>Araucária angustifolia</i>	
Alessandra Stevanato Elizabeth Mello Nebes Murari Elizabeth Mie Hashimoto Cristiana da Silva Délia do Carmo Vieira Janksyn Bertozzi	
DOI 10.22533/at.ed.77020140713	
CAPÍTULO 14	141
NÚCLEO ATÔMICO E A ENERGIA NUCLEAR: O USO DOS RADIOISÓTOPOS NA MEDICINA	
Gilvana Pereira Siqueira José Antônio de Oliveira Junior	
DOI 10.22533/at.ed.77020140714	
CAPÍTULO 15	148
CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA, TOXICIDADE E POTENCIAL MOLUSCICIDA DOS ÓLEO ESSENCIAL DE <i>Citrus sinensis</i> (L.) Osbeck	
Gustavo Oliveira Everton Paulo Victor Serra Rosa Ana Patrícia Matos Pereira Danielly Fonseca Fernanda Manuela Regina do Lago Valle Lauriane dos Santos Souza Hildelene Amélia de Araújo Dantas Laiane Araújo da Silva Souto Victor Elias Mouchrek Filho	
DOI 10.22533/at.ed.77020140715	

CAPÍTULO 16	159
ATIVIDADE LARVICIDA E TOXICIDADE DO ÓLEO ESSENCIAL DE <i>Cinnamomum zeylanicum</i> Blume frente ao <i>Aedes aegypti</i>	
Ana Beatriz da Silva dos Santos	
Gustavo Oliveira Everton	
Paulo Victor Serra Rosa	
Ana Patrícia Matos Pereira	
Jean Carlos Rodrigues da Cunha	
Fernanda Manuela Regina do Lago Valle	
Laiane Araújo da Silva Souto	
Victor Elias Mouchrek Filho	
DOI 10.22533/at.ed.77020140716	
CAPÍTULO 17	169
CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA DE UM SENSOR DE PH USANDO UM TRANSISTOR DE EFEITO DE CAMPO COM GATE ESTENDIDO	
Ernando Silva Ferreira	
William Max dos Santos Silva Silva	
DOI 10.22533/at.ed.77020140717	
CAPÍTULO 18	176
OFICINA PEDAGÓGICA DE ELETROQUÍMICA: COMPREENDENDO CONCEITOS ABSTRATOS ATRAVÉS DA PRÁTICA	
João Pedro de Carvalho Silva	
Gilvana Pereira Siqueira	
Rafael Wendel Rodrigues Santana	
Matheus Barros Garcez	
DOI 10.22533/at.ed.77020140718	
SOBRE OS ORGANIZADORES	183
ÍNDICE REMISSIVO	184

SERIAM AS FORÇAS FUNDAMENTAIS A ORIGEM DA BIOQUIRALIDADE MOLECULAR?

Data de aceite: 01/07/2020

Data de submissão: 28/03/2020

Alana Carolina Lima dos Santos

Universidade Estadual do Ceará

Iguatu – Ceará

<http://lattes.cnpq.br/8648391903740552>

Celio Rodrigues Muniz

Universidade Estadual do Ceará

Iguatu – Ceará

<http://lattes.cnpq.br/0312455874275375>

Leonardo Tavares de Oliveira

Universidade Estadual do Ceará

Iguatu – Ceará

<http://lattes.cnpq.br/3778267163242363>

RESUMO: Na primeira metade do século XIX, através das experiências de E. Mitscherlic foi constatado que o ácido tartárico apresentava atividade óptica, ao passo que o ácido racêmico ou paratartárico não apresentava, embora ambos fossem isômeros. Mais tarde, Louis Pasteur observou que o ácido racêmico era composto por iguais quantidades de moléculas espelhadas, onde uma parte girava o plano de polarização da luz para a direita (dextrógira), semelhante ao ácido tartárico, e a outra para a esquerda (levógira), levando-o a afirmar ser

essa a razão da sua inatividade óptica. Em seguida, Pasteur percebeu que a natureza prioriza a produção de uma determinada forma enantiomérica das moléculas orgânicas. Por exemplo, existe apenas a forma levógira dos aminoácidos nas proteínas e a forma dextrógira dos açúcares nos ácidos nucleicos (DNA e RNA). Ainda hoje, essa “preferência” pela quiralidade das moléculas da vida é incompreendida. Propostas foram lançadas para explicar a origem dessa homoquiralidade, dentre elas, contribuições das violações de paridade em forças fundamentais na Física. Nesse sentido, a interação fraca, que comprovadamente viola a simetria de paridade, entre núcleons e o elétron, e entre estes e os neutrinos ou mesmo WIMPs (*Weakly Interagent Massive Particles*) apresenta uma pequena diferença de energia na violação da paridade (DEVP), o que levaria a uma pequena diferença de energia na produção do enantiômero dextrógiro ou levógiro, com processos de autocatálise levando à homoquiralidade. Por outro lado, propostas de teorias quânticas da gravitação (Chern-Simons e Gravidade Quântica em *Loop*) e o potencial newtoniano modificado de Leitner e Okubo apresentam uma DEVP para a interação gravitacional, uma vez que contêm termos que violam a simetria de paridade. Sendo assim,

este trabalho visa analisar as diversas contribuições teóricas para a DEVP em moléculas orgânicas, investigando o papel das forças fundamentais na bioquiralidade molecular.

PALAVRAS-CHAVE: Interações Fundamentais. Diferença de Energia em Violações de Paridade. Bioquiralidade.

ARE THE FUNDAMENTAL FORCES THE ORIGIN OF MOLECULAR BIOCHIRALITY?

ABSTRACT: In the first half of the nineteenth century, through the experiments of E. Mitscherlic, it was found that tartaric acid had optical activity, whereas racemic or paratartaric acid did not, in despite both are isomers. Louis Pasteur later noted that racemic acid was composed of equal amounts of mirrored molecules, where one part rotated the plane of polarization of light to the right, similar to tartaric acid, and the other to the left, leading him to claim that this is the reason for his optical inactivity. Next, Pasteur realized that, at given times, nature prioritizes the production of a particular enantiomeric form of organic molecules. For example, there is only the left form of amino acids in proteins and the right form of sugars in nucleic acids (DNA and RNA). Even today, this “preference” for the chirality of life’s molecules is misunderstood. However, proposals were launched to explain the origin of this homochirality, among which contributions from parity violations in fundamental forces in physics. In this sense, the weak interaction between nucleons and the electron, which demonstrably violates the parity symmetry, has a small energy difference in parity violation (PVED), which would induce a slight energy difference in the production of the left or right enantiomer, with processes of autocatalysis leading to the homochirality. Still within the weak interaction, the electron-neutrino and Weakly Interagent Massive Particles (WIMPs) interactions also have a PVED, whereas supernova neutrinos have a higher PVED in relation to cosmological neutrinos or WIMPs. On the other hand, proposals for quantum theories of gravity (Chern-Simons and LQG - Loop Quantum Gravity), and the modified Newtonian potential of Leitner and Okubo (1964), present a DEVP for gravitational interaction, since they contain terms that violate the symmetry of parity. Thus, this work aims to analyze the various theoretical contributions to the PVED of organic molecules, thereby investigating the role of the fundamental forces in the molecular biochirality.

KEYWORDS: Fundamental Interactions. Energy Difference in Parity Violation. Biochirality.

1 | INTRODUÇÃO

Em meados do século XIX, Eilhard Mitscherlic constatou que os cristais do ácido tartárico (AT), atualmente chamado de ácido dextro-tartárico, possuíam atividade óptica e eram dextrógiros. Em outras palavras, rotacionavam para a direita o plano de polarização da luz que sobre eles incidia, com relação à direção de propagação do feixe luminoso. Contudo, os cristais de ácido racêmico (AR) ou paratartárico (APT), atualmente denominado como ácido racêmico tartárico, eram opticamente inativos. Um fato intrigante, visto que

esses ácidos, ambos vindos do processo de fermentação da uva, eram isômeros, isto é, estruturalmente constituídos dos mesmos elementos químicos (GAL, 2011).

Posteriormente, Louis Pasteur constatou que o ácido racêmico era formado por um aglomerado de cristais enantiomorfos, ou seja, cristais que eram imagens especulares não superponíveis (GAL, 2008). Ao separá-los, verificou que um girava o plano de polarização da luz para a esquerda (levógiro) e o outro para a direita (dextrógiro). Concluiu, assim, ser essa a razão para a inatividade óptica do ácido racêmico, uma vez que ambas as contribuições para a mudança na polarização da luz se anulavam. Com o decorrer de suas pesquisas, Pasteur reparou uma “preferência” pela quiralidade, (forma dextrógira ou levógira) das moléculas, quando estas são produzidas no metabolismo biológico, afirmação que foi levada ao limite em sua conjectura “O Universo é dissimétrico” (BASSALO; CATTANI, 1995).

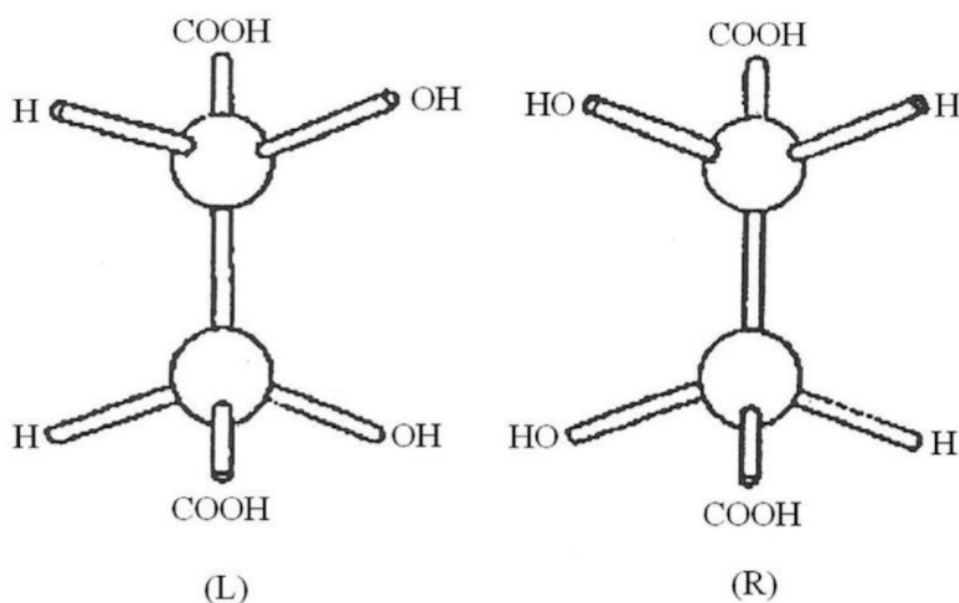


Figura 1: Formas estruturais dissimétricas L e R do ácido tartárico ($C_4H_6O_6$)

Fonte: Adaptada do artigo da Revista Brasileira de Ensino de Física, v. 31, n. 3, 3304 de Cattani e Bassalo (2009).

Essa proposta foi confirmada com o passar dos anos e tal dissimetria está presente, inclusive, em moléculas cruciais para a vida. Existem apenas, praticamente, L – aminoácidos nas proteínas e D – açúcares no DNA (ácido desoxirribonucleico) e RNA (ácido ribonucleico), o que configura a chamada homoquiralidade biológica (DORTA-URRA; BARGUEÑO, 2019). A compreensão desses conceitos e suas consequências é fundamental, por exemplo, na fabricação de fármacos na indústria farmacêutica (NÚÑEZ *et al.*, 2009) (PETERSEN; SAUTER, 1999). A quiralidade molecular, uma característica microscópica, pode, ainda, influenciar bottom-up aspectos macroscópicos como, por exemplo, lateralidade funcional do cérebro, comportamento, psiquiatria e natureza da cognição (DYAKIN *et al.*, 2017).

Nesse sentido, este trabalho visa apresentar supostas contribuições de forças físicas fundamentais, como a gravitacional e a nuclear (eletro)fraca, para a origem da bioquiralidade apresentada. Todavia, é válido ressaltar que essas influências ainda não foram comprovadas e a origem da quiralidade da vida ainda é uma questão em aberto (TAKAHASHI; KOBAYASHI, 2019).

2 | MATERIAIS E MÉTODOS

Nesta seção, tentaremos compreender os processos físicos fundamentais hipoteticamente responsáveis pela quiralidade observada nas moléculas que estão na base da vida, como os aminoácidos, constituintes das proteínas, e as desoxirriboses, formadores do DNA e RNA, processos que estão relacionados às interações gravitacional e nuclear fraca.

A formulação teórica da interação gravitacional, uma das quatro forças fundamentais da natureza, foi feita inicialmente por Isaac Newton, baseado nas observações de Tycho Brahe e Johannes Kepler, em sua obra *Princípios Matemáticos da Filosofia Natural* (NEWTON, 1687). A Gravitação Universal Newtoniana unificou a descrição dos movimentos terrestres e celestes, apresentando, ainda, uma compatibilidade impressionante com as observações astronômicas por cerca de 300 anos. Contudo, devido a inconsistências com o eletromagnetismo e a termodinâmica no final do século XIX, em 1905, Albert Einstein e, simultaneamente, Poincaré e Lorentz definiram os postulados da Teoria da Relatividade Restrita: a invariabilidade da velocidade da luz e o princípio da relatividade em referenciais inerciais (EINSTEIN, 1905). Em 1915, Albert Einstein concluiu o desenvolvimento da Teoria da Relatividade Geral, generalizando a descrição para referenciais acelerados, tornando indistinguíveis da gravidade as forças inerciais presentes nesses referenciais (EINSTEIN, 1916).

Por sua vez, a descrição teórica da interação nuclear fraca, outra força fundamental, foi formulada pela primeira vez por Enrico Fermi, em 1934, ao estudar o fenômeno do decaimento β , na qual um nêutron decai em um próton, emitindo um elétron com energia da ordem de unidades de MeV (chamado de raio β por ocasião da descoberta do fenômeno). Wolfgang Pauli complementou essa descrição, em 1931, ao sugerir que outra partícula, neutra e com uma massa pequena, bem menor que a do nêutron, também era emitida, sendo por essa razão batizada de *neutrino* por Fermi (CLOSE, 1983).

Essa força, da qual participam todos os Léptons e Quarks - as partículas elementares que formam a matéria - tem como partículas mediadoras os chamados bósons vetoriais carregados W^+ e W^- e o bóson vetorial neutro Z^0 , todos consideravelmente massivos (BASSALO; CATTANI, 1995). Inclusive, este é o motivo para o curto alcance da interação fraca, a qual exerce sua influência apenas no âmbito nuclear, diferentemente das interações

gravitacional e eletromagnética, que envolvem bósons mediadores de massa nula - o gráviton e o fóton, respectivamente - e que são, por isso, de alcance virtualmente infinito.

Um episódio importante a ser mencionado foi a realização do experimento que identificou a quebra da simetria de paridade em interações fracas, em 1956, por Wu, Lee e Yang. O experimento consistia na observação do decaimento beta em isótopos radioativos de Cobalto (Co^{60}), fenômeno que é, como vimos, controlado pela interação fraca. Verificou-se que os elétrons eram expelidos dos átomos de Cobalto numa determinada direção em um número consideravelmente maior do que o daqueles que saíam na direção oposta, confirmando a violação da simetria de paridade associada àquela interação, visto que, caso não fosse violada, a probabilidade de ser emitido um elétron numa direção seria igual àquela de emissão na direção oposta, e seus números não difeririam apreciavelmente (vide Figura 2). Até o momento, a interação fraca é a única, comprovadamente, entre as forças fundamentais, que viola a referida simetria (RAJASEKARAN, 2014).

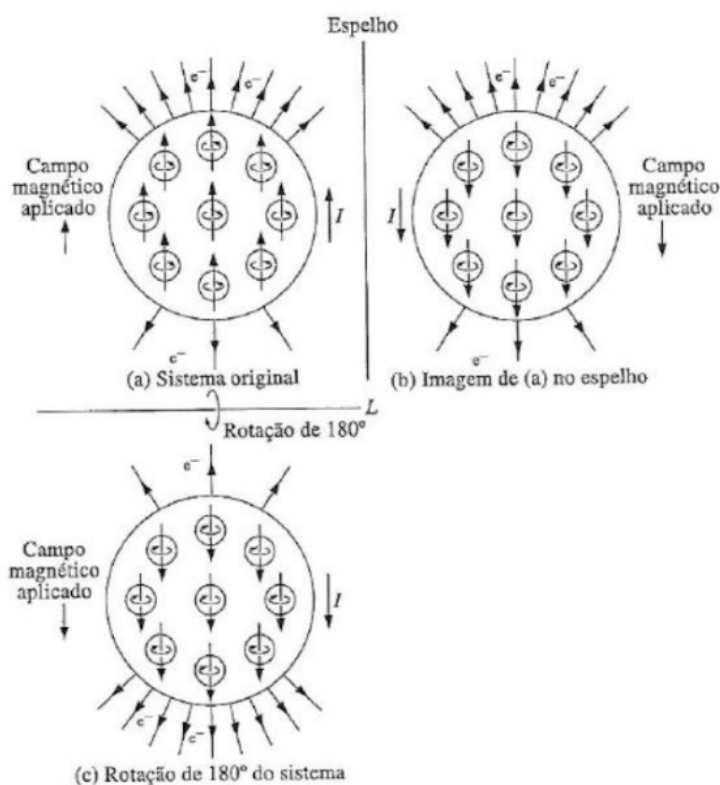


Figura 2: Representação dos átomos de Co^{60} no experimento de Wu *et al.*, emitindo, por decaimento beta, mais elétrons na direção oposta à do campo magnético aplicado e do spin nuclear do que na direção contrária, e sua versão espelhada, como deveria ser se a simetria de paridade fosse respeitada. A inversão do campo magnético e do spin nuclear, entretanto, inverteu também a configuração da emissão beta, comprovando a violação dessa simetria.

Fonte: Adaptado do livro Física de Alonso, M. e Finn, E. J. (1992).

Apesar de ter sido encontrada uma forte correlação entre a interação eletromagnética e a interação nuclear fraca em abordagens anteriores, foi Sheldon Lee Glashow, Steven Weinberg e Abdus Salam, paralelamente, que unificaram as duas forças de forma

matematicamente consistente, as quais são entendidas agora como os desdobramentos de um mesmo processo físico, a chamada interação (teoria) eletrofraca, tendo o fóton e os bósons vetoriais como suas partículas mediadoras (CLOSE, 1983).

Retornando à gravidade, inspirados na aparente conexão entre simetria e força - tendo em vista que a força gravitacional possui a menor intensidade relativa dentre todas as interações fundamentais e que, similarmente, a interação fraca é a de menor intensidade no contexto do Modelo Padrão das Partículas Elementares, a qual, como vimos, não respeita a simetria de paridade - em 1964, Leitner e Okubo propuseram potenciais gravitacionais modificados em relação ao newtoniano, na aproximação de campo fraco da Relatividade Geral. Os potenciais propostos apresentam termos que violam a mencionada simetria, além da temporal ou de (iso)spin, na interação gravitacional (LEITNER; OKUBO, 1964). Por outro lado, considerando-se a teoria de Chern-Simons do Eletromagnetismo, em 2009 foi proposto um modelo que a estende para a Relatividade Geral e que apresenta violação de paridade (ALEXANDER; YUNES, 2009). Por fim, esta também surge numa das teorias que unificam a mecânica quântica e a Relatividade Geral em escalas muito pequenas, comparáveis à escala de Planck ($\approx 10^{19}$ GeV), na chamada LQG (*Loop Quantum Gravity*) (FREIDEL *et al.*, 2005).

É válido ressaltar que o conceito de simetria, em Física, significa realizar uma determinada transformação no sistema considerado e a descrição do mesmo permanecer igual. Assim sendo, a simetria de paridade é discreta, isto é, não envolve transformações contínuas, como rotações e dilatações, constituindo-se na substituição das coordenadas espaciais, x , y e z por $-x$, $-y$ e $-z$, com isso encontrando-se a mesma formulação matemática do processo físico envolvido. Essa simetria, ou sua ruptura, é essencial para o entendimento de como a interação (el)trofraca e/ou a gravidade modificada poderiam ser as responsáveis, em última instância, pela quiralidade das moléculas da vida. É conveniente, ainda, distinguir os conceitos de quiralidade verdadeira e quiralidade falsa, uma vez que ambas apresentam diferentes propriedades físicas; assim, dentro de um sistema em equilíbrio, a quiralidade falsa não pode iniciar a enantioseleção absoluta (BARRON, 1986b; BARRON, 1986a; BARRON, 1987).

A quiralidade verdadeira é exibida por sistemas que existem em dois estados enantioméricos distintos que são interconvertidos por inversão espacial (paridade P), mas não por reversão do tempo (T) combinadas com qualquer rotação espacial adequada. Suporta observáveis pseudoescalares, mesmo no tempo, quebrando P, mas não T. Como discutido mais adiante, uma vez que levanta a degeneração de verdadeiros enantiômeros quirais, uma influência verdadeiramente quiral pode induzir enantioseleção em todas as circunstâncias. Quiralidade falsa é exibida por sistemas que existem em dois estados enantioméricos distintos que são interconvertidos pela reversão temporal, bem como inversão de espaço. Ele suporta pseudoescalares ímpares com relação ao tempo, quebrando P e T separadamente, mas sendo invariante em relação a PT (BARRON, 2013).

3 | METODOLOGIA

Hari Dass, em 1976, embasado nos potenciais gravitacionais de Leitner e Okubo definiu uma correção ao potencial newtoniano através do qual uma partícula responderia à ação gravitacional não apenas por sua massa μ , mas também por outra propriedade intrínseca sua - o spin, s , o que permitiu calcular uma DEVP associada à partícula quando atraída por uma massa macroscópica M (DASS, 1976; BARGUEÑO; TUDELA, 2008),

$$\Delta U(r) = \alpha_1 \frac{GM}{c} \frac{\mathbf{s} \cdot \mathbf{r}}{r^3} + \alpha_2 \frac{GM}{c^2} \frac{\mathbf{s} \cdot \mathbf{v}}{r^2} + \alpha_3 \frac{GM}{c^2} \frac{\mathbf{s} \times \mathbf{r} \cdot \mathbf{v}}{r^3} + \alpha_4 \frac{GM}{c^3} \frac{\mathbf{s} \cdot \mathbf{a}}{r}, \quad (1)$$

onde \mathbf{r} , \mathbf{v} e \mathbf{a} são, respectivamente, os vetores posição, velocidade e aceleração da partícula em relação ao centro da massa atratora. O quarto termo é proposto por nós, considerando que a aceleração é uma grandeza dinâmica tão legítima quanto as outras, e terá, ademais, uma característica de invariância em relação a todos os referenciais inerciais. A dependência com a distância r entre as partículas interagentes e com a velocidade da luz, c , pode ser encontrada por simples análise dimensional.

Quanto à contribuição da teoria de Chern-Simons, a violação da simetria de paridade pode ser descrita teoricamente através do lagrangeano

$$\mathcal{L}_{CS} = k\varphi(x) R^{\alpha\beta\gamma\delta} \epsilon_{\alpha\beta\mu\nu} R^{\mu\nu}_{\gamma\delta}, \quad (2)$$

onde $R^{\alpha\beta\gamma\delta}$ é o tensor de curvatura de Riemann, que depende das derivadas segundas da métrica com respeito ao tempo e ao espaço, objeto que descreve o campo gravitacional segundo a Teoria da Relatividade Geral de Einstein. O símbolo $\epsilon_{\alpha\beta\mu\nu}$ é o tensor completamente antissimétrico quadridimensional de Levi-Civita e k uma constante de proporcionalidade. Notar que empregamos, como usual, a convenção soma de Einstein - índices repetidos devem ser somados de 0 a 3. É interessante comparar essa teoria de CS com a sua contraparte descrita pela eletrodinâmica de Carrol-Field-Jackiw, em que o lagrangeano eletromagnético usual é acrescentado pelo termo

$$\mathcal{L} = kB^\mu A^\nu \epsilon_{\mu\nu\rho\sigma} F^{\rho\sigma}, \quad (3)$$

B^μ é um quadrivetor constante, A^ν é o quadripotencial eletromagnético e $F^{\rho\sigma} = \partial^\rho A^\sigma - \partial^\sigma A^\rho$ o tensor de Faraday. Cabe destacar que a presença de B^μ em (3), por fixar uma direção privilegiada no espaço-tempo, estabelece a quebra da simetria de Lorentz da teoria, além da violação da simetria de paridade que o termo como um todo comporta.

Por sua vez, na teoria *Loop Quantum Gravity*, a lagrangeana efetiva - dependente da

constante de acoplamento não-mínimo de férmions à gravidade ($\alpha \neq 0$) e na presença de torção, apresenta uma violação de paridade na interação vetor direto-vetor axial (a exemplo de momento-spin), semelhante a equação da violação de paridade entre elétron-núcleon que ocorre interação (eletro)fraca. Para o acoplamento mínimo de férmions, situação em que $\alpha = 0$, a lagrangeana não possui quebra de simetria de paridade, voltando ao caso da interação vetor axialaxial (como spin-spin) (FREIDEL *et al.*, 2005; BARGUEÑO, 2015). Para ambos os casos, o parâmetro de Immirzi que caracteriza a LQG deve ser não nulo.

Por outro lado, através do potencial de violação da paridade na interação (eletro)fraca entre elétron-núcleon, dentro de uma aproximação não-relativística, ocorre uma DEVP, de modo que o operador de helicidade ($h = \mathbf{s} \cdot \mathbf{p}$) estabelece, segundo a definição anteriormente apresentada, uma quiralidade verdadeira (DORTA-URRA; BARGUEÑO, 2019).

A interação elétron – neutrino, por meio de correntes neutras fracas, produz diferença de energia entre os enantiômeros, onde um único elétron produziria cerca de 10^{-26} eV, sendo ampliado, posteriormente, pela soma da contribuição de todos os elétrons e de outros processos (BARGUEÑO; GONZALO, 2006), enquanto neutrinos provenientes de Supernova ocasionam uma DEVP da ordem de 10^{-5} eV (BARGUEÑO; TUDELA, 2007). Essas moléculas em quantidades enantioméricas desiguais podem ter sido formadas em nuvens moleculares e conduzidas para a Terra em meteoritos ou adicionados nos compostos que constituíram a Terra durante a sua formação (BOYD *et al.*, 2011). Ou, ainda, no campo magnético de uma estrela de nêutrons (FAMIANO *et al.*, 2014).

Por sua vez, a DEVP encontrada na interação elétron-WIMPS é consideravelmente pequena, tornando-o uma candidata improvável a induzir a bioquiralidade molecular (BARGUEÑO *et al.*, 2008).

4 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

Inicialmente, ressaltamos que, com relação à teoria gravitacional modificada que leva em conta o spin da partícula atraída por uma massa M , conforme apresentado em (BARGUEÑO; TUDELA, 2008), temos que o termo de α_1 no potencial da Eq. (1) viola separadamente as simetrias de P e T, mas preserva PT, constituindo, portanto, uma quiralidade falsa. O termo com α_2 viola P mas não T, logo não é invariante PT, sendo assim, de quiralidade verdadeira. Já a parcela com α_3 não viola P e nem T. Finalmente, o termo sugerido com α_4 , que depende do acoplamento do spin da partícula com sua aceleração, viola separadamente as simetrias de paridade e de inversão temporal, conservando, não obstante, a simetria PT, o que caracterizaria novamente uma quiralidade falsa.

Enfatizamos que, ainda com respeito ao termo que inclui α_4 e já empregado em outros cenários (BINI *et al.*, 2004), é possível calcular um limite superior (*bound*) fenomenológico para essa constante adimensional, baseado na incerteza da medida da equivalência entre

as massas inercial e gravitacional de uma partícula, dada em (COLELLA; OVERHAUSER, 1980). Esse valor é $(\Delta\mu_{eq} / \mu_{eq}) \approx 10^{-12}$. Assim, tomando-se o referido termo na Eq. (1) juntamente com o potencial newtoniano usual, e, desprezando-se os demais termos, podemos calcular a diferença relativa teórica entre os potenciais gravitacionais corrigidos e o newtoniano, na forma

$$\frac{\Delta U(r)}{U(r)} = \frac{\frac{GM\mu_{eq}}{r} \left(1 + \alpha_4 \frac{sg}{c^3 \mu_{eq}}\right) - \frac{GM\mu_{eq}}{r}}{\frac{GM\mu_{eq}}{r}} = \left(\frac{\Delta\mu_{eq}}{\mu_{eq}}\right)_{teor.}, \quad (4)$$

onde consideramos o alinhamento ente o spin da partícula e a sua aceleração, a qual será tomada como sendo igual à da superfície da Terra, $g = 9,8 \text{ m/s}^2$. Assim, impondo que $(\Delta\mu_{eq} / \mu_{eq})_{teor.} \leq 10^{-12}$, encontramos $\alpha_4 \leq 10^{18}$, ao fazermos $\mu_{eq} \approx 10^{-28} \text{ kg}$ (massa de um núcleon) e $s = \hbar/2$.

Fazemos notar que esse limite para α_4 é compatível com os valores fornecidos para as outras constantes α_1 e α_2 (BARGUEÑO; TUDELA, 2008). Apesar dessa notável restrição nos valores que aquela constante pode assumir, destacamos que, em princípio, o termo com α_4 não desempenha nenhum papel na geração da bioquiralidade molecular, uma vez que, apesar de violar a simetria de paridade, preserva a simetria PT.

Como já havíamos notado, o único termo do potencial dado pela Eq. (1) que constitui uma quiralidade verdadeira é aquele que contém α_2 . Grosso modo, a DEVP entre aminoácidos enantioméricos pode ser encontrada, a partir do referido termo, por

$$\Delta E = 2\alpha_2 \frac{GM}{r^2} \frac{\mathbf{s} \cdot \mathbf{v}}{c^2}, \quad (5)$$

o qual pode ser calculado classicamente uma vez que os termos do potencial de Leitner-Okubo são apenas correções ao potencial gravitacional newtoniano, não sendo quânticos (note que não há dependência explícita com a constante de Planck, apenas com G e c). Com efeito, uma correção quântica teria de levar em conta os valores esperados do operador potencial, calculados relativamente aos estados levógiros e dextrógiros dos enantiômeros. Uma estimativa para o valor máximo da DEVP correspondente pode ser feita a partir do deslocamento de matéria em nebulosas planetárias expelida em alta velocidade, em direções opostas, a partir das camadas exteriores daquilo que um dia foi uma estrela gigante vermelha. Usaremos o exemplo da NGC 2346, a Nebulosa da Borboleta, onde a massa remanescente do objeto central - uma anã branca - é de cerca de 0.64 massas solares, conforme a Figura 3.

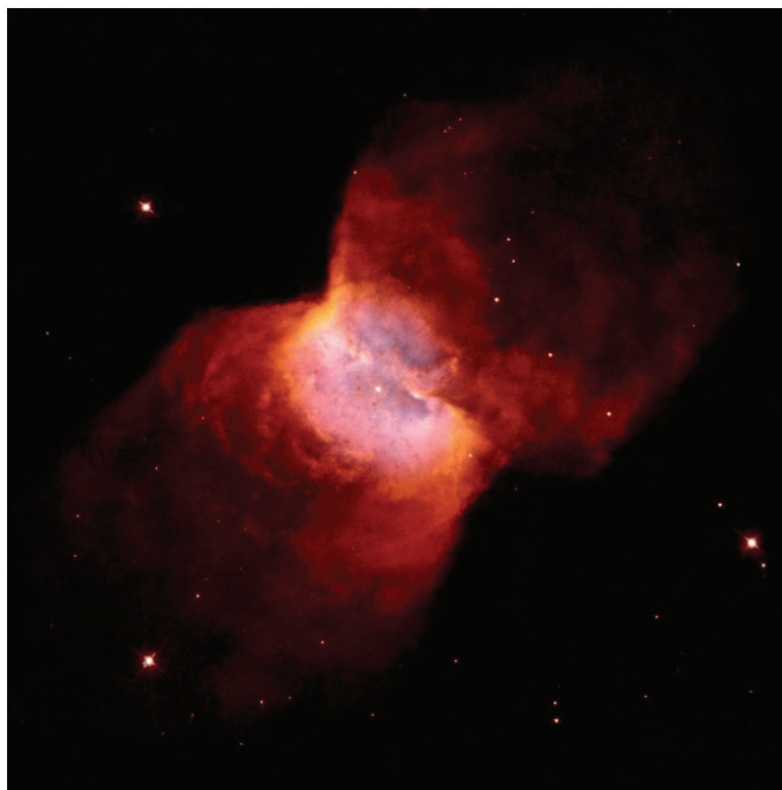


Figura 3: Fotografia da nebulosa planetária NGC 2346, dita “da Borboleta”.

Fonte: <https://hubblesite.org/contents/media/images/1999/35/906-Image.html>

A distância das regiões mais externas é de cerca de 0.3 anos-luz até o centro da nebulosa e o valor da velocidade de afastamento está entre 6 e 16 km/s (ARIAS *et al.*, 2007) (consideraremos neste trabalho um valor intermediário, 10 km/s). Levaremos em conta um valor máximo para $\alpha_2 < 10^{17}$ (DORTA-URRA; BARGUEÑO, 2019) e o spin das moléculas de aminoácidos de cerca de $10 \hbar$, as quais consideraremos presentes nos lados simetricamente opostos da nuvem planetária, resultando na referida DEVP, uma vez que em ambas as regiões teremos aminoácidos enantiômeros, inicialmente em quantidades iguais, alinhados paralela e antiparalelamente ao campo de velocidades da nuvem molecular. Substituindo, assim, os parâmetros acima em (5), temos que $\Delta E \leq 10^{-21}$ eV, o que é compatível com os valores apresentados em (BARGUEÑO; GONZALO, 2006) e (BARGUEÑO; TUDELA, 2007).

Ainda com relação ao termo de α_2 na proposta de Leitner-Okubo, cabe destacar que ele é proporcional à chamada helicidade das partículas envolvidas ($h = \mathbf{s} \cdot \mathbf{p}$, onde \mathbf{p} é o momento linear), a qual, para o caso de uma partícula sem massa ou massiva com velocidades ultrarrelativísticas ($pc \gg mc^2$), é um invariante de Lorentz. Os neutrinos, em suas três espécies (tipos elétron, múon e tau), se enquadram em tais partículas, sendo observado que eles apresentam helicidade negativa (spin orientado antiparalelamente ao momento), enquanto que os antineutrinos correspondentes apresentam helicidade positiva, orientando-se paralelamente à sua velocidade. Tal aspecto pode ter alguma influência na produção de quiralidade molecular ao interagirem com os elétrons que

são responsáveis pelas ligações químicas, através da reação puramente leptônica de espalhamento elétron-neutrino $e^- + \nu_e \rightarrow e^- + \nu_e$, a qual é mediada pela interação fraca por meio das chamadas correntes neutras fracas, que envolvem a troca do bóson Z^0 (GOTTFRIED; WEISSKOPF, 1986). Tais neutrinos podem ser astrofísicos, provenientes de explosões de Supernovas, ou cosmológicos, oriundos da fase quente e densa que prevaleceu no Universo primordial.

Com relação à teoria de Chern-Simons gravitacional, descrita através da Eq. (2), como o tensor de Riemann é antissimétrico nos dois primeiros índices e considerando-se $\phi(x)$ um campo escalar ordinário, L_{CS} quebra a simetria de paridade do campo gravitacional, não o fazendo se for um pseudo-escalar (que inverte o sinal por uma operação de paridade, como no caso de uma teoria que inclui os chamados áxions). É importante frisar que, de forma semelhante à birrefringência que ocorre na teoria de Chern-Simons do eletromagnetismo, a teoria de CS da gravidade prevê a ampliação ou extinção de ondas gravitacionais, polarizadas à esquerda ou à direita, no decorrer de propagação (ALEXANDER; MARTIN, 2005). “Portanto, pode-se dizer que a gravidade CS prefere uma quiralidade, já que certos modos de polarização serão aniquilados” (BARGUEÑO, 2015, p. 377).

Já explicamos como diferentes mecanismos dentro das interações, gravitacional e nuclear fraca apresentam uma violação na simetria de paridade e, conseqüentemente, uma DEVP de moléculas enantioméricas. Contudo, como mencionado anteriormente, essas diferenças de energia ainda não foram medidas por serem extremamente pequenas. Mas, ao longo dos anos, diversos experimentos estão sendo sugeridos para este fim (BUSCHMANN *et al.*, 2000). Relembramos que as DEVP's previstas a partir da influência das interações fundamentais da natureza são propostas para a origem da bioquiralidade molecular, não podendo ser responsáveis pela homoquiralidade, ou seja, pela predominância de uma forma enantiomérica em detrimento da outra. Nesse sentido, é válido ressaltar que existem outras sugestões para a origem e amplificação da bioquiralidade das moléculas orgânicas em termos de suas quantidades relativas, das quais destacamos algumas.

A seleção quiral através de mecanismos ópticos consiste no fato de que a luz do Sol, ao ser polarizada circularmente em uma direção e colidindo com aminoácidos, induziria uma quiralidade ao suprimir desproporcionalmente uma das formas enantioméricas (BAILEY *et al.*, 1998). O mecanismo de autocatálise, desenvolvido na década de 50 do século passado por F. Frank (FRANK, 1953), traduz-se em um modelo teórico (matemático) de um processo de reação autocatalítica que explicaria a evolução da bioquiralidade para a homoquiralidade, no qual uma substância desempenha o papel de autocatalisador em sua produção, anulando, simultaneamente, a criação de seu enantiômero especular, o que implica no desenvolvimento de moléculas enantiopuras de uma mistura, originalmente racêmica (BLACKMOND, 2011). Tal processo tem sua evolução descrita por equações

diferenciais não lineares, uma vez que diferenças mínimas nas quantidades relativas de enantiômeros devem ser, com isso, fortemente ampliadas.

Atualmente, os campos de possibilidades existentes se dividem em dois ramos: criação de aminoácidos no meio terrestre, influenciados pelo mecanismo evidenciado no famoso experimento de Miller–Urey (MILLER; UREY, 1959) - para um maior aprofundamento sugerimos ao leitor (WACHTERSHAUSER, 1988; WACHTERSHAUSER, 1992) – e a criação de aminoácidos extra-terrestres, instigados pela descoberta de bioquiralidade molecular presente no meteorito Murchison (KVENVOLDEN *et al.*, 1970; CRONIN; PIZZARELLO, 1997; GLAVIN; DWORKIN, 2009), possuindo ainda elementos fundamentais para a vida, assim como outros meteoritos (MARTINS *et al.*, 2008; CALLAHAN *et al.*, 2011).

As características encontradas no meteorito Murchison reforçam o pensamento proposto já na Grécia Antiga por Anexágoras e, com algumas modificações, por diversos outros pensadores e cientistas ao longo da história, chamado de *panspermia*, segundo o qual a vida não surgiu na Terra. (BOYD, 2012). Ela pode ter sido originada em outro lugar do Universo e para cá transportada, com os mecanismos usuais da seleção natural entrando em ação a seguir.

Dessa forma, o Universo apresenta uma considerável abundância em ambientes propícios ao surgimento da vida. A Terra, mais especificamente seus mares e oceanos, para onde os modelos de autoctonismo relativamente recentes apontam a origem de nossa biologia, seria apenas uma ínfima parcela na vasta gama de sítios onde a vida pode, com toda a probabilidade, brotar e deles, então, espalhar-se por todo o Cosmos.

5 | CONSIDERAÇÕES FINAIS

Destacamos, neste trabalho, que o estudo da bioquiralidade e homoquiralidade molecular está diretamente ligado ao estudo da origem da vida. Ao sintetizarmos os principais mecanismos sugeridos para essas características da natureza, com enfoque na contribuição de forças fundamentais, pretendemos compartilhar com os diferentes públicos uma questão fascinante, ainda incompreendida, e que reúne diferentes áreas do conhecimento. Contudo, é válido ressaltar que necessitamos colocar em segundo plano o detalhamento de todos os aspectos envolvidos; porém, um leitor interessado em uma maior abrangência e aprofundamento sobre o tema pode consultar nossas referências. A título de síntese, apresentamos, na Figura 4, as principais ideias discutidas no presente artigo.

Assinalamos, em primeiro lugar, a investigação do papel da interação (eletro)fraca na indução da bioquiralidade molecular, considerando as interações elétron-neutrino, neutrino-núcleon, elétron-núcleon e elétron-WIMP, todas mediadas pelos chamados bósons vetoriais carregados (W^\pm) e neutro (Z^0). Em especial, o fato de os neutrinos e antineutrinos carregarem uma helicidade definida, independente do referencial, propiciaria

a mencionada indução de quiralidade nas biomoléculas, ao interagirem com os elétrons responsáveis por suas ligações químicas. O que nos leva a especular que a sopa racêmica pré-orgânica contida nos charcos efervescentes da Terra primordial possa ter sido intensamente bombardeada por neutrinos provenientes de alguma explosão de Supernova ocorrida em nosso quarteirão cósmico, desencadeando o processo de enantioseleção molecular, completado por outros mecanismos como autocatálise química e ulterior seleção darwiniana.

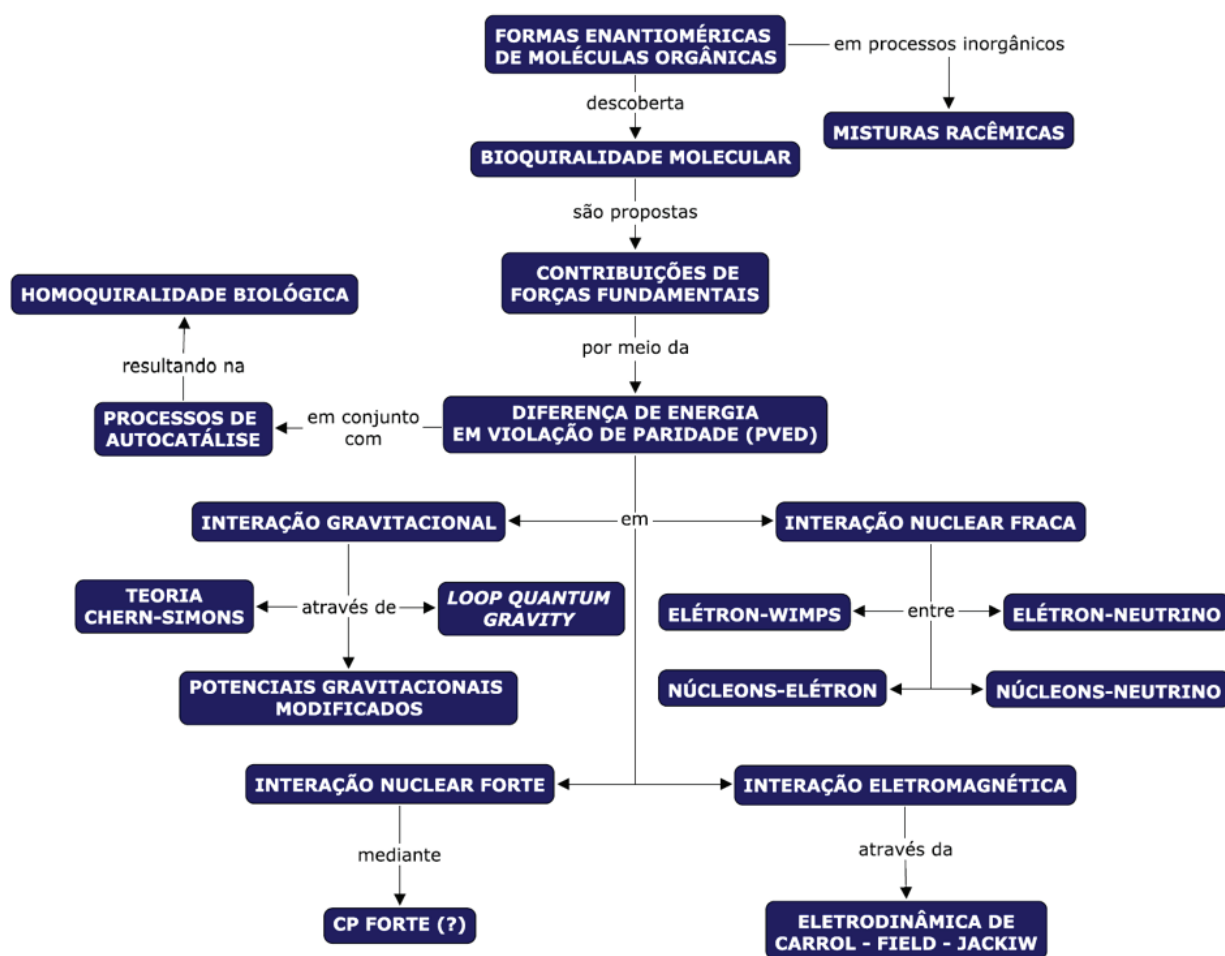


Figura 4: Síntese das principais propostas abordadas.

Fonte: Elaborada pelos autores.

Em seguida, discutimos processos dependentes da interação gravitacional e sua influência na bioquiralidade, notadamente o papel de teorias como as de Chern-Simons gravitacional e *Loop Quantum Gravity*, assim como a do potencial newtoniano modificado de Leitner-Okubo. Adicionalmente, propusemos um termo de correção neste último, que daria conta do acoplamento do spin da partícula com a sua aceleração, e encontramos um limite superior para o valor do parâmetro adimensional que caracterizaria essa correção, compatível com o associado aos parâmetros dos outros termos. No entanto, notamos que aquele termo quebra conjuntamente as simetrias de paridade e de reversão temporal, não

desempenhando, portanto, qualquer papel na produção de bioquiralidade molecular. Ainda nesse contexto, calculamos, com base no modelo de expansão de nuvens moleculares na nebulosa planetária NGC 2346, um limite superior fenomenológico para a DEVP associada ao termo que depende da helicidade da molécula (acoplamento spin-momento linear), resultando estar dentro da faixa de valores reportada na literatura.

Como uma perspectiva futura, visamos analisar a possível contribuição da interação eletromagnética para a bioquiralidade molecular, em uma teoria 4-D de Chern-Simons, especificamente na eletrodinâmica de Carroll-Field-Jackiw, a qual não possui simetria de paridade. Tal teoria deve implicar uma DEVP na produção de enantiômeros tanto quanto a sua correlata gravitacional, que discutimos neste trabalho. Diferentemente desta última e de sua contraparte em 3-D (planar), a teoria eletromagnética 4-D de CS implica a existência de um campo vetorial de fundo que permearia todo o Universo, o qual violaria, além da paridade, a simetria de Lorentz, contribuindo assim para a quiralidade molecular da vida.

Outro futuro desdobramento do presente trabalho deve enfatizar também possíveis contribuições da interação nuclear forte - que aglutina quarks e glúons no interior de hádrons e estes entre si para formar os núcleos atômicos - para a bioquiralidade molecular, a partir da necessidade de se introduzir, por consistência, um termo na lagrangeana da QCD (*Quantum Chromodynamics*), semelhante aos de Chern-Simons eletromagnético e gravitacional, o qual viola a simetria CP, violação que, não obstante, nunca foi observada experimentalmente, constituindo o chamado *problema CP forte*, ainda em aberto.

Por fim, fechamos o artigo com as palavras visionárias do consagrado autor de obras de ficção e divulgação científica estadunidense de origem russa, Isaac Asimov, escritas no longínquo ano de 1953 e contidas no terceiro volume da trilogia “Fundação”, as quais expressam bem a filosofia deste trabalho (grifo em negrito nosso):

Através do desenvolvimento da matemática necessária para entender os fatos da fisiologia neural e da eletroquímica do sistema nervoso, **os quais eles próprios tinham que ser, tinham que ser, rastreados até as forças nucleares**, primeiro tornou-se possível desenvolver verdadeiramente a psicologia. E através da generalização do conhecimento psicológico do indivíduo para o grupo, a sociologia foi matematizada (ASIMOV, 2009).

REFERÊNCIAS

ALEXANDER, S.; MARTIN, J. **Birefringent gravitational waves and the consistency check of inflation**. *Physical Review*, v. 71, p. 063526, 2005.

ALEXANDER, S.; YUNES, N. **Chern–simons modified general relativity**. *Physics Reports*, v. 480, p. 1–55, 2009.

ARIAS, L. *et al.* **Kinematics of the molecular hydrogen from the planetary nebula ngc 2346**. *Astronomical Journal*, v. 122, p. 3293–3304, 2007.

ASIMOV, I. **Segunda Fundação**. São Paulo: Aleph, 2009. 240 p.

BAILEY, J. *et al.* **Circular polarization in star-formation regions: Implications for biomolecular homochirality.** *Science*, v. 281, p. 672–674, 1998.

BARGUEÑO, P. **Chirality and gravitational parity violation.** *Chirality*, v. 27, p. 375–381, 2015.

BARGUEÑO, P.; GONZALO, I. **Effect of cosmological neutrinos on discrimination between the two enantiomers of a chiral molecule.** *Origins of Life and Evolution of Biospheres*, v. 36, p. 171–176, 2006.

BARGUEÑO, P. *et al.* **Could dark matter or neutrinos discriminate between the enantiomers of a chiral molecule?** *Europhysics Letters*, v. 82, p. 13002, 2008.

BARGUEÑO, P.; TUDELA, R. P. **The role of supernova neutrinos on molecular homochirality.** *Origins of Life and Evolution of Biospheres*, v. 37, p. 253–257, 2007.

_____. **Constraining long-range parity violation in gravitation using high resolution spectroscopy of chiral molecules.** *Physical Review*, v. 78, p. 102004, 2008.

BARRON, L. D. **Symmetry and molecular chirality.** *Chemical Society Reviews*, v. 15, p. 189–223, 1986.

_____. **True and false chirality and absolute asymmetric synthesis.** *Journal of the American Chemical Society*, v. 108, p. 5539–5542, 1986.

_____. **Reactions of chiral molecules in the presence of a time-non-invariant enantiomorphous influence: a new kinetic principle based on the breakdown of microscopic reversibility.** *Chemical Physics Letters*, v. 135, p. 1–8, 1987.

_____. **True and false chirality and absolute enantioselection.** *Rendiconti Lincei*, v. 24, p. 179–189, 2013.

BASSALO, J. M. F.; CATTANI, M. S. D. **A interação eletrofraca e a bioquímica quiral.** *Revista Brasileira de Ensino de Física*, v. 17, n. 3, p. 224–232, 1995.

BINI, D. *et al.* **Spin, acceleration and gravity.** *Classical and Quantum Gravity*, v. 21, p. 3893–3908, 2004.

BLACKMOND, D. G. **The origin of biological homochirality.** *Philosophical Transactions of the Royal Society*, v. 366, p. 2878–2884, 2011.

BOYD, R. N. *Stardust, Supernovae and the Molecules of Life: Might We All Be Aliens?* New York: Springer, 2012. 109 p.

BOYD, R. N. *et al.* **Supernovae, neutrinos and the chirality of amino acids.** *International Journal of Molecular Sciences*, v. 12, p. 3432–3444, 2011.

BUSCHMANN, H. *et al.* **New developments in the origins of the homochirality of biologically relevant molecules.** *Angewandte Chemie International Edition*, v. 39, p. 4033 – 4036, 2000.

CLOSE, F. **A cebola cósmica.** Lisboa: Edições 70, 1983. 43 p.

COLELLA, R.; OVERHAUSER, A. W. **Neutrons, gravity, and quantum mechanics.** *American Scientist*, v. 68, p. 70–75, 1980.

CRONIN, J. R.; PIZZARELLO, S. **Enantiomeric excesses in meteoritic amino acids.** *Sciences*, v. 275, p. 951–955, 1997.

- DASS, N. D. H. **Test for c, p, and t nonconservation in gravitation.** *Physical Review Letters*, v. 36, p. 393 – 395, 1976.
- DORTA-URRA, A.; BARGUEÑO, P. **Homochirality: A perspective from fundamental physics.** *Symmetry*, v. 11, p. 1–9, 2019.
- DYAKIN, V. V. *et al.* **The chain of chirality transfer as determinant of brain functional laterality.** *Neurology and Neuroscience Research*, v. 1, p. 1–12, 2017.
- EINSTEIN, A. **Zur Elektrodynamik bewegter Körper.** *Annalen der Physik*, n. 17, p. 891–921, 1905.
- _____. **Grundlage der allgemeinen Relativitätstheorie.** *Annalen der Physik*, n. 49, p. 769–822, 1916.
- FAMIANO, M. *et al.* **Determining amino acid chirality in the supernova neutrino processing model.** *Symmetry*, v. 6, p. 909–925, 2014.
- FRANK, F. C. **On spontaneous asymmetric synthesis.** *Biochimica et Biophysica Acta*, v. 11, p. 459–463, 1953.
- FREIDEL, L. *et al.* **Quantum gravity, torsion, parity violation, and all that.** *Physical Review*, v. 72, p. 104002, 2005.
- GAL, J. **The discovery of biological enantioselectivity: Louis pasteur and the fermentation of tartaric acid, 1857—a review and analysis 150 yr later.** *Chirality*, v. 20, p. 5–19, 2008.
- _____. **Louis pasteur, language, and molecular chirality. i. background and Dissymmetry.** *Chirality*, v. 23, p. 1–16, 2011.
- GLAVIN, D. P.; DWORKIN, J. P. **Enrichment of the amino acid l isovaline by aqueous alteration on ci and cm meteorite parent bodies.** *Proceedings of the National Academy of Sciences*, v. 106, p. 5487–5492, 2009.
- GOTTFRIED, K.; WEISSKOPF, V. F. **Concepts of Particle Physics**, Vol. 1. Oxford: Oxford University Press, 1986. 189 p.
- KVENVOLDEN, K. *et al.* **Evidence for extraterrestrial amino-acids and hydrocarbons in the murchison meteorite.** *Nature*, v. 228, p. 923–926, 1970.
- LEITNER, J.; OKUBO, S. **Parity, charge conjugation, and time reversal in the gravitational interaction.** *Physical Review*, v. 136, p. 1542–1546, 1964.
- MILLER, S. L.; UREY, H. C. **Organic compound synthesis on the primitive earth.** *Science*, v. 130, p. 245–251, 1959.
- NEWTON, I. **Philosophiæ Naturalis Principia Mathematica.** 3. ed. Londres: Royal Society e Typis Streater, 1687.
- NÚÑEZ, M. C. *et al.* **Homochiral drugs: A demanding tendency of the pharmaceutical industry.** *Current Medicinal Chemistry*, v. 16, p. 2064–2074, 2009.
- PETERSEN, M.; SAUTER, M. **Biotechnology in the fine-chemicals industry: Cyclic amino acids by enantioselective biocatalysis.** *Chimia*, v. 53, p. 608–612, 1999.
- RAJASEKARAN, G. **Fermi and the theory of weak interactions.** *Resonance*, v. 19, p. 18–44, 2014.

TAKAHASHI, J.; KOBAYASHI, K. **Origin of terrestrial biorganic homochirality and symmetry breaking in the universe.** *Symmetry*, v. 11, p. 1–11, 2019.

WACHTERSHAUSER, G. **Before enzymes and templates: Theory of surface metabolism.** *Microbiological Reviews*, v. 52, p. 452–484, 1988.

_____. **Groundworks for an evolutionary biochemistry: The iron-sulphur world.** *Progress in Biophysics and Molecular Biology*, v. 58, p. 85–201, 1992.

MODELAGEM DAS EQUAÇÕES DO PÊNDULO SIMPLES ATRAVÉS DO SOFTWARE MODELLUS

Data de aceite: 01/07/2020

Data de submissão: 23/03/2020

Gabriel Freitas Cesarino dos Santos

Universidade Estadual do Ceará
Fortaleza – CE

<http://lattes.cnpq.br/5458105971206586>

José Hugo de Aguiar Sousa

Universidade Estadual do Ceará
Fortaleza – CE

<http://lattes.cnpq.br/3624384082637992>

RESUMO: O movimento descrito pelo pêndulo simples é observado em várias situações do cotidiano e na natureza, por isso é válido o estudo das principais características desse fenômeno. Na busca dos principais dados de análise, como velocidade, energia cinética, energia potencial e posição do pêndulo, o software Modellus fornece não só tais parâmetros, como também o movimento realizado pelo pêndulo, mediante a suas equações de movimento, em forma de animação.

PALAVRAS-CHAVE: Modellus. Pêndulo simples. Energia.

MODELING SIMPLE PENDULUM

EQUATIONS USING MODELLUS SOFTWARE

ABSTRACT: The movement described by the simple pendulum is observed at all times in everyday life and in nature, so it is worth studying the main characteristics of this phenomenon. In the search for the main analysis data, such as speed, kinetic energy, potential energy and pendulum position, the Modellus software provides not only such parameters, but also the movement performed by the pendulum, through its motion equations, in the form of animation.

KEYWORDS: Modellus. Simple Pendulum. Energy.

1 | INTRODUÇÃO

O pêndulo simples é um modelo físico em que um objeto, preso a um fio inextensível e de massa desprezível, com uma massa “m” arbitrária e dimensões desprezíveis, a efeitos matemáticos, oscila ao ser libertado de uma altura “h” em relação a sua posição de equilíbrio.

O movimento do pêndulo simples é um fenômeno que pode ser observado em várias situações do cotidiano, por exemplo, em um relógio de corda, por isso é interessante obter parâmetros que melhor possam caracterizar

estes fenômenos que ocorrem a todo instante.

Utilizando o Modellus, um software de modelagem de equações matemáticas, é possível a visualização do movimento de partículas na forma de animação gráfica mediante às suas equações de movimento, além disso obter inúmeros dados que caracterizam o movimento descrito.

Este resumo possui a proposta de analisar tal fenômeno com bases em grandezas tais como a velocidade e as diversas formas de energia a que é possível visualizar a cada ciclo de oscilação.

Sendo assim, o presente projeto segue com os objetivos gerais de:

- Discutir o movimento de um pêndulo simples usando como recurso para a visualização da trajetória o software Modellus;
- Discutir o comportamento das energias cinética e potencial gravitacional no decorrer do tempo;

Os objetivos específicos constam em:

- Dispor os dados de velocidade, posição angular, energias cinética e potencial no decorrer do tempo em forma de tabela;
- Expor um diagrama em forma de vetor velocidade no decorrer do movimento para caracterizar a energia cinética em diversos pontos da trajetória do pêndulo;
- Plotar os gráficos da curva característica de energia cinética e potencial;
- Caracterizar a dependência da amplitude máxima do movimento com as grandezas velocidade e com a trajetória da partícula.

Para visualização melhor do comportamento deste fenômeno, este estudo de caso considera o sistema físico com ausência de forças dissipativas, como atrito e resistência do ar. Sendo assim, as únicas forças envolvidas em todo o processo oscilatório do pêndulo são a tração (**T**) e o peso (**P**) da partícula. A decomposição da força peso (**P = mg**) em suas componentes radial e tangencial, $P_r = P \cdot \cos(\theta)$ e $P_t = P \cdot \sin(\theta)$, visto que força é uma grandeza vetorial, está ilustrado na figura 1.

É necessário avaliar ambas as acelerações geradas pelas forças envolvidas para caracterizar o movimento da partícula, segundo as leis de Newton.

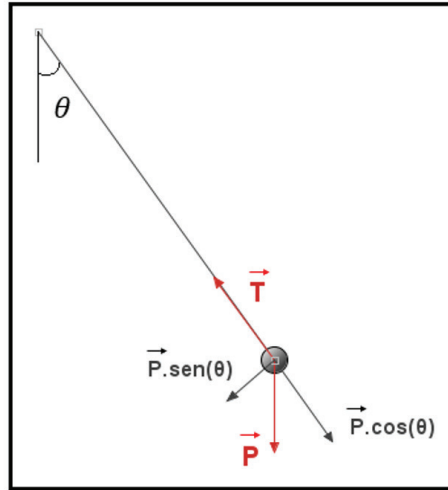


Figura 1. Forças no pêndulo simples.

Segundo a lei de Newton (Eq. 1), como conta em Alonso (2012), a aceleração de um sistema é designada de acordo com a força resultante daquele sistema.

$$\mathbf{F}_r = m \cdot \mathbf{a} \quad (\text{Eq. 1})$$

As forças na direção radial se anulam por possuírem o mesmo módulo e sentidos opostos em todos os pontos da trajetória, podemos então tomar como $\mathbf{F}_r = \mathbf{P}_t = \mathbf{P} \cdot \text{sen}(\theta)$. Além disso, como $\mathbf{P} = m \cdot \mathbf{g}$ e direcionado sempre na vertical com sentido de cima para baixo, a força resultante pode ser descrita em função apenas da massa da partícula e da gravidade:

$$\mathbf{F}_r = -m \cdot \mathbf{g} \cdot \text{sen}(\theta) \quad (\text{Eq. 2})$$

Comparando as equações 1 e 2 podemos deduzir a expressão para a aceleração resultante do sistema que terá o vetor tangencial a uma possível trajetória circular, por tanto:

$$\mathbf{a}_t = -\mathbf{g} \cdot \text{sen}(\theta) \quad (\text{Eq. 3})$$

2 | METODOLOGIA

Para a simulação no software Modellus foram descritos alguns parâmetros importantes derivados da expressão deduzida acima (Eq. 3). Devido ao fato de a aceleração resultante do pêndulo ser tangencial em cada ponto a longo do tempo, fato este que já deduzimos na

introdução deste projeto, podemos supor um movimento com trajetória circular, portanto, os dados inseridos devem ser de ordem angular.

Desta maneira, as grandezas angulares e lineares, em módulo, são relacionadas através das seguintes expressões, como é definido por Alonso (2012):

$$v = \omega \cdot R \quad (\text{Eq. 4})$$

$$a = \alpha \cdot R \quad (\text{Eq. 5})$$

Onde “v” e “ ω ” são as velocidades linear e angular; e “a” e “ α ” a aceleração linear e angular respectivamente e “R” o raio.

Contudo, para efeitos de notação denotaremos o raio por L, sendo L o comprimento do fio. Desta forma, denotaremos a equação para a aceleração angular de acordo com as equações 3 e 5 como:

$$\alpha = -\frac{g}{L} \cdot \text{sen}(\theta) \quad (\text{Eq. 6})$$

Para movimentos circulares, é indicado utilizar as coordenadas polares para localizar a partícula no plano. Tendo em vista a posição do ângulo “ θ ” na figura 1, relacionaremos as componentes das posições da partícula como sendo $x = L \cdot \text{sen}(\theta)$ e $y = -L \cdot \text{cos}(\theta)$.

Contudo para relacionar as posições “x” e “y”, que dependem de “ θ ” com a aceleração angular (Eq. 6) ao longo do tempo, foram inseridas também no Modellus a seguintes equações:

$$\alpha = \frac{d\omega}{dt} \quad \text{e} \quad \omega = \frac{d\theta}{dt} \quad (\text{Eq. 7 e 8})$$

Por fim, foram selecionados valores de testes para a gravidade, massa da partícula e comprimento do fio. Com $g = 9,8 \text{ m/s}^2$, $m = 1 \text{ Kg}$ e $L = 2\text{m}$.

A energia cinética (E_C) e potencial (E_P) foram introduzidas no software relacionando a expressão 4 de modo que:

$$E_C = \frac{1}{2} m (L\omega)^2 \quad (\text{Eq. 9})$$

$$E_P = mg \cdot L(1 - \text{cos}(\theta)) \quad (\text{Eq. 10})$$

A equação 10 expressa a energia potencial gravitacional do sistema composto pelo pêndulo de forma que a posição de referência, cuja energia potencial é zero, seja a cota onde o pêndulo está em sua posição de equilíbrio.

De acordo com Young e Freedman (2015), para o caso do pêndulo simples, a posição de equilíbrio o corre quando o ângulo teta (θ), que está ilustrado na figura 1, é zero, pois

desta forma as únicas forças a que dispõem o sistema, Tração (**T**) e Peso (**P**), possuem soma vetorial igual a zero.

Podemos utilizar para a expressão da energia potencial a referência do potencial como a posição de equilíbrio, posição de menor altitude na trajetória do pêndulo, pois, de acordo com Hewitt (2015), a posição de referência é arbitrária, podendo ser feita a escolha de acordo com a conveniência da situação problema.

Portanto, o termo da equação " $L.(1 - \cos(\theta))$ " é a melhor escolha para a altura de referência do pêndulo, visto que a expressão da energia potencial gravitacional pode ser escrita de forma genérica por $E_P = mgh$.

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

Após a simulação realizada com uma amplitude máxima de $\theta = 51,56^\circ$ no software podemos verificar, de acordo com a figura 2, como o movimento circular de fato ocorre para tais equações de movimento. Nota-se com os espaçamentos das marcas da partícula como sua velocidade é maior na posição mais baixa da trajetória e de menor intensidade conforme atinge pontos de maior altitude. Podemos também confirmar essa correlação da velocidade com a ferramenta gráfica de vetores gerado pelo Modellus.

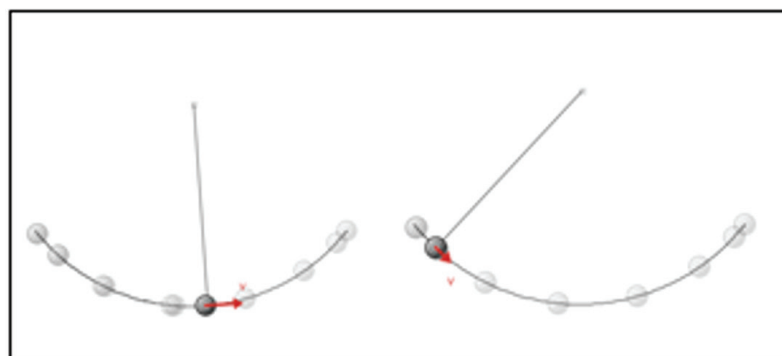


Figura 2. Movimento do pêndulo em função do vetor velocidade

Podemos supor com tais resultados que a energia cinética se comporte de forma próxima a uma função co-senoidal visto que para esta forma de energia há uma dependência direta com o quadrado da velocidade linear da partícula. Tal fato pode ser observado pela curva característica das energias envolvidas no movimento no decorrer do tempo na figura 3.

É notório também como a energia potencial gravitacional ocorre com a mesma intensidade e possui curva idêntica apenas com uma diferença de fase clara de $1/4$ de T , sendo T o período das oscilações.

Estes resultados condizem com a realidade visto que a energia potencial depende diretamente da posição da partícula, sendo maior com quanto maior altitude, juntamente

com o fato de a partícula ter sido libertada do repouso de sua posição inicial ($v = 0$ m/s), este comportamento das energias não poderia ser diferente.

A tabela 1 mostra o comparativo das principais grandezas que discutimos anteriormente simuladas com amplitudes máximas diferentes, isto é, libertando o pêndulo com alturas iniciais diferentes.

Podemos observar como os fatores tendem a aumentar seus picos (valores máximos) conforme a amplitude aumenta. Sendo assim, a amplitude realmente é um indicativo da quantidade de energia total que o sistema possui.

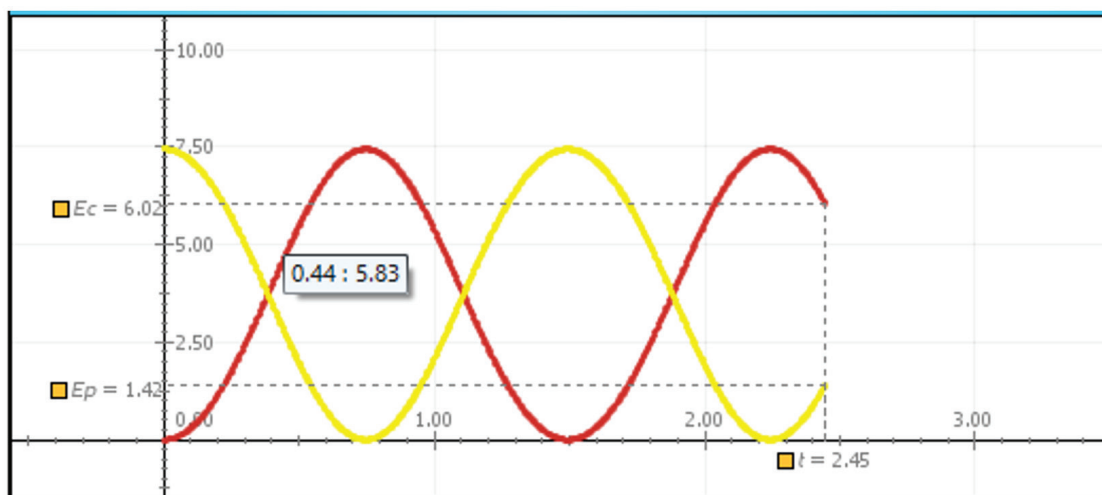


Figura 3. Curva característica energia x tempo

Amplitude Máx (graus) = 51,56°					Amplitude Máx (graus) = 90°				
Tempo (s)	θ (graus)	V (m/s)	Ec (J)	Ep (J)	Tempo (s)	θ (graus)	V (m/s)	Ec (J)	Ep (J)
0	51,56°	0	0	7,45	0	90°	0	0	19,58
0,27	43,54°	-2	1,99	5,45	0,58	53,54°	-5,33	14,21	5,37
0,75	0°	-3,86	7,45	0	0,84	0	-6,26	19,58	0
1,22	- 43,54°	2	1,99	5,45	1,09	- 53,54°	5,33	14,21	5,37
1,55	- 51,56°	0	0	7,45	1,67	- 90°	0	0	19,58
Valores Máx. (módulo)		3,86	7,45	7,45	Valores Máx. (módulo)		6,26	19,58	19,58

Tabela 1. Simulação com amplitudes diferentes

4 | CONSIDERAÇÕES FINAIS

Podemos concluir que o sistema é conservativo analisando a curva característica das energias (figura 3) ao passo que em todos os instantes a soma das energias potencial e cinética são valores constantes, que podem ser representados como uma reta horizontal como consta na figura 4. Portanto concluímos com todos os atributos descritos aqui quanto a taxa relacional das energias, movimento, velocidades ao longo da trajetória no decorrer

do tempo que este movimento é referente ao um MHS.

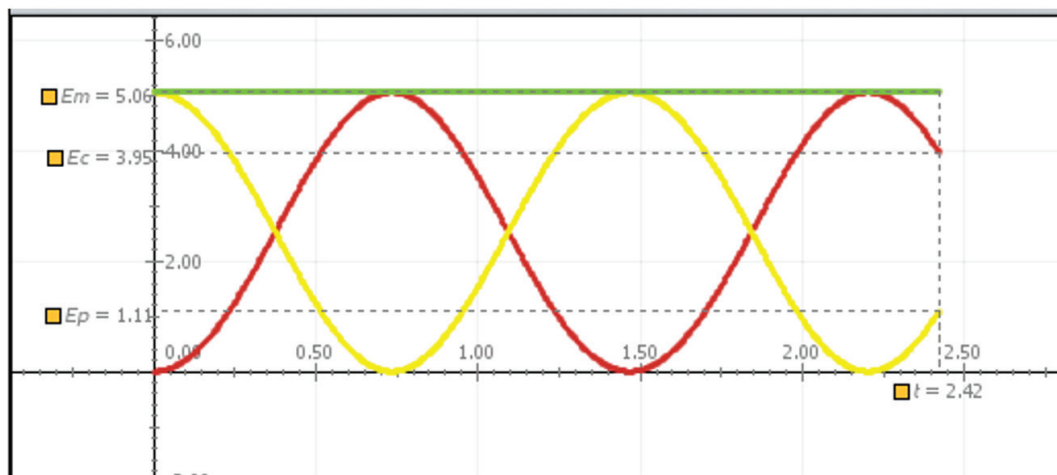


Figura 4. Curva característica energia x tempo

Apesar da análise deste artigo se utilizar da curva característica das taxas de energia em função do tempo, ao traçar uma curva característica das taxas de energia em função do ângulo teta, conforme os dados da tabela 1, é possível chegar as mesmas conclusões acerca do sistema periódico conservativo. A curva descrita acima encontra-se ilustrada na figura 5.



Figura 5. Curva característica energia x teta

REFERÊNCIAS

ALONSO, Marcelo; FINN, Edward J.. Física. Lisboa: Escolar Editora, 2012. 936 p

HEWITT, Paul G.. Física Conceitual. 12. ed. Porta Alegre: Bookman, 2015. 790 p. 790 f

YOUNG, Hugh D.; FREEDMAN, Roger A.. FÍSICA 2: termodinâmica e ondas. Termodinâmica e Ondas. 14. ed. São Paulo: Pearson, 2015. 4 v.

ABORDAGEM TERMODINÂMICA DA REAÇÃO DE GASEIFICAÇÃO COM ÁGUA SUPERCRÍTICA DO GLICEROL UTILIZANDO SUPERFÍCIES DE RESPOSTA

Data de aceite: 01/07/2020

Julles Mitoura dos Santos Junior

Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química
Campinas – São Paulo

Annamaria Doria Souza Vidotti

Universidade Federal do Maranhão,
Departamento de Engenharia Química
São Luís - Maranhão

Reginaldo Guirardello

Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química
Campinas – São Paulo

Antônio Carlos Daltro de Freitas

Universidade Federal do Maranhão,
Departamento de Engenharia Química
São Luís - Maranhão

RESUMO: O glicerol formado como subproduto na produção de biodiesel, representa aproximadamente 10% do volume do final de produto. Existem diversas aplicações para este subproduto, no entanto, este não possui o grau de pureza necessário para aplicação direta em tais aplicações. Uma alternativa para o uso direto deste excedente é a gaseificação com água supercrítica (SCWG,

do inglês *Supercritical Water Gasification*). O processo de gaseificação de diversas fontes de biomassa utilizando água supercrítica como meio reacional, tem se mostrado eficiente para a formação de hidrogênio. Para obtenção dos resultados do comportamento da reação, o equilíbrio de fases pode ser analisado analisado a condições de pressão (P) e entalpia (H) constantes utilizando a metodologia de maximização de entropia ($maxS$), simulando reatores adiabáticos. Iremos utilizar um estudo de caso, no qual a reação de SCWG do glicerol foi termodinamicamente avaliada variando as condições de temperatura (586-1260 K), pressão (226-293 bar) e composição de glicerol (0,08-0,48 %wt) na alimentação. Utilizou-se o software GAMS versão 23.9.5 para solucionar o problema de otimização $maxS$ e obter os resultados para o comportamento termodinâmico da reação. A análise estatística foi realizada utilizando o software STATISTICA 10[®] na forma de um planejamento 2³. Este fornece uma matriz de dados variando os demais parâmetros de entrada que possibilita uma análise completa do fenômeno e apresenta os resultados através de superfícies de resposta. Esta análise tem como objetivo avaliar os índices de formação de hidrogênio ao longo da reação e a temperatura de equilíbrio do sistema. Verificou-se que a formação de

hidrogênio é influenciada majoritariamente pelos efeitos da temperatura e composição de biomassa, alcançando formação máxima (0,25 mols) para altas temperaturas (1123K) e baixas concentrações de biomassa (0,23 %wt). A SCWG para o glicerol apresentou comportamento levemente endotérmico para todas as condições avaliadas. Para ambos os resultados, a pressão apresenta-se como parâmetro sem significância estatística a 95% de confiança dentro das condições avaliadas. Dessa forma, as ferramentas utilizadas demonstraram eficiência e robustez na análise de comportamento reacional desse tipo de sistema.

PALAVRAS-CHAVE: Glicerol, abordagem termodinâmica, SCWG, maximização de entropia.

THERMODYNAMIC APPROACH TO THE GASIFICATION REACTION WITH SUPERCRITICAL WATER FROM GLYCEROL USING RESPONSE SURFACES

ABSTRACT: The glycerol formed as a by-product in the production of biodiesel, represents approximately 10% of the volume of the final product. There are several applications for this by-product, however, it does not have the necessary degree of purity for direct application in these applications. An alternative for direct use of this surplus is gasification with supercritical water (SCWG). The gasification process of several biomass sources using supercritical water as a reaction medium has been shown to be efficient for the formation of hydrogen. In order to obtain the results of the reaction behavior, the phase equilibrium can be analyzed under constant pressure (P) and enthalpy (H) conditions using the entropy maximization (maxS) methodology, simulating adiabatic reactors. We will use a case study, in which the glycerol SCWG reaction was thermodynamically evaluated by varying the conditions of temperature (586-1260 K), pressure (226-293 bar) and glycerol composition (0.08-0.48% wt) in the feed. GAMS software version 23.9.5 was used to solve the maxS optimization problem and to obtain the results for the thermodynamic behavior of the reaction. The statistical analysis was performed using the software STATISTICA 10® in the form of a planning 23. It provides a data matrix varying the other input parameters that allows a complete analysis of the phenomenon and presents the results through response surfaces. This analysis aims to evaluate the rates of hydrogen formation during the reaction and the equilibrium temperature of the system. It was found that the formation of hydrogen is majoritarily influenced by the effects of temperature and biomass composition, reaching maximum formation (0.25 moles) for high temperatures (1123K) and low concentrations of biomass (0.23% wt). The SCWG for glycerol showed a slightly endothermic behavior for all conditions evaluated. For both results, the pressure is presented as a parameter without statistical significance at 95% confidence under the conditions evaluated. Thus, the tools used demonstrated efficiency and robustness in the analysis of the reaction behavior of this type of system.

KEYWORDS: Glycerol, thermodynamic approach, SCWG, entropy maximization.

NOMENCLATURAS

B – Segundo coeficiente do virial.

B_{ij} – Segundo coeficiente do virial cruzado.

ϕ_i – Coeficiente de atividade do componente i .

R – Constante universal dos gases.

H_i^k – Entalpia do componente i na fase k .

H_i^0 – Entalpia do componente i no estado padrão.

S_i^k – Entropia do componente i na fase k

S_i^0 – Entropia do componente i no estado padrão.

n_i^k – Número de mols do componente i na fase k .

n_i^0 – Número de mols no estado padrão.

a_{m_i} – Número de átomos do elemento i no componente m .

NC – Número de componentes presentes no sistema.

NF – Número de fases para as condições da temperatura e pressão determinadas.

NE – Número de elementos que possuem o átomo em questão em sua composição.

μ_i^k – Potencial químico do componente i na fase k .

1 | INTRODUÇÃO

O esgotamento da matéria-prima de origem fóssil aliada às preocupações com o meio ambiente tem desencadeado esforços consideráveis no desenvolvimento de novas tecnologias para obtenção de energia a partir de recursos renováveis de biomassa. O uso das energias convencionais, tais como carvão, petróleo, gás natural e hidroeletricidade, tem causado grandes impactos negativos ao meio ambiente. O processo de queima de combustíveis fósseis lança à atmosfera gases poluentes que agravem o efeito estufa (CO_2 , N_2O , CH_4 , CFC_s e outros). O uso das energias convencionais tem causado preocupação porque são fontes não renováveis e seu esgotamento juntamente da procura por fontes de menor impacto ambiental, tem impulsionado a procura por fontes de alto potencial energético e que causem pouco impacto ao meio ambiente. Este agravante, juntamente do fato de se tratar de fontes não renováveis, tem impulsionado a procura por fontes de alto potencial energético e que causem pouco impacto ao meio ambiente. Dentro desse âmbito, tem-se o biodiesel. Este é caracterizado como um substituinte do diesel de petróleo que pode ser produzido a partir de fontes vegetais e gorduras animais (Ramos *et al.*, 2003). O biodiesel é quimicamente definido como um éster monoalquílico de ácidos graxos derivados de lipídeos de ocorrência natural e pode ser produzido através da reação de triglicerídeos com etanol ou metanol, na presença de um catalisador ácido ou básico, juntamente com a glicerina (Schuchardt *et al.*, 1998). A queima do biodiesel gera baixos índices de poluição, não agravando de forma significativa o efeito estufa.

O glicerol é o subproduto gerado em maior quantidade na produção de biodiesel, compondo aproximadamente 10% do volume formado de biodiesel (Dasari *et al.*, 2005). A produção de biodiesel tem apresentado um aumento expressivo, conseqüentemente, a produção de glicerol vem alcançando altos índices. O glicerol formado possui abundantes aplicações, porém este subproduto não atende às especificações de pureza para tais aplicações. A quantidade gerada de glicerol excede a demanda, de forma que este vem saturando o mercado (Santos, 2009). Uma alternativa para o uso do excedente é a reação de gaseificação com água supercrítica (SCWG) dessa matéria prima, tendo em vista que este processo apresenta elevados índices de formação de hidrogênio com elevado grau de pureza ao longo da reação utilizando o glicerol no seu estado bruto (Freitas e Guirardello, 2014).

A literatura apresenta poucos modelos desenvolvidos para a gaseificação de biomassa utilizando água supercrítica. A gaseificação da glicose em água supercrítica pode ser utilizada como um bom modelo para representar a gaseificação de materiais celulósicos mais complexos (Freitas, 2015). As Equações 1 e 2 apresentam as principais reações que ocorrem durante o processo de gaseificação da glicose (modelo representativo para muitos tipos de biomassa).



A utilização de água supercrítica no meio reacional apresenta enorme vantagem por operar com a matéria com seu teor natural de umidade (Ahmed *et al.*, 2012), pois a elevada concentração de água favorece a formação de hidrogênio e dióxido de carbono. Isso fica claro ao analisar a Equação. Dentro desse contexto, iremos apresentar a metodologia de maximização da entropia, aplicada em um estudo de caso para a reação de SCWG do glicerol. Os resultados obtidos serão avaliados estatisticamente com o intuito de determinar o comportamento da reação para a formação de H₂, além da caracterização térmica do processo.

2 | MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Equilíbrio termodinâmico

O equilíbrio é buscado por sistemas que estão submetidos a gradientes de temperatura, pressão ou composição, que são forças motrizes para os processos de transferência de calor, quantidade de movimento e massa. Qualquer tendência de mudança é causada por alguma força motriz, dessa forma, o estado de equilíbrio indica que todas as forças se encontram perfeitamente equilibradas (Pereira, 2001; Smith *et al.*, 2007).

Para que exista equilíbrio mecânico e térmico, a pressão e temperatura do sistema deve ser uniforme em todas as fases. O potencial químico também deve ter um valor uniforme em todas as fases que compõem o sistema. Portanto, A condição de equilíbrio é atingida quando as expressões apresentadas na Equação 3 são satisfeitas.

$$\begin{aligned} \text{Equilíbrio Térmico: } T^I &= T^{II} = \dots = T^\pi \\ \text{Equilíbrio Mecânico: } P^I &= P^{II} = \dots = P^\pi \\ \text{Equilíbrio Químico: } \mu_i^I &= \mu_i^{II} = \dots = \mu_i^\pi \end{aligned} \quad (3)$$

Onde os sobrescritos representam as fases e os subscritos representam os componentes.

Sob condições de pressão (P) e entalpia (H) constantes, o equilíbrio pode ser determinado pelo máximo da entropia (Castier, 2009).

2.2 Formulação do equilíbrio como um problema de maximização de entropia

A formulação do equilíbrio como um problema de maximização de entropia é interessante para determinação da temperatura de equilíbrio do sistema principalmente em reações exotérmicas (Freitas e Guirardello, 2012).

Segundo Freitas (2015), para um problema de maximização de entropia as variáveis são o número de mols das fases solidas, líquida e gasosa, a temperatura do sistema, a entropia do sistema e todas as quantidades que dependem destes. Um problema de maximização de entropia pode ser escrito da seguinte forma:

$$\max S = \sum_{i=1}^{NC} n_i^g S_i^g + \sum_{i=1}^{NC} n_i^l S_i^l + \sum_{i=1}^{NC} n_i^s S_i^s \quad (4)$$

Onde n_i^k representa o número de mols do componente i na fase k , onde os subíndices g , l e s referem-se aos estados gasoso, líquido e sólido da matéria.

O sistema em condição de máximo de entropia, deve respeitar determinadas restrições, sendo estas:

1. Não negatividade do número de mols:

$$n_i^k \geq 0, i = 1, \dots, NC, k = 1, \dots, NF \quad (5)$$

2. Conservação do número de mols (para sistemas não reativos):

Em sistemas que se encontram em equilíbrio de fases na ausência de reações, o número de mols do componente i inicial deve estar distribuído entre as fases formadas.

$$\sum_{i=1}^{NF} n_i^k = n_i^o, i = 1, \dots, NC \quad (6)$$

3. Conservação de átomos:

O balanço atômico para sistemas que se encontram em equilíbrio químico e de fases por ser escrito como:

$$\sum_{i=1}^{NC} a_{m_i} \left(\sum_{i=1}^{NF} n_i^k \right) = \sum_{i=1}^{NC} a_{m_i} \cdot n_i^0, m = 1, \dots, NE \quad (7)$$

4. Manutenção da entalpia:

Além das restrições apresentadas acima, deve ser respeitado o critério de manutenção da entalpia, apresentado na Equação 8.

$$\sum_{i=1}^{NC} (n_i^g H_i^g + n_i^l H_i^l + n_i^s H_i^s) = \sum_{i=1}^{NC} n_i^0 H_i^0 = H^0 \quad (8)$$

Para determinar a entropia de cada componente na mistura e o balanço de entalpia, pode-se utilizar as seguintes relações termodinâmicas:

$$\bar{S}_i^k = - \left(\frac{\partial \mu_i^k}{\partial T} \right)_{P, n_i^k} \quad (9)$$

$$\frac{\bar{H}_i^k}{RT^2} = - \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\mu_i^k}{T} \right)_{P, n_i^k}, i = 1, \dots, NC \quad (10)$$

O coeficiente de fugacidade (ϕ_i), pode ser calculado através de diferentes equações de estado, nesse estudo de caso iremos utilizar a equação do virial truncada no segundo termo (Xiang, 2005). O cálculo do segundo coeficiente do virial será feito a partir da correlação de Pitzer e Curl, modificada por Meng *et al.* (2004) conforme a Equação 11.

$$\ln \phi_i = \left[B_{ii} + \frac{1}{2} \sum_k \sum_j y_k y_j (2\delta_{ki} - \delta_{kj}) \right] \frac{P}{RT} \quad (11)$$

A utilização da equação do virial apresenta como vantagem o fato de que a estimação do segundo coeficiente do virial é possível, quando não há disponibilidade de dados experimentais (Smith *et al.*, 2007). Além disso, a aplicação da equação do virial apresenta baixa complexidade matemática quando comparada às equações cúbicas de estado, de forma, que a busca pelo mínimo global requerido no processo de otimização possa ser alcançada com menores esforços computacionais. Essa metodologia foi utilizada por nosso grupo de pesquisa para verificação de sistemas de maior complexidade, como por Freitas (2015), apresentado bons resultados, dessa forma, esta proposta se mostra adequada para a verificação da reação de gaseificação em água supercrítica, aliando complexidade e robustez para a solução dos problemas de otimização propostos.

Os modelos termodinâmicos abordados neste projeto foram resolvidos no software GAMS 23.9.5, com auxílio do *solver* CONOPT3, este utiliza o método de busca GRG (Gradiente Reduzido Generalizado) para busca por soluções de problemas não-lineares. A utilização do algoritmo GRG, por meio do *solver* CONOPT 3 junto ao *software* GAMS para a solução de problemas semelhantes ao apresentado neste projeto é bem consolidada pelo nosso grupo de pesquisa, apresentando ótimos resultados.

A Tabela 1 apresenta as propriedades termodinâmicas dos componentes químicos envolvidos e considerado como possíveis de se formar na reação de SCWG do glicerol, ao longo das simulações realizadas no software GAMS.

Componente	$V_c \left(\frac{m^3}{k\ mol} \right)$	$P_c (bar)$	$T_c (K)$	ω
Água	0,056	220,6	647,3	0,344
Glicerol	0,264	75,0	850,0	0,513
Dióxido de Carbono	0,094	73,7	304,1	0,225
Oxigênio	0,073	50,4	154,6	0,022
Hidrogênio	0,064	13,0	33,0	0,000
Nitrogênio	0,089	34,0	126,2	0,038
Ácido Fórmico	0,125	58,1	588,0	0,316
Ácido Acético	0,171	57,9	594,5	0,445
Metano	0,099	45,8	191,1	0,011
Metanol	0,118	81,0	512,6	0,565
Etano	0,146	48,7	305,3	0,099
Etanol	0,167	61,5	513,9	0,649
Propano	0,200	42,5	369,8	0,152
Butano	0,255	38,0	425,1	0,200
Monóxido de Carbono	0,058	64,8	180,0	0,582
Dióxido de Carbono	0,082	101,3	431,2	0,851
Amônio	0,072	113,5	405,4	0,257

Tabela 1 – Propriedades termodinâmicas dos componentes químicos utilizados nas simulações.

Fonte: Poling et al. (2001).

2.3 Avaliação estatística

O planejamento experimental ou delineamento experimental, constitui um conjunto de ensaios estabelecidos seguindo critérios científicos e estatísticos com o objetivo de avaliar a influência de determinadas variáveis nos resultados de sistema (Button, 2005). A utilização das técnicas estatísticas de planejamento experimental possibilita inúmeras vantagens em comparação a metodologia de testes livres, tais como a redução de número de experimentos não prejudicando a validade dos resultados, a redução de variáveis de

processo e análise simultânea de diversas variáveis.

O tratamento estatístico dos resultados apresentados neste trabalho foi feito com auxílio do software TIBCO® STATISTICA™, utilizou-se a metodologia de superfície de resposta aplicada aos resultados das simulações feitas no GAMS para a SCWG do glicerol na forma de um planejamento 2^3 (3 fatores independentes com repetição no ponto central). A reação foi caracterizada para a formação de hidrogênio avaliando temperaturas entre 586 e 1259 K, pressões na faixa de 226 a 293 bar e alimentação de glicerol variando entre 0,08 a 0,52% em fração mássica na alimentação (faixas determinadas pelo planejamento realizado no software STATISTICA).

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados da Tabela 2 foram obtidos através de simulações feitas no software GAMS utilizando a metodologia de maximização de entropia, para as condições reacionais estabelecidas na matriz de planejamento fornecida pelo software STATISTICA. A Tabela 2 apresenta, ainda, a formação de hidrogênio ao longo da reação e a temperatura de equilíbrio do sistema para determinadas condições de temperaturas, pressões e composições iniciais de biomassa.

Os resultados apresentados na Tabela 2 apontam que o aumento da concentração de biomassa na alimentação diminui os rendimentos na formação de hidrogênio, o que é previsto pelo modelo de Lu et al.(2006), onde estes afirmam que no processo de gaseificação de biomassa com água supercrítica, a formação de gases é uma função inversa da concentração de biomassa na corrente de alimentação. Analisando o efeito da temperatura, é visível que a formação de hidrogênio é favorecida com o aumento da mesma, o que também é previsto pelo modelo de Lu et al.(2006). O rendimento da formação de hidrogênio aumenta com o aumento de temperatura, principalmente acima de 873 K, resultados similares foram reportados por (Withag *et al.*, 2012).

Percebe-se que os parâmetros de influência majoritária para a formação de hidrogênio são a temperatura e composição de biomassa, essa afirmação é válida para todas as condições de pressão dos resultados da Tabela 2, onde foi possível observar a baixa influência desse parâmetro sobre a reação dentro das condições estudadas. A maior composição de hidrogênio (0,236 mols). foi encontrada a uma temperatura de 1123 K e com uma composição de glicerol de 0,38% em massa glicerol na alimentação.

Temperatura (K)	Pressão (bar)	Glicerol (%wt)	H ₂ (mols)	T _{eq} (K)
723	240	0,24	3,52E-03	497,16
723	240	0,48	2,60E-04	393,96
723	280	0,24	3,26E-03	497,19
723	280	0,48	2,60E-04	395,75
1123	240	0,24	2,41E-01	919,07
1123	240	0,48	3,59E-02	643,3
1123	280	0,24	2,24E-01	919,89
1123	280	0,48	3,33E-02	643,48
586,64	260	0,38	1,60E-04	382,03
1259,36	260	0,38	2,36E-01	908,98
923	226,36	0,38	9,68E-03	548,7
923	293,64	0,38	8,51E-03	548,81
923	260	0,09	1,49E-01	844,03
923	260	0,53	4,90E-04	415,01
923	260	0,38	9,04E-03	548,76
923	260	0,38	9,04E-03	548,76

Tabela 2 – Delineamento experimental e resultados das simulações para a formação de hidrogênio e a temperatura de equilíbrio do sistema.

Verificando ainda os resultados apresentados na Tabela 2, nota-se que a temperatura de equilíbrio do sistema apresenta comportamento diretamente proporcional à temperatura inicial e inversamente proporcional a concentração de biomassa na alimentação, dessa forma, maiores índices de formação de hidrogênio são observados para as condições que resultam em maiores temperaturas de equilíbrio, ou seja, para regiões de operação menos endotérmica. Esse fato decorre da diminuição da concentração de biomassa na alimentação, o que indica aumento da quantidade de água no início do processo.

Ainda verificando a Tabela 2, é possível concluir que menores índices de formação de hidrogênio são observados com o aumento da pressão do sistema, no entanto, essa diferença apresenta valor insignificante, a um nível de 95% de confiança. A Figura 1 apresenta as curvas de nível para a formação de hidrogênio para valores fixados de pressão (240 (a), 260 (b) e 280 (c) bar) variando os demais parâmetros.

Analisando as Figuras 1 (a, b e c), verifica-se que a formação de hidrogênio apresenta comportamento semelhante para ambas as condições de pressão analisadas. As curvas de nível para todas as condições de pressão analisadas, apresentam comportamento semelhante, dessa forma, fica mais claro que a pressão é um parâmetro de pouco efeito com respeito à formação de hidrogênio ao longo da reação de SCWG do glicerol, este comportamento está de acordo com a análise feito por Withag et al. (2012). Tendo em vista que a variação de pressão não apresenta influencia significativa para a formação de hidrogênio, para a apresentação da formação de hidrogênio ao longo da reação na forma de superfície de reposta, a pressão será fixada no valor intermediário (260 bar) e os demais parâmetros serão verificados.

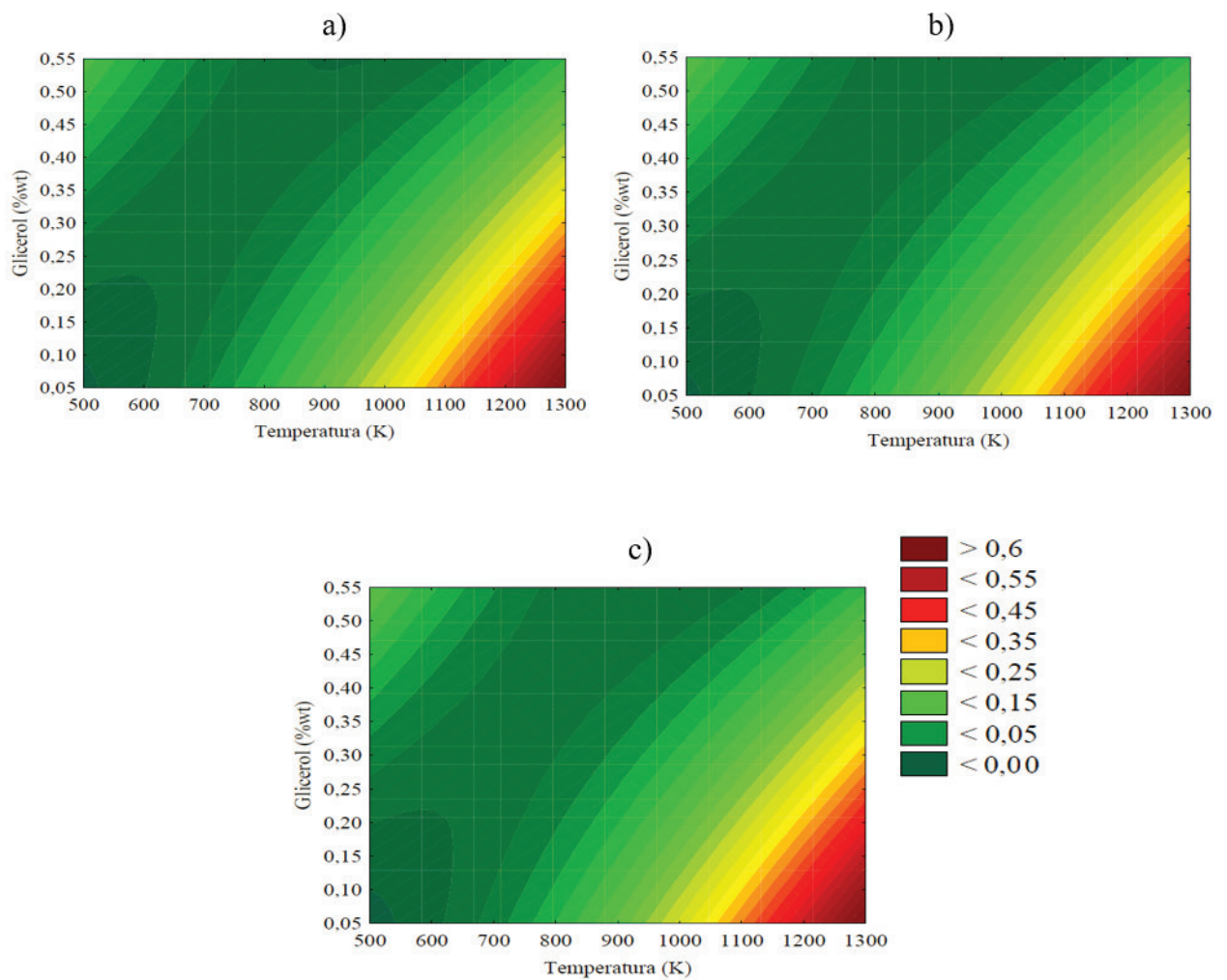


Figura 1 – Curvas de nível para a formação de hidrogênio em função da temperatura e composição de glicerol na alimentação para valores de pressão fixados (a: 240 bar; b: 260 bar; c: 280 bar).

A Figura 2 apresenta a superfície de resposta para a formação de hidrogênio ao longo da SCWG do glicerol em função da temperatura e composição de biomassa para a pressão fixada em 260 bar.

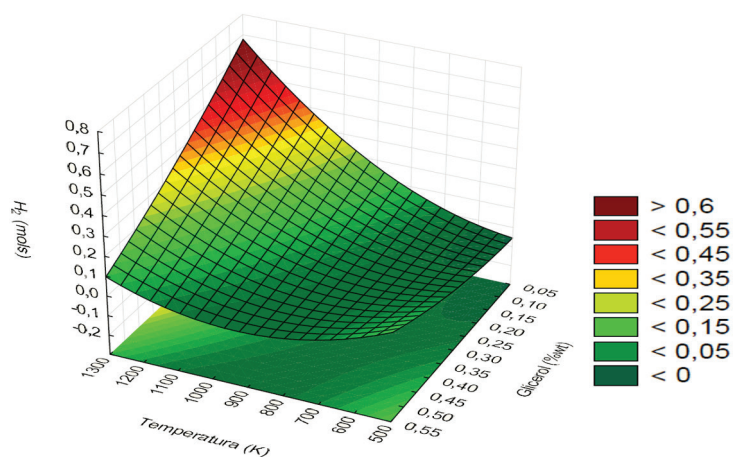


Figura 2 – Superfície de resposta para a formação de hidrogênio ao longo da SCWG do glicerol.

A Figura 3 apresenta a temperatura de equilíbrio do sistema como função da concentração de biomassa fixando valores da temperatura inicial (723 (a), 923 (b) e 1123 (c) K), a pressão foi fixada em 260 bar para todos os testes.

Os resultados apresentados na Figura 3 indicam que a reação de SCWG do glicerol apresenta comportamento levemente endotérmico para todas as condições analisadas. Maiores diferenças entre as temperaturas iniciais e de equilíbrio ao longo da reação, são encontradas à medida que se eleva a composição de biomassa na alimentação. Para as condições as quais o sistema foi condicionado, este apresenta comportamento endotérmico, tendo em vista que a temperatura de equilíbrio é sempre menor que a temperatura inicial, esse comportamento se mostrou mais acentuado para maiores concentrações de biomassa na alimentação, um indicativo de que as reações de consumo e decomposição da biomassa através da SCWG são majoritariamente endotérmicas. A temperatura de equilíbrio diminui em 20,5% variando a concentração inicial de biomassa do menor para o maior valor em análise (0,235 a 0,435 %wt de glicerol). O aumento da temperatura inicial para a SCWG do glicerol, implica na elevação da temperatura de equilíbrio, um resultado semelhante ao apresentado por Freitas e Guirardello (2012) para a gaseificação da glicose e celulose. A pressão não apresentou influência estatística, a 95% de confiança, significativa dentro das condições testadas sobre o comportamento térmico da reação de SCWG do glicerol.

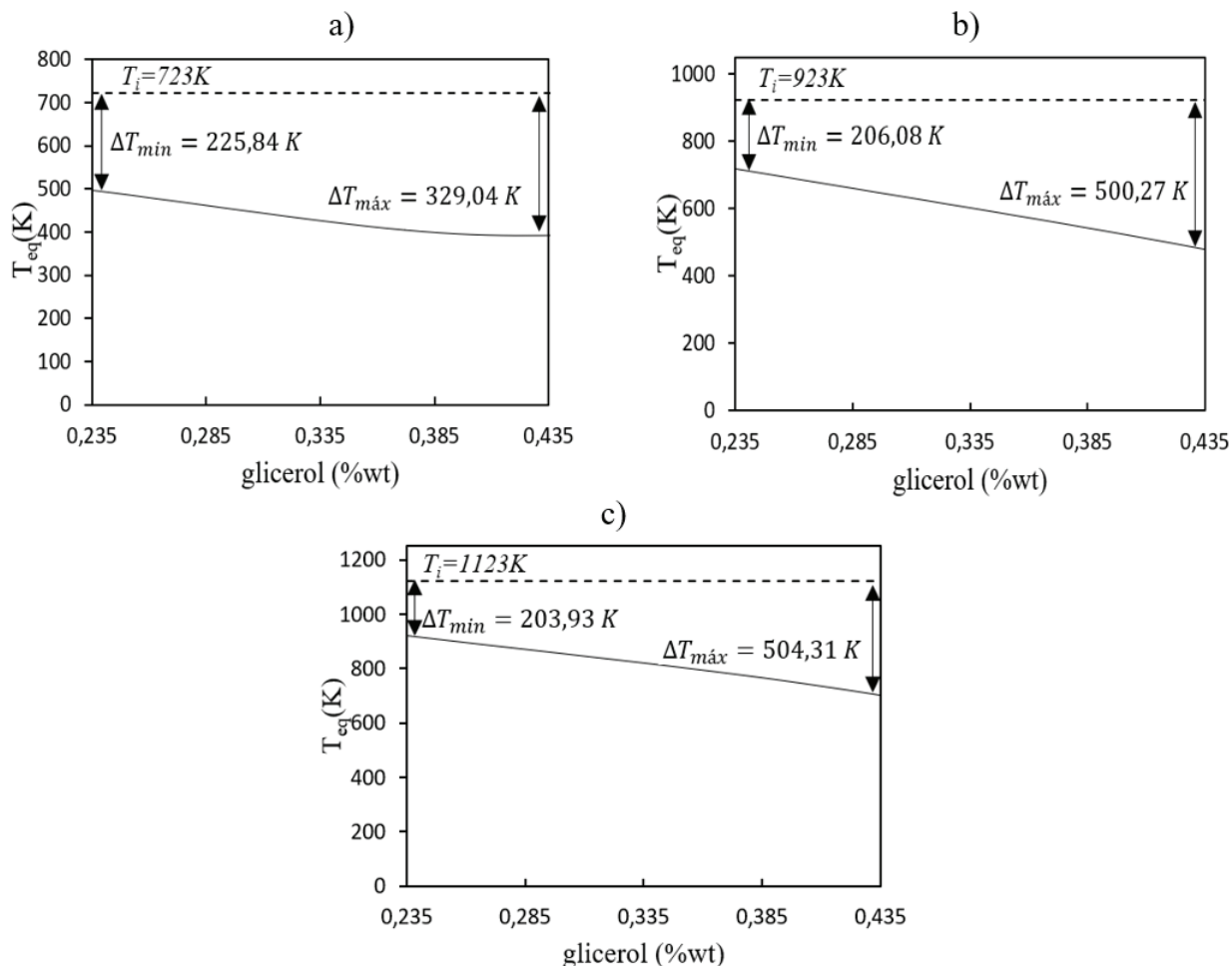


Figura 3 – Temperatura de equilíbrio do sistema apresentada em função da composição de biomassa na alimentação para valores de temperatura inicial fixados (a: 723 K; b: 923 K; c: 1123 K).

4 | CONCLUSÃO

Os resultados obtidos indicam que maiores índices de formação de hidrogênio são formados ao longo da reação de SCWG do glicerol, quando o sistema está condicionado a altas temperaturas e baixas concentrações de biomassa na alimentação, apresentando valor máximo de formação de hidrogênio operando a 1123 K e 0,235% de glicerol na alimentação.

A reação apresenta comportamento levemente endotérmico para todas as condições analisadas neste trabalho. Os resultados para a temperatura de equilíbrio, indicam que o aumento da concentração de biomassa na alimentação implica em menores temperaturas de equilíbrio, dessa forma, é possível concluir que o efeito da variação da temperatura ao longo da reação, está mais relacionado com a quantidade de água utilizada na alimentação do que com a própria degradação da biomassa. A pressão não apresentou efeitos estatisticamente significativos dentro das condições nas quais foi testada ao longo desse trabalho.

É possível inferir que as condições que favorecem a formação de hidrogênio ao longo da reação de SCWG do glicerol, favorecem também a diminuição do efeito endotérmico

ao longo da reação.

Os resultados para a comportamento da *SCWG* supercrítica do glicerol utilizando a metodologia de *maxS* descritos neste trabalho, apresentam concordância com modelos cinéticos presentes na literatura para a gaseificação de materiais celulósicos em água supercrítica. Além de que resultados anteriores obtidos pelo nosso grupo de pesquisa utilizando a metodologia de *maxS* para diversas fontes de biomassa tem apresentado bons resultados quando comparados a literatura apresenta até o momento. Estas afirmações indicam a validade da metodologia de *maxS* para a verificação termodinâmica de sistemas reacionais complexos como a *SCWG* do glicerol.

REFERÊNCIAS

AHMED, T. Y. et al. Mathematical and computational approaches for design of biomass gasification for hydrogen production: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, n. 4, p. 2304-2315, 2012/05/01/ 2012. ISSN 1364-0321. Available at: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032112000366> >.

CASTIER, M. Solution of the isochoric–isoenergetic flash problem by direct entropy maximization. **Fluid Phase Equilibria**, v. 276, n. 1, p. 7-17, 2009. ISSN 0378-3812.

DASARI, M. A. et al. Low-pressure hydrogenolysis of glycerol to propylene glycol. **Applied Catalysis A: General**, v. 281, n. 1-2, p. 225-231, 2005. ISSN 0926-860X.

DE FREITAS, A. D.; GUIRARDELLO, R. Hydrogen production from supercritical water gasification of different biomass materials: thermodynamic behavior. **Chemical Engineering Transactions**, v. 37, p. 223-228, 2014. ISSN 2283-9216.

FREITAS, A. C.; GUIRARDELLO, R. Supercritical water gasification of glucose and cellulose for hydrogen and syngas production. **Chem Eng Trans**, v. 27, n. 1, p. 361-366, 2012.

FREITAS, A. C. D. Análise termodinâmica de processos de reforma do metano e da síntese Fischer-Tropsch. 2012.

FREITAS, A. C. D. **ANÁLISE TERMODINÂMICA DA TRANSFORMAÇÃO DE BIOMASSA EM COMBUSTÍVEIS UTILIZANDO TÉCNICAS DE OTIMIZAÇÃO GLOBAL**. 2015. 345 (Doutorado). Faculdade de Engenharia Química, UNICAMP

FREITAS, A. C. D. D. Análise termodinâmica da transformação de biomassa em combustíveis utilizando técnicas de otimização global. 2015.

LU, Y. J. et al. Hydrogen production by biomass gasification in supercritical water: A parametric study. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 31, n. 7, p. 822-831, 2006/06/01/ 2006. ISSN 0360-3199. Available at: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319905002855> >.

MENG, L.; DUAN, Y.-Y.; LI, L. Correlations for second and third virial coefficients of pure fluids. **Fluid phase equilibria**, v. 226, p. 109-120, 2004. ISSN 0378-3812.

PEREIRA, M. A. P. Equilíbrio líquido-líquido em sistemas aquosos eletrolíticos com alcoóis secundário e terciário. 2001.

POLING, B. E.; PRAUSNITZ, J. M.; O'CONNELL, J. P. **The properties of gases and liquids**. Mcgraw-hill New York, 2001.

RAMOS, L. P. et al. Biodiesel. **Revista Biotecnologia Ciência & Desenvolvimento-Edição nº**, v. 31, p. 29, 2003.

SANTOS, A. F. D. Novas Perspectivas da Glicerina Síntese de Novos Nitratos com Propriedades Farmacológicas e Melhoradores de Cetano. 2009.

SCHUCHARDT, U.; SERCHELI, R.; VARGAS, R. M. Transesterification of vegetable oils: a review. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 9, n. 3, p. 199-210, 1998. ISSN 0103-5053.

SMITH, J.; VAN NESS, H.; ABBOTT, M. Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química, 7ª edição. **LTC, Rio de Janeiro**, v. 200, 2007.

WITHAG, J. A. M. et al. System model for gasification of biomass model compounds in supercritical water – A thermodynamic analysis. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 61, p. 157-166, 2012/01/01/ 2012. ISSN 0896-8446. Available at: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0896844611004359> >.

XIANG, H. W. **The corresponding-states principle and its practice: thermodynamic, transport and surface properties of fluids**. Elsevier, 2005. ISBN 0080459048.

PRODUÇÃO E FÍSICO-QUÍMICA DE AGUARDENTE DE MANDIOCA (TIQUIRA) POR VIA ENZIMÁTICA

Data de aceite: 01/07/2020

Data de submissão: 06/04/2020

Thercia Gabrielle Teixeira Martins

Universidade Federal do Maranhão,
Departamento de Tecnologia Química
São Luís – MA

<http://lattes.cnpq.br/9584459508899560>

Gustavo Oliveira Everton

Universidade Federal do Maranhão,
Departamento de Tecnologia Química
São Luís – MA

<http://lattes.cnpq.br/2869354189480139>

Paulo Victor Serra Rosa

Universidade Federal do Maranhão,
Departamento de Tecnologia Química
São Luís – MA

<http://lattes.cnpq.br/4886598321057365>

Rafael Gustavo de Oliveira Carvalho Júnior

Universidade Federal do Maranhão,
Departamento de Tecnologia Química
São Luís – MA

<http://lattes.cnpq.br/5821934810083857>

Danielly Fonseca

Universidade Federal do Maranhão,
Departamento de Tecnologia Química
São Luís – MA

<http://lattes.cnpq.br/0015557892474430>

Dorileia Pereira do Nascimento

Universidade Federal do Maranhão,
Departamento de Tecnologia Química
São Luís – MA

<http://lattes.cnpq.br/2583610829780599>

Hildelene Amélia de Araújo Dantas

Universidade Federal do Maranhão,
Departamento de Tecnologia Química
São Luís – MA

<http://lattes.cnpq.br/2901855537284010>

Laiane Araújo da Silva Souto

Universidade Federal do Maranhão,
Departamento de Tecnologia Química
São Luís – MA

<http://lattes.cnpq.br/4376974507144124>

Victor Elias Mouchrek Filho

Universidade Federal do Maranhão,
Departamento de Tecnologia Química
São Luís – MA

<http://lattes.cnpq.br/2381183158978639>

RESUMO: A tiquira é a bebida com graduação alcoólica de 36 a 54 °GL, obtido do destilado alcoólico simples de mandioca, ou pela destilação de seu mosto fermentado. Seu processo de obtenção tradicional leva cerca de 20 a 22 dias e envolve etapas de produção de beijos, fermentação e destilação. Tendo em vista o longo período de processamento,

considerado rústico, e a possibilidade de contaminação do mosto por microrganismos indesejáveis. Desta forma, este estudo produziu uma aguardente de mandioca a partir da sua fécula, por via enzimática. Para tanto, fez-se uso de fécula disponível no comércio formal da cidade de São Luis (MA) de enzimas comerciais e fermento seco (*Sacchromyces ceravisiae*). Foram executadas as etapas de liquefação, sacarificação, fermentação, destilação e, posteriormente, realizou-se as análises físico-químicas de acordo com a legislação vigente e verificou-se os aspectos sensoriais. Os resultados obtidos demonstram que a aguardente de mandioca produzida a partir da fécula atende aos parâmetros exigidos pela legislação. Assim, pode-se afirmar que a aguardente de mandioca produzida a partir da fécula, por via enzimática, é uma alternativa viável para redução de tempo de processamento e geração de lucro para o pequeno, médio e grande produtor.

PALAVRAS-CHAVE: Fécula, aguardente, sacarificação, fermentação.

ABSTRACT: The tiquira is the beverage with alcoholic graduation of 36 to 54 °GL, obtained from the simple alcoholic distillate of cassava, or by distillation of its fermented must. Its traditional procurement process takes about 20 to 22 days and involves stages of beijos production, fermentation and distillation. In view of the long processing period, considered rustic, and the possibility of contamination of the must by undesirable microorganisms. Thus, this study produced a cassava spirit from its starch, enzymatically. For this purpose, starch was used available in the formal trade of the city of São Luis (MA) of commercial enzymes and dry yeast (*Sacchromyces ceravisiae*). The stages of liquefaction, saccharification, fermentation, distillation were performed and, later, the physicochemical analyses were performed according to the current legislation and the sensory aspects were verified. The results obtained show that cassava spirit produced from starch meets the parameters required by the legislation. Thus, it can be affirmed that cassava brandy produced from starch, by enzymatic route, is a viable alternative for reducing processing time and generating profit for the small, medium and large producer.

KEYWORDS: Starch, brandy, saccharification, fermentation

1 | INTRODUÇÃO

As aguardentes pela legislação brasileira estão definidas e regulamentadas pelo Decreto Federal do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. O Decreto 6.871 de 4 de julho de 2009 regulamenta a Lei 8.918 de 14 de julho de 1994, que dispõe sobre a padronização de bebidas. O Art. 51 define a Aguardente, sendo: A bebida com graduação alcoólica de trinta e oito a cinquenta e quatro por cento em volume, a vinte graus Celsius, obtida do rebaixamento do teor alcoólico do destilado alcoólico simples ou pela destilação do mosto fermentado e terá a denominação da matéria de sua origem (BRASIL, 2009).

A tiquira é a bebida com graduação alcoólica de 36 a 54 °GL, obtido destilado alcoólico simples de mandioca, ou pela destilação de seu mosto fermentado, ainda segundo o

Decreto 6.871 de 4 de julho de 2009. No processo tradicional a matéria-prima utilizada trata-se da mandioca ralada, que será empregada na preparação de beijus onde os organismos responsáveis pela transformação do amido em açúcares e posteriormente em álcool se desenvolverão, isso ocorre num processo artesanal demorado e sem controle técnico que dificulta a padronização da bebida. Entretanto, no método proposto foi utilizada a mandioca processada em forma de fécula e acréscimo de enzimas comerciais e leveduras para potencialização do processo (BRASIL, 2009).

Para se produzir a tiquira e necessário transformar o amido da mandioca em açúcares fermentescíveis, através da ação de bolores e leveduras autóctones que surgem sobre os beijus preparados com essa finalidade. Essa transformação também pode ser desencadeada com a ajuda de enzimas comerciais. O que aperfeiçoaria o processo, já que no método tradicional a demora da produção é de vinte dias e no método enzimático é em média três dias (SLEIMAN & VENTURINI FILHO, 2004). Tendo em vista o longo período de processamento, considerado rústico, e a possibilidade de contaminação do mosto por microrganismos indesejáveis, objetivou-se, por meio deste trabalho, produzir uma aguardente de mandioca a partir da sua fécula, por via enzimática, caracterizando-a posteriormente físico-quimicamente.

2 | METODOLOGIA

2.1 Produção de aguardente de mandioca por via enzimática

Em uma panela contendo 15 L de água potável foi diluído 3kg de fécula de mandioca na proporção (1:3). Com o auxílio de um peagometro digital de bolso pH-EC-TDS Hanna Instruments mediu-se o pH da solução. Em seguida realizou-se o teste de lugol, para identificar presença de amido, adicionando-se 50 ml de solução de fécula-água em um béquer e posteriormente gotejando a solução de Lugol, observando-se uma cor azulada para a presença do amido

Adicionou-se 4,5 ml da enzima Liquozyme Supra a solução. Levou-se a panela ao fogo, realizando-se acompanhamento da temperatura com o auxílio de um termômetro. Ao atingir 80°C, adicionou-se a mistura mais 4,5ml da enzima Liquozyme Supra à solução. Aqueceu-se por 1h sob a temperatura controlada de 80-90 °C. Desligou-se o fogo e esperou-se a diminuição da temperatura para 60 °C, adicionou-se 6ml da enzima sacarificante AGM 300I. Deixou-se em repouso por 2h. Realizou-se o teste de Lugol, verificando-se a ausência da coloração azulada.

Decorrido o tempo estimado, mediu-se o pH, índice de refração e Brix e, ainda, o volume do mosto sacarificado. Corrigiu-se o mosto acrescentando 10,536 L de água potável. Em seguida, realizou-se as medições, agora com o mosto diluído.

Corrigiu-se o pH do mosto diluído com o acréscimo de 6mL de solução de ácido

cítrico 50%. Transferiu-se o líquido para uma dorna de 25L, onde se adicionou 200g de fermento biológico seco, *Saccharomyces cerevisiae*. Deixou-se à temperatura ambiente por 48h para processo de fermentação. Findado o processo fermentativo, transferiu-se o líquido para o alambique de cobre onde se realizou a etapa de destilação, tomando-se cuidado para não retirar o fermento decantado. Destilou-se a bebida em temperatura variando entre 80-90 °C e separou-se as frações: Cabeça (5 a 10%), coração (80 a 90 %) e a calda (5 a 10%)

Em seguida a bebida foi acondicionada em garrafa transparente e separada para posteriores análises sensoriais e físico-químicas: grau alcoólico, acidez total, acidez volátil, ésteres, extrato seco, ácido cianídrico, metanol, pH e cobre, de acordo com a legislação vigente (BRASIL, 2009).

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os valores de pH e Brix foram acompanhados atenciosamente com intenção de uma correção do mosto precisa, os valores obtidos podem ser observados na Tabela 1.

ETAPAS DA PRODUÇÃO	pH	°Brix
Início	6,15	-
Após a liquefação e sacarificação	6,45	12,8
Após a diluição do mosto	5,66	12,0
Após a correção da acidez do mosto	4,25	-

Tabela 1 – Monitoramento dos valores de pH e °Brix durante o processamento da aguardente

Segundo Lima (2001) a correção de mosto visa os seguintes fatores: Decantação, diluição a bons níveis de açúcares, temperatura adequada para atividade das leveduras, manutenção da acidez do mosto (4,5 – 5) favorecendo a ação fermentativa a levedura industrial e iniba o desenvolvimento de bactérias. Com a substituição dos bolores por enzimas comerciais, é possível prever em quanto tempo a liquefação e sacarificação se completará, desde que os valores de pH e temperatura estejam na faixa ótima para a ação das enzimas utilizadas, que no caso, são 4,0–5,0 para o pH do mosto e temperatura entre 26–32 °C (SLEIMAN&VENTURINI FILHO, 2004). De acordo com Lima (2001), altas concentrações de açúcar no mosto conduzem a fermentações mais demoradas e os aparelhos de destilação se sujaram mais rápido, exigindo limpezas mais frequentes. Desta forma os mostos devem ser diluídos entre 12 e 18 °Brix.

3.1 Atributos sensoriais e análises físico-químicas

No que se refere aos atributos sensoriais a amostra analisada mostrou-se normal

em todos os parâmetros analisados, sem presença de turvação ou corpos estranhos apresentando-se límpida e com características próprias da matéria-prima. Os resultados obtidos aos parâmetros físico-químicos analisados estão dispostas na Tabela 2, que apresenta os valores encontrados e exigidos pela Legislação vigente que dispõe sobre a identidade e qualidade da aguardente de mandioca.

PARÂMETROS		MAPA, RESOLUÇÃO N° 15, DE 31.03.2011
Grau alcoólico real	37,6 °GL	36 - 54
Acidez total titulável	13,537±0,003 mg de ácido acético/100 mL de álcool anidro	---
Acidez volátil	69,53±24,757 mg de ácido acético/100 mL de álcool anidro	0 - 100
Ésteres	187,2336±58,145 mg de acetato de etila/ 100mL de álcool anidro	0 – 200
Extrato seco	0,080±0,039 g/L da amostra	---
Ácido cianídrico	0,3829±0,4119 mg de ácido cianídrico/100 mL de álcool anidro	0 - 5
Metanol	0,2283±0,0122 mg de álcool metílico/ 100ml de álcool anidro	---
Determinação de pH	4,85±1,224	---
Determinação de cobre	0,9491±1,5811 mg de cobre/L de álcool anidro	0 – 5

Tabela 2 – Resultados encontrados

A aguardente apresentou um teor alcoólico de 37,6 °GL, valor que está em acordo com a faixa exigida pela Legislação do MAPA. O resultado obtido tem justificativa na adequação do pH do mosto para a faixa de 4,0 - 4,5, pois quando o pH se mantém superior a 5,0 o crescimento de bactérias é favorável e conseqüentemente prejudicial as leveduras. Quando o pH é mantido com valor inferior a 3,0 os ácidos podem destruir as células das leveduras, o que influenciará diretamente na produção do álcool durante a fermentação (COELHO, 2017).

Para acidez total titulável o valor obtido foi de 13,537 mg de ácido acético/100mL de álcool anidro. No que diz respeito a acidez volátil, o valor encontrado foi de 69,53 mg de ácido acético/100 mL de álcool anidro, dentro dos padrões exigidos pela legislação. O ácido acético é um produto secundário da fermentação alcoólica, o levedo *Saccharomyces cerevisiae* e na presença de oxigênio pode converter até 30% do açúcar do mosto em ácido acético. A alta acidez presente em aguardentes pode ser atribuída à contaminação da massa de mandioca ou do próprio mosto fermentativo por bactérias acéticas e outras,

fazendo com que parte do substrato sofra fermentação acética, elevando, assim, a acidez e diminuindo o rendimento da produção de etanol (SOUZA&MONTEIRO, 2012; COELHO, 2017).

Quanto aos ésteres em acetato de etila o valor obtido foi de 187, 2336 mg, valor que se encontra dentro dos padrões estabelecido pela legislação. Estes são responsáveis em parte pelo aroma que a aguardente adquire com o envelhecimento são formados em reações de esterificação entre álcoois e ácidos carboxílicos durante o processo oxidativo. O principal éster encontrado na aguardente é o acetato de etila, que é responsável pelo aroma frutado, mas quando presente em grandes quantidades confere a bebida um sabor enjoativo (CARDOSO, 2014; COELHO, 2017).

O resultado encontrado para o parâmetro de extrato seco foi de 0,080 g/L de álcool anidro, a legislação vigente não possui padrão de extrato seco para tiquira. A aguardente mostrou-se dentro do aceitável para o parâmetro de ácido cianídrico. O íon cianeto (CN⁻) é altamente tóxico, pois tem capacidade de inibir a respiração celular, atuando em enzimas que possuem ferro (catalase, oxidase, citocromo), fazendo com que ocorra uma impossibilidade do consumo de oxigênio (COELHO, 2017).

O valor de pH encontrado foi de 4,85. O mosto com pH entre 4,0 e 5,0 é favorável para o desenvolvimento de uma fermentação alcoólica mais pura, regular e mais rápida, prevenindo principalmente bactérias lácticas e acéticas (SOUZA&MONTEIRO, 2012). A quantidade presente de cobre na tiquira foi de 0,9491 mg/L de álcool anidro, o valor está dentro dos padrões determinados. A contaminação por cobre pode ocorrer por conta do material que é utilizado na fabricação dos alambiques, o metal contribui para eliminação de alguns odores desagradáveis observado quando a aguardente é destilada em alambiques constituídos de outros materiais. O cobre em excesso torna-se tóxico devido à afinidade com grupos S-H presente em muitas proteínas e enzimas (OLIVEIRA, 2018). O processo de produção por via enzimática mostrou-se uma opção viável para o processamento da tiquira, sendo o procedimento adotado uma forma eficaz de diminuir os resíduos da produção da tiquira. As enzimas foram bem-sucedidas na fase de liquefação e sacarificação otimizando assim a produção da bebida. A tiquira mostrou-se estar de acordo com a legislação do MAPA, Resolução nº 15, de 31.03.2011.

4 | CONSIDERAÇÕES FINAIS

Com o estudo foi possível constatar a eficiência do processo de produção de aguardente de mandioca (tiquira) por via enzimática, sendo uma alternativa que viabilizaria uma produção com um período de tempo muito mais curto em comparação com os processos que utilizam fungos utilizados na produção artesanal.

REFERÊNCIAS

BRASIL. Regulamenta a Lei nº 8.918, de 14 de julho de 1994, que dispõe sobre a padronização, a classificação, o registro, a inspeção, a produção e a fiscalização de bebidas (Decreto nº 6.871 de 4 de junho de 2009). **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, 2009.

CARDOSO, K. C. R. Envelhecimento de cachaça orgânica em barris de diferentes madeiras. 2014.

COELHO, M. D. Avaliação Da Influência De Enzimas Na Produção E Composição Química E Físico-Química Da Aguardente De Mandioca “Manihot Esculenta”(Tiquira). 2017.

LIMA, U. A.; BASSO, L. C.; AMORIM, H. V. Produção de etanol. **Biotecnologia industrial: processos fermentativos e enzimáticos**, 2001.

OLIVEIRA, S. C. Avaliação toxicológica dos efeitos do cobre na espécie *Carassius auratus*. **Revista Gestão & Sustentabilidade Ambiental**, v. 7, n. 2, p. 260-275, 2018.

SLEIMAN, M.; VENTURI FILHO, W. G. Utilização de extratos de malte na fabricação de cervejas: Avaliação físico-química e sensorial. **Brazilian Journal Food and Technology**, v. 7, n. 2, p. 145-153, 2004.

SOUSA, J. L. U.; MONTEIRO, R. A. B. Fatores interferentes na fermentação alcoólica para a produção de etanol. **FAZU em Revista**, n. 08, 2012.

ESTUDO DA CAPACIDADE ADSORVENTE DO GENGIBRE (*Zingiber officinale* Roscoe) NO TRATAMENTO DE EFLUENTES DA INDÚSTRIA TÊXTIL

Data de aceite: 01/07/2020

Data de submissão: 17/04/2020

Ana Carolina da Silva

Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro,
Departamento de Engenharia Química
Seropédica-RJ
<http://lattes.cnpq.br/7371045672181552>

Renata Nazaré Vilas Bôas

Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro,
Departamento de Engenharia Química
Seropédica-RJ
<http://lattes.cnpq.br/7908954874920549>

Marcos Antonio da Silva Costa

Universidade do Estado do Rio de Janeiro,
Departamento de Processos Químicos
Rio de Janeiro-RJ
<http://lattes.cnpq.br/0990689525640393>

Marisa Fernandes Mendes

Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro,
Departamento de Engenharia Química
Seropédica-RJ
<http://lattes.cnpq.br/3233683706295801>

RESUMO: Um dos desafios enfrentados pela indústria têxtil é a remoção dos corantes presentes em seus efluentes, uma vez que a presença destes contaminantes está associada

aos diversos riscos à saúde humana e aos organismos aquáticos. Dentre os métodos de tratamento de efluentes, a adsorção destaca-se como promissora e eficiente, além da possibilidade do aproveitamento de materiais alternativos como adsorventes. No que diz respeito aos resíduos agrícolas, podem-se citar os provenientes do gengibre, cujo cultivo é responsável pelo descarte de, aproximadamente, 20-30% dos rizomas considerados inadequados à comercialização. Associado a isso, há ainda o resíduo proveniente das indústrias processadoras do rizoma, que realizam a extração do óleo essencial e oleoresina. Por este motivo, o presente trabalho objetivou avaliar a capacidade adsorvente dos resíduos de gengibre frente a corante alaranjado de metila. Além da influência da granulometria e da calcinação, objetivou-se ainda realizar um estudo termodinâmico do processo. Os estudos de adsorção foram conduzidos, em batelada, mantendo-se em contato 25 mL de solução de corante de 100 ppm com 0,15 g de adsorvente, sob diferentes temperaturas (25, 35 e 45°C) e tempos de contato (0-360 min). A influência da granulometria mostrou que o maior tamanho de partícula apresentou baixos percentuais de remoção, o qual apresentou uma melhora significativa após o emprego do tratamento

térmico, cujo valor passou de, aproximadamente, 10% para 79%. A análise termodinâmica foi realizada para melhor compreensão do processo de adsorção, sendo possível caracterizá-lo como sendo exotérmico e favorável, além de promissor, ampliando a aplicação desse biochar. Foi verificada uma baixa afinidade entre o adsorvente e o adsorbato. Os resultados comprovaram a influência do aumento da temperatura na redução da capacidade adsorvente do gengibre *in natura*, visto que o maior percentual de remoção (44,51%) foi obtido na temperatura de 298,15 K.

PALAVRAS-CHAVE: Adsorção, termodinâmica, alaranjado de metila, gengibre.

EVALUATION OF THE ADSORBENT CAPACITY OF GINGER (*Zingiber officinale* Roscoe) IN TREATMENT OF TEXTILE EFFLUENTS

ABSTRACT: One of the challenges of the textile industry is the treatment of the effluents mainly composed of dyes, since the presence of these contaminants is associated with several risks to human health and aquatic organisms. Among the effluent treatment methods, the adsorption has been studied as a promising and efficient, in addition to the possibility of using alternative natural adsorbents. In respect of the agricultural wastes, one can be mentioned as the ginger, whose cultivation is responsible for the disposal of approximately 20-30% that are considered unsuitable for commercialization. Moreover, there is a residue from the rhizome that is processed by the industries that are responsible for the extraction of essential oils and oleoresin. For this reason, the present study evaluated the adsorbent capacity of ginger residues in the removal of methyl orange dyes solutions. It was studied the influence of the granulometry and calcination, as well as the thermodynamic variables. The adsorption studies were carried out by keeping in contact 25 mL of dye solution of 100 ppm with 0.15 g of adsorbent, under different temperatures (25, 35 and 45 °C) and contact times (0-360 min). The influence of granulometry showed that the largest particle size showed lower removal percentages, which showed a significant increase after the heat treatment, approximately 10% to 79%. The thermodynamic analysis was performed to better understand the behavior of the adsorption process. In this case, the process was exothermic and favorable, being a promise to expand the application of this biochar. It can be also concluded that there was a low affinity between the adsorbent and the adsorbate. The results confirmed that the increase of temperature decreases the adsorbent capacity of fresh ginger, since the highest percentage of removal (44.51%) was obtained at 298.15 K.

KEYWORDS: Adsorption, thermodynamics, methyl orange dye, ginger

1 | INTRODUÇÃO

A qualidade da água é um fator de grande preocupação nos dias atuais em virtude do aumento da urbanização e desenvolvimento industrial (SINGH *et al.*, 2018). Dentre os diversos setores da indústria, a indústria têxtil tem sido vista como a principal poluidora

dos recursos hídricos. Os processos de tingimento e lavagem, além de empregarem uma alta demanda de água são responsáveis pelo uso de diversos tipos de corantes. Durante o processo de tingimento, aproximadamente, 50% da produção total de corantes é perdida, sendo liberada diretamente nos efluentes têxteis (AHMAD & KUMAR, 2010).

Dentre os diversos contaminantes dos recursos hídricos, os corantes são considerados os de maior complexidade, além de serem altamente tóxicos e cancerígenos para diversos organismos (NEUBAUER *et al.*, 2014). Além dos riscos para a saúde, mesmo em baixas concentrações, os corantes são responsáveis pela alteração na coloração natural dos corpos hídricos e na inibição da ação fotossintética dos organismos aquáticos (AHMAD & KUMAR, 2010; KUMAR & AHMAD, 2011).

No caso do corante alaranjado de metila, sua estrutura apresenta o grupamento $-N\equiv N-$, cuja maioria das aminas aromáticas são liberadas. Além dos efeitos no sistema sanguíneo e na sensibilização da pele, estudos relatam o surgimento de tumores no pulmão e fígado ao ser administrado na dieta de ratos e cachorros (GUPTA *et al.*, 2013).

Diante disso, há uma crescente tendência no desenvolvimento de técnicas para o tratamento de efluentes industriais, dentre as quais a adsorção tem despertado grande interesse por se tratar de uma técnica promissora e eficiente no tratamento de água e efluentes. Além da alta eficiência, facilidade de operação e habilidade de separar uma maior variedade de componentes, a adsorção é menos dispendiosa se comparada com as técnicas de oxidação química, tratamento biológico, coagulação-floculação e processos com membranas (AHMAD & KUMAR, 2010; KUMAR & AHMAD, 2011; GUPTA *et al.*, 2013; SINGH *et al.*, 2018; SHOOTO *et al.*, 2019).

No que diz respeito ao tratamento de água e ar, o carvão ativado é um dos adsorventes mais utilizados em virtude da sua alta capacidade adsorvente e elevada área superficial específica. Contudo, seu uso é limitado devido ao seu alto custo, o que justifica a crescente busca no desenvolvimento de adsorventes alternativos (SOUZA *et al.*, 2012; SINGH *et al.*, 2018).

As biomassas são exemplos de materiais de baixo custo e grande disponibilidade e seu bom desempenho nos processos de adsorção já vem sendo relatado em diversos estudos (SOUZA *et al.*, 2012), dentre as quais podem-se citar os resíduos de castanha, casca de amendoim, casca de banana, casca de arroz, bagaço de cana-de-açúcar, gengibre, dentre outros materiais lignocelulósicos (AHMAD & KUMAR, 2010; KUMAR & AHMAD, 2011; SHOOTO *et al.*, 2018).

Dentre as diferentes possibilidades de biomassa, escolheu-se o gengibre *Zingiber officinale* Roscoe) em virtude de um problema associado ao seu cultivo, pois cerca de 20-30% dos rizomas de gengibre brasileiro considerados inadequados à exportação são descartados. Atrelado a isso, há ainda os resíduos provenientes das indústrias processadoras do gengibre, que promovem a extração do óleo essencial e oleoresina (MAGALHÃES *et al.*, 1997).

A capacidade adsorvente do gengibre já foi relatada em alguns estudos disponíveis na literatura visando a remoção de diversos contaminantes de soluções aquosas, tais como corantes e metais pesados.

Ahmad & Kumar (2010) realizaram um estudo fazendo uso de resíduos de gengibre tratados quimicamente na remoção do corante malachita verde. Kumar & Ahmad (2011) utilizaram o mesmo adsorvente na remoção do corante violeta cristal. Além destes estudos, esta biomassa também foi empregada na remoção de outros adsorbatos, como é o caso do trabalho desenvolvido por Shooto *et al.* (2019), objetivando avaliar a capacidade adsorvente do gengibre tratado na remoção dos íons Cu(II), Pb(II) e Ni(II) de soluções aquosas.

Apesar disso, dada a escassez de estudos realizados com o gengibre sem o tratamento químico, o presente trabalho objetivou avaliar a capacidade adsorvente dos resíduos de gengibre na remoção do corante alaranjado de metila e a influência de alguns fatores no processo tais como a granulometria e o tratamento térmico do material. Por fim, objetivou-se ainda realizar uma análise termodinâmica do processo.

2 | METODOLOGIA

2.1 Materiais

Para o preparo do adsorvente, os rizomas de gengibre, comprados em um mercado local de Seropédica-RJ, foram lavados em água corrente e, em seguida, com água destilada e secos à temperatura ambiente. Em seguida, o material lavado foi prensado em uma prensa hidráulica manual (SKAY, modelo 30T P30) e secos em estufa (DeLeo, tipo A35E) a 60 °C durante 15 h. Posteriormente, o material isento de umidade foi moído em moinho de facas, sendo, em seguida, peneirado em uma mesa vibratória e peneiras (Bertel) para a obtenção de duas diferentes granulometrias: A₁-42-80 mesh e A₂- 270 mesh. Parte deste material foi armazenado para os estudos de adsorção *in natura* e o restante foi empregado no preparo do carvão ativado.

O carvão ativado foi obtido através do tratamento térmico a 350 °C em um forno mufla (Vulcan, modelo 3-550) durante 180 min, a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min. Após o processo, o material foi lavado com água destilada para a remoção de cinzas, sendo seco novamente a 60 °C por 12 h.

2.2 Procedimento Experimental

Após o preparo e armazenamento adequado do adsorvente, iniciou-se o estudo de adsorção em batelada. Os experimentos foram conduzidos usando 0,15 g de adsorvente e concentração de solução de alaranjado de metila de 100 ppm, variando a temperatura e o tempo de contato.

Os experimentos foram conduzidos com 0,15 g de adsorvente em contato com 25 mL de solução de corante, sendo mantida à temperatura constante e sob agitação de 180 rpm, variando-se apenas o tempo de contato. Ao término de cada intervalo, a solução foi filtrada e uma alíquota de 5 mL foi coletada para a posterior diluição da solução. A concentração de corante adsorvida foi então obtida por meio de leituras de absorbância, através de uma curva de calibração, em espectrofotômetro UV/visível no comprimento de 465 nm. As leituras foram realizadas em triplicata.

2.2.1 Influência da granulometria e da calcinação no processo de adsorção

A influência da granulometria no processo de adsorção foi avaliada através do uso de 0,15 g de amostra de cada uma das granulometrias (A_1 e A_2) em contato com 25 mL de solução de corante, sob temperatura de 25 °C e tempos variando entre 0 e 360 min.

O processo de calcinação foi empregado na granulometria que apresentou o menor percentual de remoção visando analisar o seu efeito na capacidade adsorvente do material. Neste caso, 0,15 g de adsorvente com uma granulometria específica foi empregado nos experimentos, mantendo-se as mesmas condições operacionais citadas anteriormente.

2.3 Estudo termodinâmico no processo de adsorção

O estudo termodinâmico foi conduzido fazendo-se uso de 0,15 g de adsorvente, na granulometria que obteve a maior capacidade adsorvente. O sistema foi mantido em agitação sob diferentes temperaturas (25,35 e 45 °C) e tempos de contato variando entre 0 e 360 min. Após o tempo estabelecido, as amostras foram analisadas para a determinação da concentração de corante na solução.

A realização deste estudo visou a determinação dos parâmetros termodinâmicos, como a energia livre de Gibbs (ΔG), a variação de entalpia (ΔH) e a variação de entropia (ΔS). As estimativas destes parâmetros possibilitaram avaliar se o processo é espontâneo, exotérmico ou endotérmico e se o adsorvente teve afinidade pelo adsorvato. Estes valores fornecem ainda informações sobre a heterogeneidade da superfície do adsorvente e se o mecanismo de adsorção é governado pela adsorção física ou química (AHMAD *et al.*, 2010; KUMAR *et al.*, 2011; ALVES, 2017).

As equações necessárias dependem da constante de equilíbrio termodinâmico, que é calculada através da relação entre a concentração inicial do corante na solução (C_{ac}) e a concentração do corante na solução no equilíbrio (C_e), ambas em mg.L^{-1} .

$$K_c = \frac{C_{ac}}{C_e} \quad (1)$$

A variação da energia livre de Gibbs indica o grau de espontaneidade do processo de adsorção; maior a espontaneidade do processo quanto menor for o valor da variável, indicando a facilidade do sistema em atingir o equilíbrio. Este parâmetro pode ser relacionado com a constante de equilíbrio através da seguinte equação:

$$\Delta G = -RT \ln K_c \quad (2)$$

sendo R (8,314 J.mol⁻¹.K⁻¹) a constante universal dos gases ideais e T a temperatura em Kelvin.

Pela relação fundamental da termodinâmica, a energia livre de Gibbs também é relacionada com a variação da entalpia (ΔH) e variação de entropia (ΔS):

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (3)$$

Combinando-se as Equações 2 e 3, obtém-se a equação de equilíbrio de Van't Hoff, utilizada para o cálculo de ΔH e ΔS .

$$\ln K_c = \left(\frac{\Delta S}{R} \right) - \left(\frac{\Delta H}{RT} \right) \quad (4)$$

Os valores de ΔH e ΔS podem ser determinados através de um gráfico de $\ln K_c$ versus $1/T$ efetuando-se uma regressão linear (AHMAD & KUMAR, 2010; KUMAR & AHMAD, 2011), onde o coeficiente angular corresponde a $-\Delta H/R$ e o intercepto corresponde a $\Delta S/R$.

2.4 Cálculo da porcentagem de remoção

O cálculo da porcentagem de remoção (%Rem) foi realizado através da Equação 5.

$$\% \text{ Rem} = (C_0 - C_t) \frac{100}{C_0} \quad (5)$$

sendo C_0 e C_t as concentrações iniciais e finais do corante em mg.L⁻¹, respectivamente.

2.5 Caracterização Morfológica

A caracterização morfológica dos adsorventes antes e após o processo de calcinação é importante para a identificação dos tamanhos dos poros. A técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foi empregada, a qual foi conduzida no equipamento JEOL JSM-6510/LV com faixa variando entre 0 e 10 keV (elétron-volt).

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Influência da granulometria e da calcinação no processo de adsorção

A Figura 1 apresenta a influência da granulometria e da calcinação no processo de adsorção do alarajado de metila com os resíduos de gengibre.

Conforme mostrado na Figura 1a, a menor granulometria apresentou o melhor resultado em comparação com a maior, cujos valores de percentual de remoção foram em torno de 10 % para a amostra A₁ e 44% para A₂.

Estes resultados sugeriram que, com a redução na granulometria, houve um aumento na área superficial específica do adsorvente, potencializando a adsorção (LUCENA *et al.*, 2013).

Diante dos baixos percentuais de remoção apresentados pela menor granulometria, buscou-se avaliar a influência do tratamento térmico na capacidade adsorvente do material. Os resultados são apresentados na Figura 1b, de onde é possível observar uma melhora significativa no percentual de remoção, o qual passou de, aproximadamente, 10% para 79,42%.

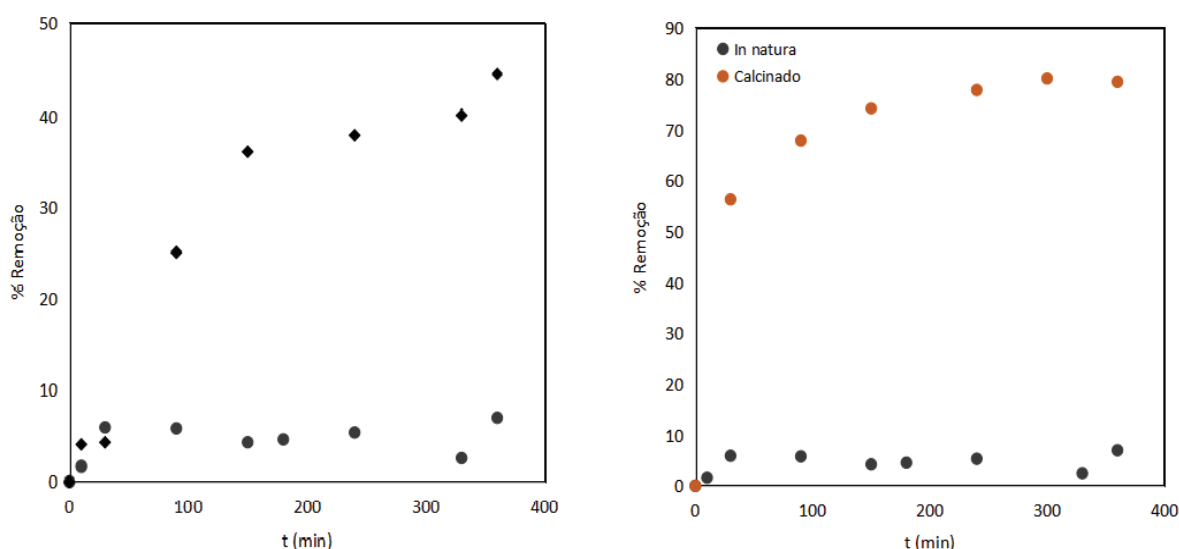


Figura 1. Percentuais de remoção para (a) diferentes granulometrias (●: A₁-42-80 mesh; ◆: A₂-270 mesh) e (b) para a amostra A₁ antes e após o processo de calcinação.

O aumento na capacidade adsorvente do material, após a calcinação, pode estar atrelado à degradação do material celulósico e à volatilização dos componentes voláteis. Como resultado, além de promover o aumento em sua área superficial, esse processo proporcionou uma maior porosidade (COSTA *et al.*, 2015; FERREIRA *et al.*, 2016), o que pode ser comprovado através da sua caracterização morfológica.

3.2 Estudo termodinâmico do processo

De posse dos melhores resultados apresentados pela menor granulometria, foi realizado um estudo termodinâmico do processo visando caracterizá-lo quanto à sua espontaneidade e natureza entálpica.

A Figura 2 apresenta o percentual de remoção de corante em função do tempo para as três temperaturas utilizadas.

Com base nos resultados, verificou-se que o aumento da temperatura ocasionou uma redução significativa da capacidade adsorvente do gengibre *in natura*. Através de uma comparação do percentual de remoção, no tempo de 360 min, para as diferentes temperaturas, nota-se que o processo é favorecido à temperatura de 298,15 K. Isto pode ser comprovado através da grande diferença entre os valores de percentual de remoção a 298,15 K (44,51%) em comparação com o de 308,15 K (4,75%) e de 318,15 K (0,71%).

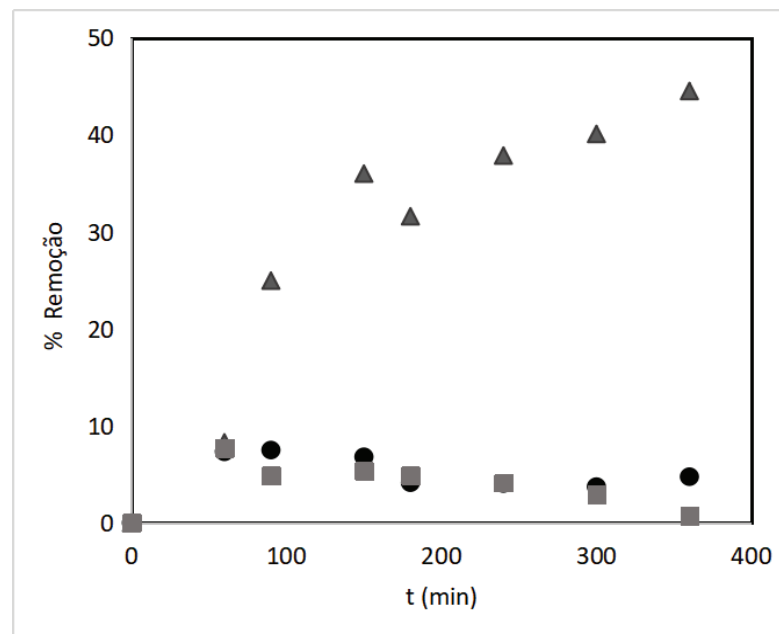


Figura 2. Percentual de remoção de corante com o tempo para as diferentes temperaturas

(▲: 298,15 K; ●: 308,15 K; ■: 318,15 K).

Portanto, nas temperaturas de 308,15 K e 318,15 K, pode-se considerar que o material praticamente não adsorveu o corante da solução. O maior percentual obtido nestas temperaturas foram, respectivamente, 7,5% em 60 min e 7,71% em 90 min, conforme mostrado na Figura 2.

Os parâmetros termodinâmicos foram calculados com os dados experimentais referentes à cada temperatura considerada no estudo. Com os dados experimentais, foi possível relacionar a constante de equilíbrio (K_c) com o termo $1/T$ do processo de adsorção do alaranjado de metila em gengibre *in natura*.

Os parâmetros termodinâmicos, obtidos através da regressão linear, são mostrados

na Tabela 1.

T (K)	ΔG (J.mol ⁻¹)	ΔH (J.mol ⁻¹)	ΔS (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)
298,15	-1459,6116		
308,15	-210,3067	-11088,3818	-35,0768
318,15	-212,3545		

Tabela 1. Parâmetros termodinâmicos da adsorção com o gengibre *in natura*.

Com base nos resultados obtidos, o valor de ΔH negativo sugere a natureza exotérmica do processo de adsorção do corante no adsorvente, uma vez que o processo não foi favorecido com o aumento da temperatura.

Os valores negativos de ΔG , em todas as temperaturas indicam que o processo é espontâneo e favorável (AHMAD & KUMAR, 2010; KUMAR & AHMAD, 2011; ZANELA *et al.*, 2014). Estes valores tornaram-se ainda menores nas temperaturas mais baixas, sugerindo que o processo é mais favorecido nas temperaturas mais baixas, ou seja, a adsorção do alaranjado de metila no adsorvente foi reduzida com o aumento da temperatura.

A natureza exotérmica da adsorção corrobora o fato de que, à medida que a temperatura aumenta, de 298,15 para 313,15 K, o ΔG torna-se menos negativo. Os valores mais negativos de ΔG , por sua vez, implicam em maior força motriz para a adsorção, comprovando uma tendência ao equilíbrio e indicando que o processo é favorecido à temperatura ambiente (ALVES, 2017).

Como a variação de entropia está associada às variações de ordem e desordem em um sistema, valores positivos de ΔS sugerem que as moléculas encontram-se mais desordenadas adsorvidas no adsorvente do que em solução, indicando uma afinidade entre o adsorvente e o adsorbato (SOUZA *et al.*, 2012; ALVES, 2017). Sendo assim, o valor negativo de ΔS , obtido neste trabalho, indica um aumento na organização molecular no processo de adsorção, com uma diminuição da aleatoriedade na interface sólido-líquido (AHMAD & KUMAR, 2010; KUMAR & AHMAD, 2011; ZANELA *et al.*, 2014). Diante disso, nota-se baixa afinidade entre o adsorvente *in natura* e o adsorbato, comprovando o baixo percentual de remoção observado experimentalmente.

Os parâmetros termodinâmicos podem também fornecer informações quanto ao mecanismo de adsorção envolvido no processo. Os valores negativos de ΔS podem estar associados à adsorção física, caracterizada pela diminuição da quantidade adsorvida com o aumento da temperatura (OHE *et al.*, 2003). Neste caso, o valor da variação de entalpia é no máximo 80 kJ/mol, enquanto que a variação da energia livre de Gibbs para a adsorção física situa-se na faixa de -20 a 0 kJ/mol (ALVES, 2017).

Diferentemente do observado neste trabalho, os estudos de Ahmad & Kumar (2010)

e Kumar & Ahmad (2011) comprovaram uma melhoria no processo de adsorção com o aumento da temperatura, nos quais o processo de adsorção do alaranjado de metila com resíduos de gengibre tratado quimicamente apresentaram uma natureza endotérmica, favorável e espontânea, além de uma maior afinidade entre o adsorvente e o adsorbato.

A literatura aponta que o tratamento químico ocasiona uma melhoria no processo de adsorção devido ao fato de remover as impurezas da superfície do adsorvente e aumentar a área superficial específica do adsorvente, proporcionando uma maior disponibilidade dos sítios ativos para a adsorção (KUMAR & AHMAD, 2011; SOUZA *et al.*, 2012).

Isso sugere que a comparação destes resultados com os por Ahmad & Kumar (2010) e Kumar & Ahmad (2011) é limitada, uma vez que os adsorventes apesar de serem provenientes da mesma biomassa, são distintos, sendo um *in natura* e os outros tratados quimicamente.

Como o tratamento químico pode alterar as propriedades texturais do material, influenciando nos parâmetros termodinâmicos do processo e tornando-o mais espontâneo, os resultados obtidos neste trabalho sugerem que possa haver uma melhoria no potencial adsorvente do gengibre *in natura*, caso este seja tratado quimicamente.

3.3 Caracterização Morfológica

A Figura 3 apresenta os resultados da caracterização morfológica obtida através da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), onde a Figura 3a é referente ao adsorvente *in natura* e a Figura 3b, ao adsorvente tratado termicamente.

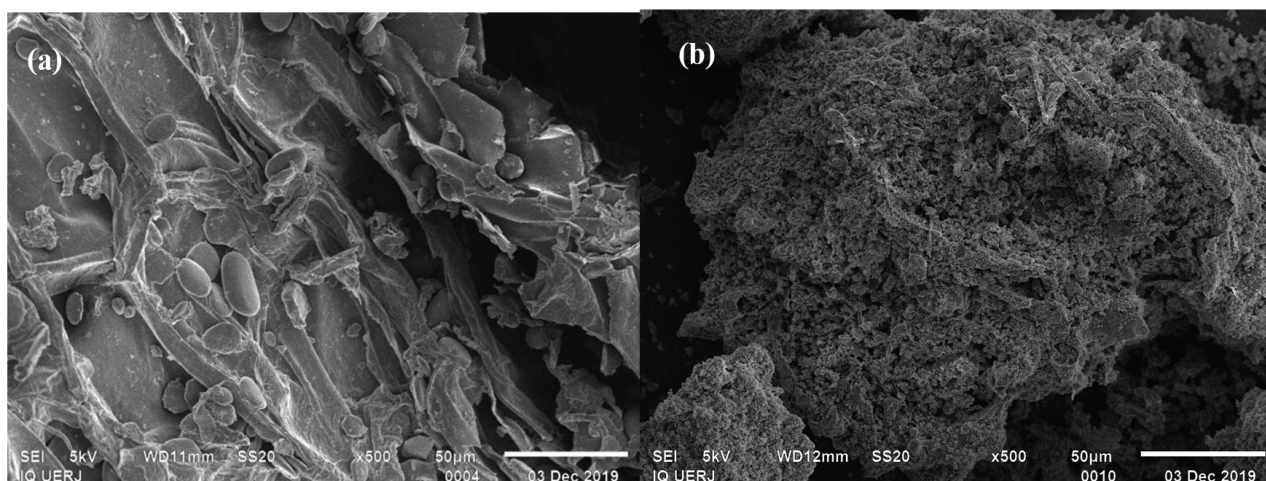


Figura 3. Micrografia do adsorvente (a) *in natura* e (b) após a calcinação.

Na estrutura do adsorvente *in natura* é evidente a presença de grãos de amido, por se tratar de um material amiláceo, além das paredes celulósicas típicas de materiais vegetais (SILVESTRE & BERGAMASCO, 2017). Também se observa uma morfologia irregular, heterogênea e pouco porosa (AHMAD & KUMAR, 2010; KUMAR & AHMAD, 2011; SHOOTO *et al.*, 2019). Após o tratamento térmico, conforme observado na Figura

3b, o adsorvente passa a apresentar uma estrutura mais porosa e irregular possivelmente devido à degradação das paredes celulares e volatilização dos componentes voláteis presentes em sua estrutura (COSTA *et al.*, 2015).

Diante destes resultados, fica comprovada a eficiência do tratamento térmico no processo de adsorção, uma vez que promoveu uma melhora significativa na remoção do adsorbato presente na solução.

4 | CONSIDERAÇÕES FINAIS

O presente trabalho possibilitou avaliar a capacidade adsorvente dos resíduos de gengibre na remoção do corante alaranjado de metila em solução aquosa. Além da influência da granulometria e do calcinação do processo, foi realizado um estudo termodinâmico visando caracterizá-lo.

A menor granulometria apresentou a melhor capacidade adsorvente, atingindo um percentual de remoção de 44,51% e, diante disso, foi empregada no estudo termodinâmico, cujo resultado comprovou a natureza exotérmica, espontânea e favorável do processo.

Os melhores resultados da adsorção foram obtidos na temperatura de 298,15 K, cujo percentual de remoção foi de 44,51%, um resultado significativamente superior aos apresentados pelas temperaturas mais elevadas. Este fato comprova que o processo de adsorção é menos favorável com o aumento da temperatura. Além da baixa afinidade entre adsorvente e adsorbato, este estudo sugeriu que o mecanismo do processo é governado pela adsorção física, o que pode ser corroborado através da redução da adsorção com o aumento da temperatura.

No que diz respeito à maior granulometria, apesar da baixa capacidade adsorvente, o emprego da calcinação promoveu uma melhora no processo de adsorção, comprovando a eficiência do processo no aumento da área superficial e porosidade do adsorvente, o que foi confirmado pelas análises de MEV.

REFERÊNCIAS

AHMAD, R.; KUMAR, R. **Adsorption studies of hazardous malachite green onto treated ginger waste.** *Journal of Environmental Management*, v. 91, n. 4, p. 1032–1038, 2010.

ALVES, A. P. **Glycerol purification using different adsorbents: Technical and thermodynamic analysis.** Dissertação de Mestrado em Engenharia Química - Instituto de Tecnologia, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, 2017.

COSTA, P. D.; FURMANSKI, L. M.; DOMINGUINIC, L. **Produção, Caracterização e Aplicação de Carvão Ativado de Casca de Nozes para Adsorção de Azul de Metileno.** *Revista Virtual de Química*, v. 7, n. 4, p.1272-1285, 2015.

FERREIRA, A. B.; FOLETTTO, E. L.; JAHN, S. L.; COLLAZZO, G. C. **Produção de biochar a partir de pirólise de biomassas e sua aplicação como adsorvente.** 22º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Natal, 2016.

GUPTA, V. K.; PATHANIA, D.; SHARMA, S.; AGARWAL, S.; SINGH, P. **Remediation and recovery of methyl orange from aqueous solution onto acrylic acid grafted Ficus carica fiber: Isotherms, kinetics and thermodynamics.** Journal of Molecular Liquids, v. 177, p. 325–334, 2013.

HAJI, S.; BENSTAALI, B.; BASTAKI, N. **Degradation of methyl orange by UV/H₂O₂ advanced oxidation process.** Chemical Engineering Journal, v.168, n. 1, p. 134–139, 2011.

KUMAR, R.; AHMAD, R. **Biosorption of hazardous crystal violet dye from aqueous solution onto treated ginger waste (TGW).** Desalination, v. 265, n. 1-3, p. 112–118, 2011.

LUCENA, G. L.; SILVA, A. G.; HONÓRIO, L. M. C.; SANTOS, V. D. **Removal of textile dyes from aqueous solutions by modified chitosan with thioacetamide.** Journal Of Applied Science, v. 8, n.1, p.144-154, 2013.

MAGALHÃES, M. T.; KOKETSU, M.; GONÇALVES, S. M.; DUARTE, F. R.; GODOY, R. L. O.; LOPES, D. **Gengibre (Zingiber officinale Roscoe) brasileiro: aspectos gerais, óleo essencial e oleoresina. Parte 1 – Aspectos gerais, óleo essencial.** Ciência e Tecnologia dos Alimentos, v. 17, n. 2, p. 64-69, 1997.

NEUBAUER, T. M.; KELLER, K.; RODRIGUES, B. O.; FOLETTO, E. L.; MAZUTTI, M. A.; CANCELIER, A. **Influência do tratamento ácido em casca de pinhão sobre os parâmetros de equilíbrio e cinéticos no processo de adsorção de corante em solução aquosa.** XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química, Florianópolis, 2014.

OHE, K.; NAGAE, Y.; NAKAMURA, S.; BABA, Y. **Removal of Nitrate Anion by Carbonaceous Materials Prepared from Bamboo and Coconut Shell.** Journal of Chemical Engineering of Japan, v. 36, n. 4, p. 511–515, 2003.

SHOOTO N. D., NAIDOO E. B., MAUBANE M. **Sorption studies of toxic cations on ginger root adsorbent.** Journal of Industrial and Engineering Chemistry, v. 76, p. 133-140, 2019.

SINGH, N. B.; NAGPAL, G.; AGRAWAL, S.; RACHNA. **Water purification by using Adsorbents: A Review.** Environmental Technology & Innovation, v. 11, p. 187–240, 2018.

SOUZA, J. V. T., MASSOCATTO, C. L., DINIZ, K. M., TARLEY, C. R. T., CAETANO, J., & DRAGUNSKI, D. C. (2012). **Adsorção de cromo (III) por resíduos de laranja in natura e quimicamente modificados.** Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas, v. 33, n. 1, p. 3–16, 2012.

ZANELA, T. M.; NOGUEIRA, D. A. R.; VIANTE, M. F. V.; MARANGONI, R.; ALMEIDA, C. A. P. **Estudo termodinâmico da adsorção do alaranjado de metila em hidroxissais lamelares.** XIX Semana de Iniciação Científica, Guarapava, 2014.

CAPÍTULO 6

AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE ANTIACETILCOLINESTERASE E TOXICIDADE FRENTE À ARTEMIA SALINA DO EXTRATO ETANÓLICO DAS FOLHAS DA *MOMORDICA CHARANTIA L.*

Data de aceite: 01/07/2020

Data de submissão: 24/04/2020

Milena Lira Furtado

Universidade Estadual do Ceará
Fortaleza – Ceará

<http://lattes.cnpq.br/7951314971072480>

Sônia Maria Costa Siqueira

Universidade Estadual do Ceará
Fortaleza – Ceará

<http://lattes.cnpq.br/3732815540670292>

Antônia Fádía Valentim de Amorim

Universidade Estadual do Ceará
Fortaleza – Ceará

<http://lattes.cnpq.br/3956788173964398>

Selene Maia de Moraes

Universidade Estadual do Ceará
Fortaleza – Ceará

<http://lattes.cnpq.br/9980263926363134>

Jane Eire Silva Alencar de Menezes

Universidade Estadual do Ceará
Fortaleza – Ceará

<http://lattes.cnpq.br/5495579352462112>

Nádia Aguiar Portela Pinheiro

Universidade Estadual do Ceará
Fortaleza – Ceará

<http://lattes.cnpq.br/0630424788165754>

Otilia Alves de Alcântara

Universidade Estadual do Ceará
Fortaleza – Ceará

<http://lattes.cnpq.br/4143219099328793>

Luan Rodrigues Olinda Mendonça

Universidade Estadual do Ceará
Fortaleza – Ceará

<http://lattes.cnpq.br/1077185643718501>

Renato Almeida Montes

Universidade Estadual do Ceará
Fortaleza – Ceará

<http://lattes.cnpq.br/3979457527350583>

Artur Moura Fernandes

Universidade Estadual do Ceará
Fortaleza – Ceará

<http://lattes.cnpq.br/0356154777879683>

RESUMO: A *momordica charantia* (melão-de-São Caetano) é uma planta bastante utilizada na medicina popular como diurético, antidiabético, dentre outros. Nesta pesquisa buscou-se avaliar a propriedade inibitória frente à enzima acetilcolinesterase (AChE) e toxicidade frente *Artemia salina* do extrato etanólico das folhas da espécie, além de identificar os metabólitos secundários e quantificar o teor de fenóis totais. O teor de fenóis calculados das folhas foi de $70,0 \pm 0,8$ mg EqAG/g. Na prospecção fitoquímica foi identificado fenóis, flavonoides,

xantonas, esteroides e alcaloides. O extrato apresentou atividade antiacetilcolinesterase com $IC_{50}=34,84\pm 0,11$ e apresentou uma baixa toxicidade, apresentando o valor de $CL_{50}=538,898\pm 0 \mu\text{g/mL}$.

PALAVRAS-CHAVE: *Momordica charantia*, antiacetilcolinesterase, toxicidade.

EVALUATION OF THE ACTIVITY AND TOXICITY OF ANTIACETYLC HOLINESTERASE IN FRONT OF ARTEMIA SALINA OF THE ETHANOLIC EXTRACT OF LEAVES OF *MOMORDICA CHARANTIA L.*

ABSTRACT: *Momordica charantia* (São Caetano melon) is a plant widely used in popular medicine as a diuretic, antidiabetic, among others. This research sought to evaluate the inhibitory property against the enzyme acetylcholinesterase (AChE) and toxicity against *Artemia salina* of the ethanolic extract of the leaves of the species, in addition to identifying the secondary metabolites and quantifying the total phenol content. The calculated phenol content of the leaves was $70.0 \pm 0.8 \text{ mg EqAG / g}$. Phytochemical prospecting identified phenols, flavonoids, xanthenes, steroids and alkaloids. The extract showed antiacetylcholinesterase activity with $IC_{50} = 34.84 \pm 0.11$ and presented a low toxicity, with the LC_{50} value = $538.898 \pm 0 \mu\text{g / mL}$.

KEYWORDS: *Momordica charantia*, antiacetylcholinesterase, toxicity.

1 | INTRODUÇÃO

A doença de Alzheimer (DA) é uma doença neurodegenerativa que progressivamente devasta a memória e as habilidades cognitivas (RIEDEL, 2014). Os sintomas da DA estão associados à pequena quantidade de oferta de acetilcolina que provoca deficiência na neurotransmissão colinérgica e conseqüentemente a perda de neurônios colinérgicos. Estas alterações relacionadas ao sistema colinérgico no cérebro com o Alzheimer causam diversas complicações, como por exemplo, perda seletiva e significativa da atividade de CHAT (diminuição na concentração da colina acetilcolinesterase, enzima responsável pela síntese da acetilcolina AChE) em diferentes regiões do cérebro como o córtex, o hipocampo e as amígdalas e também provoca a degeneração dos neurônios colinérgicos basais do cérebro (BARBOSA, 2018).

De acordo com a visão da hipótese colinérgica, o tratamento mais eficiente para a doença de Alzheimer consiste em aumentar os níveis de acetilcolina, inibindo a enzima da acetilcolinesterase (AChE), esta estratégia tem sido aceita como a mais eficaz contra a DA. Por isso, os AChEIs tornaram-se notáveis alternativas no tratamento da DA, no entanto, as presentes drogas (Galantamina, rivastigmina e donezepil) com atividade inibitória AChE possuem alguns efeitos colaterais. Desta forma, torna-se de fundamental importância a busca de novos medicamentos para combater a DA. (BARBOSA, 2018;

SCHNEIDER, 2001).

O uso de plantas medicinais como medicamento é tão antigo quanto à própria humanidade, considerado uma prática milenar, alguns autores defendem que o hábito de recorrer à flora para combater afecções já vinha sendo desenvolvida desde a idade das cavernas (FERNANDES, 2004; OLIVEIRA, 2011). Por definição plantas medicinais são espécies vegetais, cultivadas ou não, utilizadas com propósitos terapêuticos (MONTEIRO; BRANDELLI, 2017).

A espécie *M. charantia* pertence à família Cucurbitaceae e é originária do leste da Índia e sul da China. No Brasil é conhecida popularmente como melão de São Caetano, fruta de cobra, momórdica, erva de São Vicente, maravilha, melãozinho, dentre outros. É uma planta trepadeira que possui flores amarelas isoladas (ROBINSON; DECKER-WALTERS, 1997).

O melão é usado na medicina popular brasileira, servindo como afrodisíaco natural masculino, vermicida, cicatrizante, no tratamento de reumatismo, disenterias e diabetes e no alívio de dores abdominais, dentre outros. (RODRIGUES et al., 2010).

Este trabalho se funcionaliza a avaliar a espécie *M. charantia*, nativa da região de Catarina-CE, de modo a apresentar uma análise sobre seu potencial inibitório frente à enzima acetilcolinesterase (AChE), fitoquímico e tóxico, partindo do extrato etanólico das folhas.

2 | MATERIAIS E MÉTODOS

As folhas da *M. charantia* foram coletadas na cidade de Catarina-CE, depois de secas foram pesadas, trituradas e embebidas em etanol 96,0% (v/v) durante quinze dias. Logo após os dias corridos, foram filtradas e colocadas em um evaporador a vácuo rotativo para retirada completa do solvente.

A prospecção fitoquímica foi realizada segundo a metodologia citada por Matos (1997). A presença dos metabólitos foi identificada pela mudança ou intensificação de cor, formação de precipitado, espuma, entre outras.

A atividade inibitória da enzima acetilcolinesterase (AChE) foi aferida em placas de 96 poços de fundo chato utilizando leitor Elisa BIOTEK, modelo ELX 800, software “Gen5 V2.04.11”, baseando-se na metodologia descrita por ELLMAN *et al.* (1961). Reagentes por poço: 25 μ L de iodeto de acetiltiocolina (15 mM), 125 μ L de 5,5'-ditiobis-[2-nitrobenzóico] na solução Tris/HCL com 0,1 M de NaCL e 0,02 M de MgCL₂ .6H₂O, 50 μ L da solução Tris/HCL com 0,1% de albumina sérica bovina, 25 μ L da amostra de extrato dissolvida em Metanol. A amostra foi analisada em triplicata.

A avaliação da toxicidade do extrato frente à *Artemia salina* foi executada baseando-se na metodologia de Mc Laughlin (1991). Para início do teste pesou-se 20mg da amostra, em seguida foi dissolvida em 2mL de etanol. Foram analisadas nas seguintes

concentrações: 1000,100,10 e 1(ppm). Logo depois da evaporação completa do solvente foi acrescentado se 0,1 mL DMSO mais 3,9mL de água salina, adicionando 10 artemias em 1mL de água salina. Finalizando ao total 5mL em cada vidrinhos. A contagem das artemias mortas foi feita após 24 horas do termino do teste. A amostra foi analisada em triplicata.

A quantificação de fenóis foi feita pelo método de Folin-Ciocalteu (SOUSA *et al.*, 2007). Dissolveu-se 7,5 mg do extrato em MeOH e completado para 25mL. Agitou-se uma alíquota de 100 μ L com 500 μ L de Folin-Ciocalteu por 30 segundos, acrescentando 6 mL de H₂O e 2mL de Na₂CO₃ à 15%. Agitou-se por 1min e depois completado para 10mL com H₂O. A absorbância das amostras em 750nm foi determinada após 2h. Como padrão, utilizou-se o ácido gálico. O teste foi feito em triplicata. Curva de calibração: $y = 0,0013x - 0,018$

3 | RESULTADOS E DISCUSSÕES

A prospecção fitoquímica realizada com o extrato etanólico das folhas da espécie *M. charantia* indicou a presença de fenóis, flavonas, flavonóis, xantonas, esteroides e alcaloides. Na quantificação dos compostos fenólicos, a espécie apresentou o seguinte resultado: 70,0 \pm 0,8 mg EqAG/g.

No estudo feito por Boschi (2015) foi quantificado os fenóis das folhas da abóbóra, espécie da mesma família, em que o valor encontrado foi de 4,19 \pm 0,87 mg GAE /g amostra seca. É evidente que as folhas do melão têm mais fenóis na sua composição, entretanto quando comparado com outras espécies vegetais o teor é considerado baixo (SOUSA *et al.*, 2007).

O extrato etanólico das folhas de *M. charantia* apresentou baixa atividade inibitória da (AChE) com CI50 (concentração inibitória média) = 34,84 \pm 0,11, comparada ao padrão Fisostigmina (Eserina) CI50= 1,15 \pm 0,05. O resultado frente a (AChE) não foi positivo, provavelmente devido ao baixo teor de compostos fenólicos.

Morais *et al.* (2013) comparou grupos de plantas com boa ação antioxidante e bom conteúdo de fenóis totais à atividade antiacetilcolinesterase, mostrando que quanto mais compostos fenólicos, melhor a atividade antioxidante e antiacetilcolinesterase, devido esses compostos inibirem os radicais livres que estão, segundo Sorg (2004), associados a causa das doenças neurodegenerativas como Alzheimer.

Barbosa Filho *et al.* (2006) relataram a existência de 260 compostos químicos que demonstram ação de inibição da enzima acetilcolinesterase. Os compostos testados pertencem à classe dos alcaloides, monoterpénoides, cumarinas, triterpenoides, flavonoides, benzenoides, diterpenoides, compostos sulfurados, policíclicos, quinoides, benzoxazinona, carotenoides e alicíclicos.

Segundo Nguta e colaboradores (2011), uma amostra para apresentar toxicidade

deve apresentar $CL_{50} < 1000 \mu\text{g/mL}$. Amostras com CL_{50} entre 1.000 e 500 ppm são de baixa toxicidade; CL_{50} entre 500 e 100 ppm são de moderada toxicidade e CL_{50} inferiores a 100 ppm são bastante tóxicas. No resultado do teste de toxicidade frente à *Artemia salina* observou-se que o extrato etanólico estudado possui uma baixa toxicidade, com $CL_{50} = 538,898 \pm 0 \mu\text{g/mL}$. Considerando que o padrão dicromato de potássio apresenta $CL_{50} = 11,01 \pm 0,33 \mu\text{g/mL}$.

4 | CONCLUSÃO

O presente estudo mostrou que o extrato etanólico das folhas da *M. charantia* possui atividade antiacetilcolinesterase baixa, que pode estar associada à baixa quantidade de compostos fenólicos, que também pode afetar a atividade antioxidante. A espécie se mostrou ativo no ensaio frente à *A. salina*, que é um bom indicador de toxicidade como pré-triagem efetiva para existência de citotoxicidade *in vitro* e antitumoral.

REFERÊNCIAS

- BARBOSA FILHO, J. M.; MEDEIROS, K. C. P.; DINIZ, M. F. F. M.; BATISTA, L. M.; ATHAYDE-FILHO, P. F.; SILVA, M. S.; CUNHA, E. V. L.; ALMEIDA, J. R. G. S.; QUINTANS-JÚNIOR, L. J.. **Natural products inhibitors of the enzyme acetylcholinesterase**. Revista Brasileira de Farmacognosia, v.16, n.2, p.258-85, 2006.
- BARBOSA, C. O. **Caracterização química e atividades biológicas dos óleos essenciais e extratos alcoólicos das espécies Ocimum spp. (manjeriçã) e curcuma longa (açafã da terra)**. 2018. 140f. Dissertação (Doutorado em Biotecnologia) – Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2018.
- BOSCHI, K.. **Caracterização das propriedades químicas e antioxidantes da semente, germinados, flores, polpa e folha desenvolvida de abóbora (Cucurbita pepo L.)**: Dissertação apresentada à Escola Superior Agrária de Bragança para obtenção do Grau de Mestre em Qualidade e Segurança Alimentar. 2015. 91 f. Monografia (Especialização) - Curso de Química, Instituição Politécnico de Bragança, Bragança, 2015.
- ELLMAN G. L.; COURTNEY K. D.; ANDRES V.; FEATHERSTONE R. M. **A New and Rapid Colorimetric Determination of Acetylcholinesterase Activity**. Biochemical Pharmacology. v. 7, p.88-95, 1961.
- FERNANDES, T. M. **Plantas medicinais: memória da ciência no Brasil**. Rio de Janeiro: Editora Fiocruz, 2004. 260 p. ISBN 978-85-7541-348-7. Disponível em: <<http://books.scielo.org/id/bg6yw>>. Acesso em: 15 jun. 2019.
- MATOS, F. J. A. **Introdução à fitoquímica experimental**, 2 ed., Editora UFC: Fortaleza, 1997.
- MCLAUGHLIN, J. L. **Crown gall tumors on potato discs and brine shrimp lethality: two simple bioassays for higher plant screening and ractionation**. In: Hostettmann, K., Ed. Methods in Plant Biochemistry. London: Academic Press, v. 6, p.1-36, 1991.
- MONTEIRO, S. C.; BRANDELLI, C. L. C. **Farmacobotânica: aspectos teóricos e aplicação**. Artmed, 2017. 172 p. ISBN: 9788582714416. Disponível em: <<https://www.grupoa.com.br/farmacobotanica-ebook-p989216>>. Acesso em: 20 jun. 2019.

MORAIS, S. M.; LIMA, K. S. B.; SIQUEIRA, S. M. C.; CAVALCANTI, E. S. B.; SOUZA, M. S. T.; MENEZES, J. E. S. A.; TREVISAN, M. T. S. . **Correlação entre as atividades antiradical, antiacetilcolinesterase e teor de fenóis totais de extratos de plantas medicinais de farmácias vivas.** Revista Brasileira de Plantas Medicinais, v. 15, n. 4, p. 575-582, 2013.

NGUTA, J. M.; MBARIA, J. M.; GAKUYA, D. W.; GATHUMBI, P. K.; KABASA, J. D.; KIAMA, S. G.. **Biological screening of kenya medicinal plants using *Artemia salina* L. (Artemiidae).** Pharmacologyonline, v.2, p.458-478, 2011.

OLIVEIRA, H. W. C. **Cerrado e Plantas Medicinais: Algumas Reflexões sobre o Uso e a Conservação.** 2011. 29 f. TCC (Graduação em Ciências Naturais) - Curso de Ciências Naturais, Centro de Ciências, Universidade de Brasília, Planaltina, 2011.

RIEDEL, W. J. **Preventing cognitive decline in preclinical Alzheimer's disease.** Current Opinion in Pharmacology, Oxford, v. 14, p. 18-22, 2014.

ROBINSON, R. W.; DECKER-WALTERS, D. S. **Cucurbits.** New York: CAB International. Crop Production Science in Horticulture, v.6, p. 226, 1997.

RODRIGUES, K. A. F.; DIAS, C. N.; FLORÊNCIO, J. C.; VILANOVA, C. M.; GONÇALVES, J. R. S.; COUTINHO-MORAES, D. F. **Prospecção fitoquímica e atividade moluscicida de folhas de *Momordica charantia* L.** Cadernos de Pesquisa, São Luís, v.17, n.2, p.69-77. Ago. 2010.

SCHNEIDER, L. J. **Treatment of Alzheimers disease with cholinesterase inhibitors.** Clinics in Geriatric Medicine, v. 17, p. 337-339, 2001.

SORG, O. **Oxidative stress: a theoretical model or biological reality?** Comptes Rendus Biologies, v.327, p.649-62, 2004.

SOUSA, C. M. M.; SILVA, H. R.; VIEIRA, G. M.; AYRES, M. C. C.; COSTA, C. L. S.; ARAÚJO, D. S.; CAVALCANTE, L. C. D.; BARROS, E. D. S.; ARAÚJO, P. B. M.; BRANDÃO, M. S.; CHAVES, M. H. **Fenóis totais e atividade antioxidante de cinco plantas medicinais.** Quimica Nova. v.30, n.2, p.351-355, 2007.

CORRELAÇÃO PARA ESTIMATIVA DA TEMPERATURA NORMAL DE EBULIÇÃO DE SUBSTÂNCIAS GRAXAS

Data de aceite: 01/07/2020

Data de Submissão: 10/04/2020

Pedro Mendes Corrêa Daud

Universidade Federal do Rio Grande, Escola de
Química e Alimentos
Rio Grande – Rio Grande do Sul
<http://lattes.cnpq.br/1928173995055226>

Marina Curi Schabbach

Universidade Federal do Rio Grande, Escola de
Química e Alimentos
Rio Grande – Rio Grande do Sul
<http://lattes.cnpq.br/4064285426207752>

Joaquín Ariel Morón-Villarreyes

Universidade Federal do Rio Grande, Escola de
Química e Alimentos
Rio Grande – Rio Grande do Sul
<http://lattes.cnpq.br/0101594596389383>

Filipe Velho Costa

Universidade Federal do Rio Grande, Escola de
Química e Alimentos
Rio Grande – Rio Grande do Sul
<http://lattes.cnpq.br/9741761529393303>

RESUMO: A simulação de processos químicos e bioquímicos requer propriedades termofísicas e termodinâmicas. Dentre elas a temperatura normal de ebulição. Visto que tais dados nem

sempre estão disponíveis na literatura ou que a determinação experimental é inviável, neste trabalho propõe-se, aplicando o método de contribuição de grupos (MCG), uma equação para estimar a temperatura normal de ebulição dos ácidos graxos saturados e insaturados (C=C), em função do número de átomos de carbono e o número de insaturações. As equações apresentam erros relativos de 1,06%, 1,18% e 1,08% nos ácidos graxos, ésteres metílicos e etílicos respectivamente.

PALAVRAS-CHAVE: Ácidos graxos, contribuição de grupos, ésteres, termodinâmica química, temperatura normal de ebulição.

ABSTRACT: Chemical and biochemical process simulation requires thermodynamics and thermophysical properties. Among them, the normal boiling temperature. Due the normal boiling temperature datas are not available or your determination is unviable, the present paper aims to propose a equation to estimate normal boiling temperature of fatty acids and methyl and ethyl esters, saturates or unsaturated (C=C), needing only as input data: the number of carbons and the number of unsaturations. The equations have relative errors of 1,06%, 1,18% and 1,08% in fatty acids, methyl and ethyl esters respectively.

KEYWORDS: Esters, fatty acids, chemical thermodynamics, group contribution, normal boiling temperature.

1 | INTRODUÇÃO

Durante o projeto e simulação de processos químicos e ou bioquímicos é sempre desejável um conjunto confiável de dados de propriedades termodinâmicas e termofísicas de componentes puros e de misturas, como a temperatura de ebulição, temperatura e pressão críticas e o fator acêntrico, por serem parâmetros de entrada, por exemplo, de equações de estado ou de correlações para estimar diversas outras propriedades relevantes (Nannoolal, 2006; Poling *et al.*, 2001). A temperatura de ebulição, por exemplo, indica a volatilidade de uma substância (Freitas *et al.*, 2012; Cordes and Rarey, 2002) e, neste caso, é a variável utilizada na modelagem de propriedades volumétricas, de transporte e termodinâmicas de ésteres etílicos como densidade, viscosidade, tensão superficial, pressão de vapor, entalpia de vaporização, propriedades críticas e fator acêntrico (do Carmo *et al.*, 2018)

É importante ressaltar que embora haja dados disponíveis para simular, ou projetar ou otimizar um processo é necessário que os dados disponíveis abranjam diversos componentes. Como nem sempre isso acontece, como no caso dos ésteres metílicos e etílicos, a aplicação de técnicas de modelagem molecular torna-se essencial (do Carmo *et al.*, 2018).

A temperatura normal de ebulição, pode ser derivada da estrutura das moléculas e, principalmente, das equações de estado (Nannoolal *et al.*, 2004).

Neste trabalho aplicou-se o MCG de Nannoolal e colaboradores (2004) para modelar a temperatura normal de ebulição (T_b) de ácidos graxos (AG) e ésteres metílicos (EM) e etílicos (EE).

Essa metodologia pode ser utilizada na estimativa de diversas outras propriedades, não apenas termodinâmicas tanto para substâncias apolares como condutoras usando os descritores moleculares adequados.

2 | METODOLOGIA

A metodologia de Nannoolal e colaboradores (2004) está explicitada na equação 1:

$$T_b = \frac{\sum_i(N_i \cdot C_i)}{m^{a+b}} + c \quad (1)$$

Onde, T_b é a temperatura normal de ebulição em Kelvin (K), N_i é a frequência do grupo molecular i ; C_i é a contribuição térmica do grupo i ; m é o número de átomos na molécula sem contar os átomos de hidrogênio e a , b , c são parâmetros de ajuste sendo

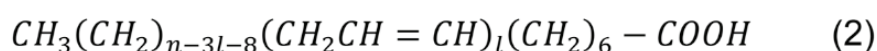
$a=0,6583$; $b=1,6868$; $c=84,3395K$.

3 | DESENVOLVIMENTO

Inicialmente, foram identificados os grupos funcionais na molécula. Nos ácidos graxos, os grupos estruturais são a carboxila e uma cadeia carbônica, sendo esta constituída por grupos $-(CH_2)-$ e $(CH_3)-$ com ou sem insaturações $(C=C)$.

Algumas considerações foram feitas ao identificar os grupos nas moléculas de ácido graxo pois o método diferencia o tipo de insaturação quanto as vizinhanças desses dois átomos, sendo um de hidrogênio e um outro de carbono. A contribuição de cada insaturação desse tipo é considerada como sendo aquela na qual um dos carbonos tem pelo menos uma das vizinhanças sem hidrogênio.

A partir dessas considerações, foi utilizada uma equação molecular geral de ácido graxo (equação 2) onde se visualiza a frequência dos grupos como função do número de carbonos (n) e do número de duplas ligações (l).



Rearranjando os dados das equações 1 e 2 na tabela 1, a fim de determinar o somatório e o m da equação 1 para ácidos graxos, temos que:

Grupo	N_i	C_i (K)
$-(COOH)$	1	1080,3139K
$-(CH_3)$	1	177,3066K
$-(CH_2)-$	$n-2l-2$	239,4531K
$-(HC=CH)-$	l	475,7958K

Tabela 1 - Grupos, frequências e contribuição para ácidos graxos.

$$\sum_i (N_i \cdot C_i) = 239,451 \cdot n - 3,1103 \cdot l + 778,714$$

$$m = 2 + n$$

As moléculas de ésteres metílicos e etílicos são moléculas em que há uma cadeia carbônica proveniente de uma molécula de álcool e uma outra proveniente do ácido graxo, como resultado da reação de esterificação. A diferença entre ambas as moléculas é a presença da ligação éster $(-COO)$ que une o álcool correspondente ao ácido graxo. A construção dos modelos para os ésteres segue a as mesmas considerações onde o grupo $(-COO)$ tem contribuição térmica de 636,2020 K, como mostrado nas tabelas 2 e 3.

Grupos	N _i	C _i (K)
Grupos provenientes da cadeia graxa		
-(CH ₃)	1	177,3066
-(CH ₂)-	n-2/l-2	239,4531
-(COO)-	1	636,2020
-(HC=HC)-	l	475,7958
Grupos provenientes da cadeia alcoólica		
-(CH ₃)	1	177,3066

Tabela 2 - Grupos, frequências e contribuição para temperatura normal de ebulição de ésteres metílicos

Grupos	N _i	C _i (K)
Grupos provenientes da cadeia graxa		
-(CH ₃)	1	177,3066
-(CH ₂)-	n-2/l-2	239,4531
-(COO)-	1	636,2020
-(HC=HC)-	l	475,7958
Grupos provenientes da cadeia alcoólica		
-(CH ₃)	1	177,3066
-(CH ₂)-	1	239,4531

Tabela 3 - Grupos, frequências e contribuição para ésteres etílicos

A partir das tabelas 2 determina-se o somatório do produto entre a frequência e a contribuição dos grupos *i* das moléculas de ésteres metílicos e o *m*, ambos os termos presentes na equação 1.

$$\sum_i (N_i C_i) = 511,909 + 239,4531 \times n_{AG} - 3,1104 \times l$$

$$m = 3 + n$$

Por fim, fazendo o mesmo com a tabela 3, chegou-se em:

$$\sum_i (N_i C_i) = 751,3621 + 239,4531 \times n - 3,1104 \times l$$

$$m = 4 + n$$

4 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

Substituindo as constantes *a*, *b*, *c*, *m* e $\sum_i (N_i \cdot C_i)$ dos ácidos graxos na equação 1 foi obtida a equação 3 que determina, para os valores de entrada *n* e *l*, a temperatura normal de ebulição em Kelvin.

$$T_b = \frac{239,4531 \cdot n - 3,1104 \cdot l + 778,7143}{(2+n)^{0,6583} + 1,6868} + 84,3395 \quad (3)$$

A partir desta expressão matemática é possível plotar *T_b* em função de *n* e *l* junto

com os dados experimentais da literatura (Cunico *et al.*, 2013), conforme a figura 1.

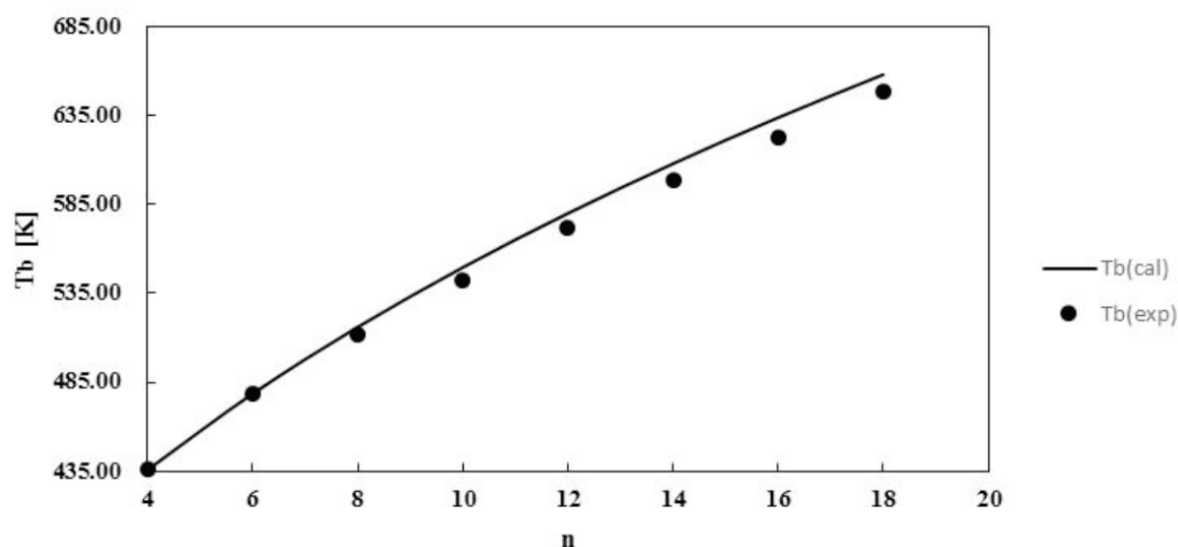


Figura 1 - Temperatura normal de ebulição de ácidos graxos saturados

Substituindo as constantes a, b, c, m e $\sum_i(N_i \cdot C_i)$ dos ésteres metílicos na equação 1 foi obtida a equação 4 que determina, para os valores de entrada n e l, a temperatura normal de ebulição em Kelvin. Repetindo os mesmos procedimentos para ésteres etílicos foi obtida a equação 5 que determina a mesma propriedade em Kelvin (assumindo que para ésteres metílicos a variável n já está contabilizada com 1 carbono e para ésteres etílico com 2 carbonos).

$$T_b = \frac{511,909 + 239,4531 \cdot n - 3,1104 \cdot l}{(n+3)^{0,6583} + 1,6868} + 84,3395 \quad (4)$$

$$T_b = \frac{751,3621 + 239,4531 \cdot n_{AG} - 3,1104 \cdot l}{(n+4)^{0,6583} + 1,6868} + 84,3395 \quad (5)$$

A partir das equações 4 e 5, foram traçadas as curvas respectivas e comparadas com o valor experimental, como pode ser analisado na figura 2.

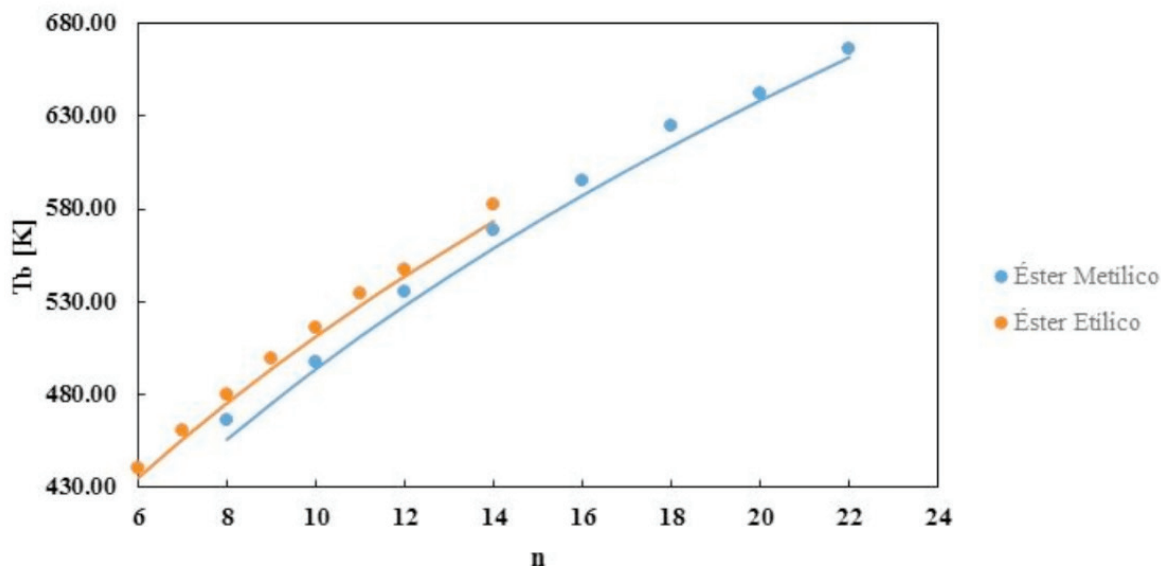


Figura 2 - Temperatura normal de ebulição de ésteres metílicos e etílicos saturados

Para fins de comparação, os valores experimentais e os valores calculados estão dispostos na tabela 4.

	n	l	T _b cal	T _b exp	Fonte
AG	4	0	435,89	436,42	1
	6	0	478,70	478,38	18
	8	0	516,13	512,01	18
	10	0	549,59	541,92	18
	12	0	579,96	571,4	19
	14	0	607,86	599,0	19
	16	0	633,73	622,3	19
	18	0	657,89	648,1	19
EM	8	0	455,83	465,91	2, 3, 4, 5, 6
	10	0	493,80	497,20	4, 5, 6
	12	0	527,87	535,15	2
	14	0	558,86	568,15	2
	16	0	587,38	595,15	7
	18	0	613,83	625,15	2
	20	0	638,55	642,15	7
	22	0	661,78	666,15	7
EE	6	0	435	440,38	4, 8, 5, 9, 10, 11, 12
	7	0	460,64	455,83	3, 4, 13, 9
	8	0	479,76	475,37	3, 9, 11, 14
	9	0	499,75	493,80	9, 14, 15, 16, 17
	10	0	515,95	511,26	3, 9, 16
	11	0	534,15	527,87	9
	12	0	547,48	543,71	7, 3, 11
	14	0	581,95	573,40	11

Tabela 4 - Dados calculados e dados experimentais de ácidos graxos e ésteres metílicos e etílicos

Fonte: [1] Anderaya *et al.*, 1990; [2] Graboski, McCormik, 1998; [3] Vogel, 1948; [4] Gartenmeister, 1886; [5] Weast, Grasseli, 1989; [6] Lecat, 1943; [7] Krop *et al.*, 1997; [8] Gill, Dexter, 1934; [9] Wilberg *et al.*, 1991; [10] Serijan, Wise, 1951; [11] Mumford, Phillips, 1950; [12] Matsuda *et al.*, 2011; [13] Biltyres, 1935; [14] Brown, 1903; [15] Strating *et al.*, 1936; [16] Deffet, 1931; [17] Perkin, 1884; [18] Ambrose, Ghassee, 1987; [19] Ashour and Wennersten, 1989

A partir das figuras 2 e 3 e da tabela 4 pode ser observado que quanto maior a cadeia carbônica das moléculas, isto é, quanto maior n , maior será a temperatura de ebulição, pois maior é o número de pontos de contato de interação intermolecular e, portanto, maior deverá ser a quantidade de energia introduzida no sistema a fim de superar tais interações o que, por consequência, aumenta a temperatura normal de ebulição. Assim, explica-se como a T_b de um éster etílico é maior que a de um éster metílico de mesmo n_{AG} .

O erro relativo do modelo para ácido graxo não é superior a 1,84% sendo a média de 1,06%, enquanto que para ésteres metílicos o mesmo não é superior a 1,81% sendo a média de 1,18% e para ésteres etílicos tais dados correspondem a 1,47% e 1,08%, respectivamente. Quanto ao erro absoluto para ácidos graxos foi observado uma média de 6,28 K e para ésteres metílicos e etílicos os valores foram de 6,86 K e 5,48 K, respectivamente.

5 | CONCLUSÃO

Segundo Nannoolal e colaboradores (2004) o crescimento da T_b com o número de átomos de carbono é polinomial, como pode ser observado pela curva quando comparada com os dados experimentais. Isso foi imposto no método, o número de átomos sem contar os átomos de hidrogênio (m) está elevado a um parâmetro ajustado pelo método. Além disso, o modelo leva em conta a aplicação de grupos de primeira e segunda ordem, vantagens que explicam os baixos erros obtidos mostrando que o modelo se adequa às substâncias graxas aqui estudadas. É importante ressaltar que os baixos erros encontrados podem ser atribuídos às moléculas não serem eletrolíticas.

REFERÊNCIAS

Andereya, E., Chase, J. D. 1990, **The implications of Carboxylic Acid Properties**. Chem. Eng. Technol. 13, 304-312.

Ashour, I., Wennersten, R., 1989. **Modified Carnahan-Starling-Soave equation for the calculation of vapor pressures for saturated fatty acids**. Journal of Supercritical Fluid. 2, 73-79.

Biltery, R.; Gisseleire, J. **Investigations on the Congelation Temperature of Organic Compounds**. *Bull. des Sociétés Chim. Belges* 1935, 44, 567.

Brown, J. C. **A Direct Method for Determining Latent Heat of Evaporation**. *J. Chem. Soc. Trans.* 1903, 83, 987-994.

Cordes, W.; Rarey, J. **A New Method for the Estimation of the Normal Boiling Point of Non-Electrolyte Organic Compounds**. *Fluid Phase Equilib.* 2002, 201, 409-433.

Cunico, L.P.; Ceriane, R.; Guirardello, R. **Estimation of Physical Properties of Vegetable Oils and Biodiesel using Group Contribution Methods**. *Chemical Engineering Transactions*, v. 32, n. 2000, p. 535-540, 2013.

Deffet, L. The Freezing Points of Organic Compounds XIII. **Compounds With Seven, Eight, Nine or Ten Carbon Atoms.** *Bull. des Sociétés Chim. Belges* **1931**, *40*, 385–402.

do Carmo, F. R.; Evangelista, N. S.; Fernandes, F. A. N.; de Sant'Ana, H. B. **Evaluation of Optimal Methods for Critical Properties and Acentric factor of Biodiesel Compounds with Their Application on Soave-Redlich-Kwong and Peng-Robinson Equations of State.** *J. Chem. Eng. Data* **2015**, *60*, 3358–3381.

Freitas, S. V. D.; Oliveira, M. B.; Lima, A. S.; Coutinho, J. A. P. **Measurement and Prediction of Biodiesel Volatility.** *Energy & Fuels* **2012**, *26*, 3048–3053.

Nannoolal, Y.; Ramjugernath, D.; Cordes, W. **Estimation of pure component properties Part 1. Estimation of the normal boiling point of non-electrolyte organic compounds via group contributions and group interactions.** v. 226, p. 45–63, 2004.

Poling, B. E.; Prausnitz, J.M.; O'Connell, J.P. **The Properties of Gases and Liquids.** 5 ed. McGraw-Hill, New York, 2001. 803p.

Gartenmeister, R. **Investigation of the Physical Characteristics of Liquid Compounds: VI Boiling Point and Specific Volume of Normal Fatty Acid Esters.** *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1886**, *233*, 249–315.

Gill, A. H.; Dexter, F. P. **Viscosity of Esters of Saturated Aliphatic Acids - Relation to the Synthesis of Fine Lubricating Oils.** *Ind. Eng. Chem.* **1934**, *26* (8), 881.

Graboski, M. S.; McCormick, R. L. **Combustion of Fat and Vegetable Oil Derived Fuels in Diesel Engines.** *Prog. Energy Combust. Sci.* **1998**, *24*, 125–164.

Krop, H. B.; van Velzen, M. J. M.; Parsons, J. R.; Govers, H. A. J. **Determination of Environmentally Relevant Physical-Chemical Properties of Some Fatty Acid Esters.** *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1997**, *74* (3), 309–315.

Lecat, M. **Azeotropes of Ethyl Urethane and Other Azeotropes.** *Comptes rendus Hebd. des séances l'Académie des Sci.* **1943**, *217*, 273.

Matsuda, H.; Yamada, H.; Takahashi, R.; Koda, A.; Kurihara, K.; Tochigi, K.; Ochi, K. **Ebulliometric Determination and Prediction of Vapor-Liquid Equilibria for Binary Mixtures of Ethanol and Ethyl Hexanoate.** *J. Chem. Eng. Data* **2011**, *56*, 5045–5051.

Mumford, S. A.; Phillips, J. W. C. **The Physical Properties of Some Aliphatic Compounds.** *J. Chem. Soc.* **1950**, 75–84.

NANNOOLAL, Yash; RAMJUGERNATH, Deresh; CORDES, Wilfried. **Estimation of pure component properties Part 1. Estimation of the normal boiling point of non-electrolyte organic compounds via group contributions and group interactions.** v. 226, p. 45–63, 2004.

Perkin, W. H. **On the Magnetic Rotary Polarisation of Compounds in Relation to Their Chemical Constitution; with Observations on the Preparation and Relative Densities of the Bodies Examined.** *J. Chem. Soc.* **1884**, *45*, 421–580.

Serijan, K. T.; Wise, P. H. **Dicyclic Hydrocarbons. IV. Synthesis and Physical Properties of α,α - and α,ω -Diphenyl- and Dicyclohexyl- Pentanes and Hexanes.** *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73* (11), 5191–5193.

Strating, J.; Backer, H. J.; Lolkema, J.; Benninga, N. **Prep. of Several Crystalline Aliphatic Hydrocarbons in the Pure State.** *Recl. des Trav. Chim. des PaysBas* **1936**, *55*, 903–914.

Vogel, A. I. **Physical Properties and Chemical Constitution**. Part XIII. Aliphatic Carboxylic Esters. *J. Chem. Soc.* **1948**, 624–644.

Weast, R. C.; Grasselli, J. G. *CRC Handbook of Data on Organic Compounds*, 2nd ed.; CRC Press: Boca Raton, FL, 1989.

Wiberg, K. B.; Waldron, R. F. Lactones. 2. **Enthalpies of Hydrolysis, Reduction, and Formation of the C4-C13 Monocyclic Lactones**. Strain Energies and Conformations. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113* (20), 7697–7705.

TINGIMENTO DE TECIDOS DE ALGGODÃO E VISCOSE COM CORANTE ANÁLOGO DO FENOL

Data de aceite: 01/07/2020

Data de submissão: 03/04/2020

Katiany do Vale Abreu

Universidade Estadual do Ceará, Centro de
Ciências e Tecnologia
Fortaleza – Ceará
<http://lattes.cnpq.br/0813972202761743>

Stéphany Swellen Vasconcelos Maia

Universidade Estadual do Ceará, Centro de
Ciências e Tecnologia
Fortaleza – Ceará
<http://lattes.cnpq.br/9623509260683698>

Maria Roniele Felix Oliveira

Universidade Estadual do Ceará, Centro de
Ciências e Tecnologia
Fortaleza – Ceará
<http://lattes.cnpq.br/8054284820672761>

Ana Luiza Beserra da Silva

Universidade Estadual do Ceará, Centro de
Ciências e Tecnologia
Fortaleza – Ceará
<http://lattes.cnpq.br/9603886321211714>

Sara Natasha Luna de Lima

Universidade Estadual do Ceará, Centro de
Ciências e Tecnologia
Fortaleza – Ceará
<http://lattes.cnpq.br/4679374603752188>

Maria Tais Da Silva Sousa

Universidade Estadual do Ceará, Centro de
Ciências e Tecnologia
Fortaleza – Ceará
<http://lattes.cnpq.br/925988272705264>

Carlucio Roberto Alves

Universidade Estadual do Ceará, Centro de
Ciências e Tecnologia
Fortaleza – Ceará
<http://lattes.cnpq.br/0937331784886630>

RESUMO: Os corantes e pigmentos, desde a antiguidade, obtiveram importante papel no comércio mundial. A grande maioria desses corantes, até o século XIX, eram obtidos através de fontes naturais. Porém, com o avanço da ciência, foi possível observar o desenvolvimento de compostos com pigmentações específicas para cada tipo de tecido. Em conformidade com isso, os compostos orgânicos, devido à grande maleabilidade dos carbonos, foram cotados para a produção de diversas classes de corantes. Desta maneira, o trabalho tem por objetivo testar um azo-composto, produzido a partir do fenol, no tingimento de algodão e na viscose. Usando variação de concentração de produto, pH e de temperatura de modo a obter tonalidades mais consistentes e menor desprendimento da cor. O produto apresentou

melhor coloração com água fervente, pH ácido e básico em ambos os tecidos.

PALAVRAS-CHAVE: Azo-composto. pH. Temperatura. Corante.

DYEING OF COTTON AND VISCOSE FABRICS WITH PHENOL ANALOG DYE

ABSTRACT: Dyes and pigments, since antiquity, have played an important role in world trade. The vast majority of these dyes, until the 19th century, were obtained from natural sources. However, with the advance of science, it was possible to observe the development of compounds with specific pigmentations for each type of tissue. Accordingly, organic compounds, due to the great flexibility of the carbons, were quoted for the production of several classes of dyes. In this way, the work aims to test an azo-compound, produced from phenol, in dyeing cotton and viscose. Using variation of product concentration, pH and temperature in order to obtain more consistent shades and less color shedding. The product showed better color with boiling water, acidic and basic pH in both fabrics.

KEYWORDS: Azo-compound. pH. Temperature. Dye.

1 | INTRODUÇÃO

A manufatura têxtil é uma parcela industrial importante na economia mundial, desde a revolução industrial. E devido a sua grande cadeia de produção que atua desde a produção da fibra e seu tingimento até a produção das peças confeccionadas, surgiu a necessidade de produção de diversos compostos químicos que desempenham papel importante em toda indústria têxtil, tal como corantes (GIACOMINI et al., 2015).

A maioria dos corantes utilizados, até revolução industrial, eram de origem natural. Porém, a crescente produtividade em larga escala das indústrias, junto com o avanço científico, fez com que os cientistas desenvolvessem corantes sintéticos. Essa classe de corantes se caracteriza, em sua grande maioria, pela modificação química em compostos orgânicos, como os fenóis, visando uma maior afinidade por certos fios ou tecidos (DINIZ; FRANCISCATTI; SILVA, 2011/ PEZZOLO, 2007).

O tingimento de fibras possui três importantes processos: a montagem, a fixação e o tratamento final. A técnica de fixação do colorante com a fibra se apresenta por meio de reações químicas, insolubilização do produto ou intermediários gerados acarretando influência também no processo de montagem. A etapa final é desenvolvida através do processo de lavagem, no qual é retirado o excesso de corante resultante. Tendo em vista o processo de fixação da cor é crucial conhecer os 4 tipos de interações que os corantes promovem com as fibras, sendo eles: ligações iônicas, de hidrogênio, de Vander Waals e covalentes (GUARATINI; ZANONI, 2000).

Existem um grande número de substâncias presentes na atualidade que podem ser utilizadas como corantes têxteis. Porém, há uma grande preocupação no que se refere

a química verde e o desenvolvimento de compostos com menor grau de toxicidade e poluição sanitária (Abreu, 2007).

Assim, a classificação dos corantes tem como função delimitar o tipo de fibra ideal para o tingimento. Os corantes reativos, por exemplo, se caracterizam por um grupo eletrofílico (reativo) que interage covalentemente com os grupos hidroxilados presentes, em fibras celulósicas (algodão), com grupos hidroxila e tióis presentes em fibras proteicas, e em grupamentos amino de fibras proteicas e poliamidas (viscose) (GUARATINI; ZANONI, 2000).

Os corantes reativos podem ser do tipo azo-compostos e antraquinona, e possuem papel fundamental dentro dessa manufatura. Os azo-compostos são responsáveis por cerca de 20 a 30% pelos corantes utilizados na indústria têxtil (GUARATINI; ZANONI, 2000 / ZHANG; YEDILER; LIANG, 2006).

Dentro dessa problemática industrial, os hidroxibenzeno, popularmente conhecidos como fenóis, são substâncias que contém em sua estrutura a presença de um anel aromático ligado a uma hidroxila, o que lhe confere uma maior reatividade. Deste modo, o presente trabalho versa sobre a utilização de um análogo do fenol do tipo azo-composto no tingimento de algodão e viscose (ALLINGER, 1978 / RODRIGUES, 2013).

2 | MATERIAIS E MÉTODOS

O fenol foi tratado com hidróxido de sódio para a formação do fenolato de sódio. Após sua preparação foi realizada a mistura do fenol com o sal de diazônio para obtenção do produto. O análogo foi submetido a filtração simples e purificado através da técnica cristalização (ALLINGER, 1978).

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

Vinte e quatro amostras de tecido de algodão cru e vinte e quatro amostras de viscose, com medidas iguais de 2,5 x 2,5 cm, foram separadas e identificadas. E submetidas a tratamento de acordo com a figura 1, onde primeiro foram submersas em água em temperatura ambiente. Em seguida, o procedimento foi repetido usando água quente ((DINIZ; FRANCISCATTI; SILVA, 2011/ GIACOMINI et al., 2015)

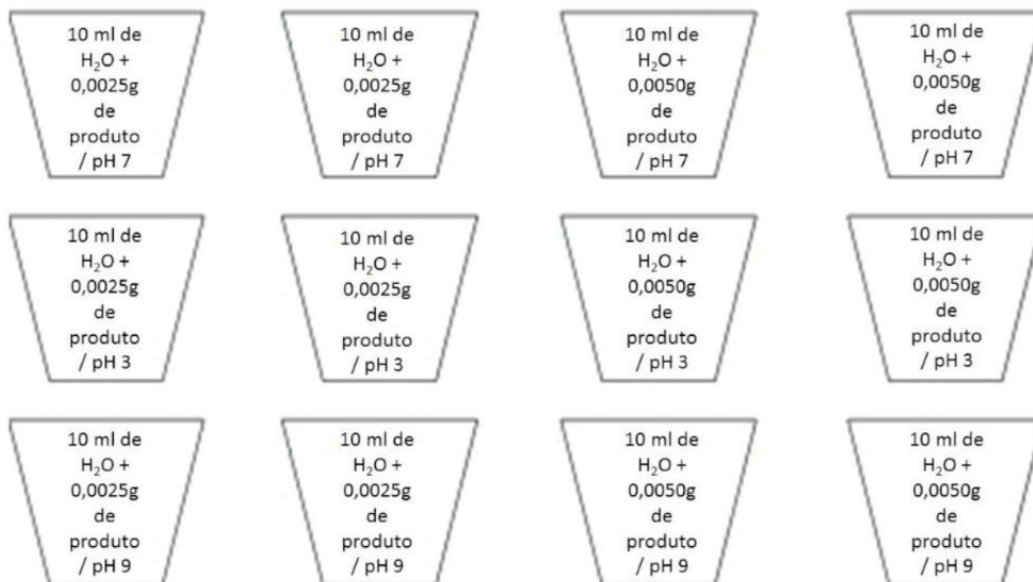


Figura 1- Esquema das soluções de tingimento para os tecidos de algodão cru e viscose.

3 | RESULTADOS

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

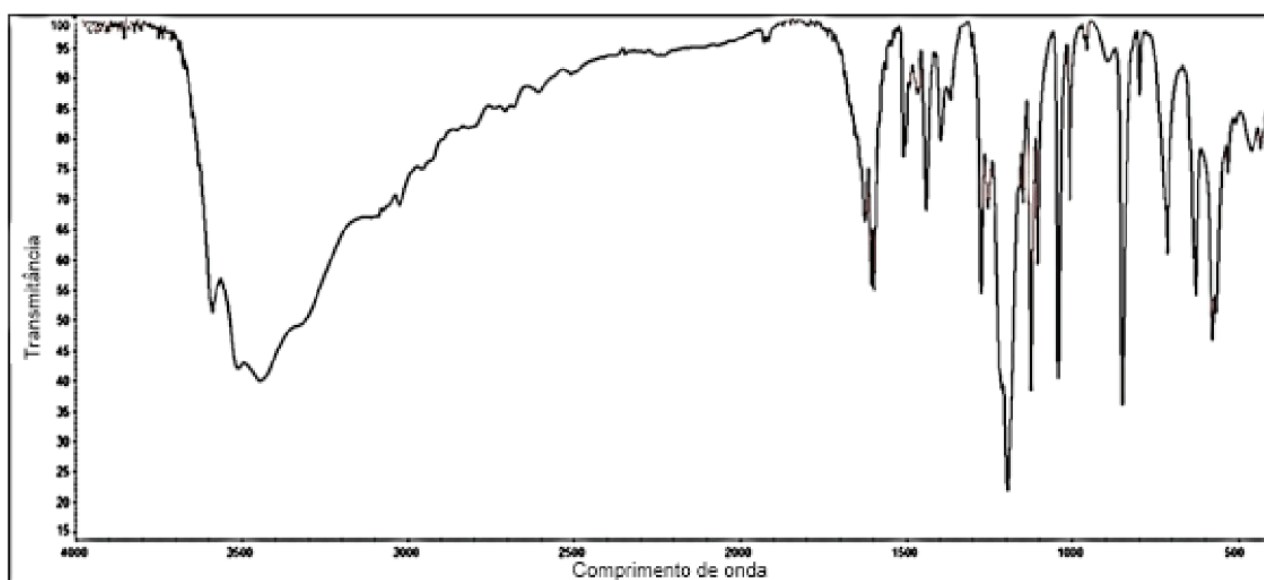


Figura 2 - Espectro de infravermelho do análogo

Observou-se que o tingimento em temperatura ambiente no algodão (Figura 2) com variações de pH em 3, 7 e 9 não foram tão efetivos para o tingimento, demonstrando coloração amarela fraca, quase não apresentando diferença nas concentrações utilizadas.

No entanto, quando foi utilizado água quente em pH 3 e na maior concentração, é observado que a coloração foi efetiva, apresentando um tom de amarelo mais intenso. Os demais tingimentos em água quente não foram tão desenvolvidos, porém, apresentam uma tonalidade mais intensa que os tecidos tingidos em água em temperatura ambiente.



Figura 3- Amostras dos tecidos de algodão cru tingidos com o análogo do fenol

Os tingimentos feitos em viscose foram semelhantes a coloração do algodão, onde em temperatura ambiente com variações de pH em 3, 7 e 9 não foram tão efetivos, apresentando coloração amarelada, porém com uma maior intensidade que no algodão. Contudo, quando, as amostras foram submetidas a tingimento com água quente, demonstrou melhor resultado em pH 9 e maior concentração, sendo possível observar uma coloração uniforme e de cor amarelada.

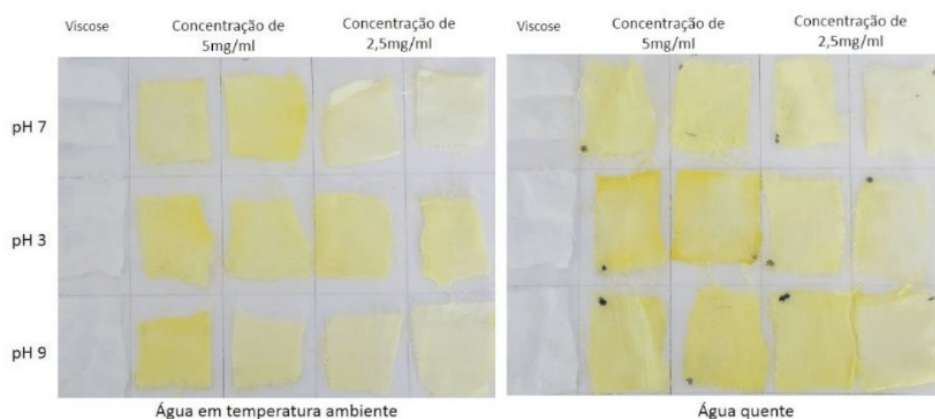


Figura 4- Amostras dos tecidos de viscose tingidos com o análogo do fenol.

4 | CONCLUSÃO

Nesse trabalho pode-se observar que os procedimentos feitos em laboratório nas amostras de viscose e algodão cru, foram efetivos para o descobrir qual as melhores condições de tingimento. Assim, as fibras utilizadas obtiveram melhores resultados de

tonalidade em condições básicas e ácidas, com água em temperatura a cerca de 80°C e na concentração de 5 mg/ml. É necessário dar prosseguimento ao trabalho, buscando uma maior compreensão do efeito dos corantes em fibras, colaborando para o futuro da indústria têxtil.

REFERÊNCIAS

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

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

DINIZ, JULIANA FURIAN; FRANCISCATTI, PATRICIA; SILVA, TAIS LARISSA. **Tingimento de tecidos de algodão com corantes naturais açafraão (curcúmia) e urucum**. Iniciação Científica Cesumar, Brasil, v. 13, n. 1, p.53-62, 2011. Semestral.

GUARATINI, CLÁUDIA C. I.; ZANONI, MARIA VALNICE B. **Corantes têxteis**. Química Nova, Araraquara, v. 1, n. 23, p.71-78, 2000.

GIACOMINI, FERNANDO; ANDREIA BORTOLUZZI DA SILVA; MÁRCIA GOMES DA SILVA; MARIA ANGÉLICA SIMÕES DORNELLAS DE BARROS . **Análise da alteração de tonalidade em tecidos tintos com corantes naturais submetidos ao teste de solidez da cor à lavagem**. In: CONGRESSO CIENTÍFICO TÊXTIL E DE MODA, 3., 2015, Fortaleza. Anais. Fortaleza: Contexmod, 2015. v. 1, p. 1 - 18.

PEZZOLO, D. B. **Tecidos: História tramas, tipos e usos**. São Paulo, SP: Editora Senac, 2007.

RODRIGUES, JANICE ACCIOLI RAMOS. **Uso dos corantes para o tingimento de artigos têxteis de moda**. 2013. 128 f. Tese (Doutorado) - Curso de Artes e Ciências e Humanidades, Têxtil e Moda, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2013. Cap. 6.

ZHANG, FEIFANG; YEDILER, AYFER; LIANG, XINMIAO. **Decomposition pathways and reaction intermediate formation of the purified, hydrolyzed azo reactive dye C.I. Reactive Red 120 during ozonation**. Science Direct, Zhongshan Road, v. 1, n. 67, p.712-717, 2006. Semestral.

PROPOSTA DE RETOMADA E EXPANSÃO PARA UMA MINA DE CALCÁRIO UTILIZANDO EQUIPAMENTO LASER SCANNER TERRESTRE

Data de aceite: 01/07/2020

Data de submissão: 27/03/2020

Tatiane Fortes Pereira

Universidade Federal do Pampa, Curso Superior de Tecnologia em Mineração
Caçapava do Sul - RS
<http://lattes.cnpq.br/6407747331857187>

Luciana Arnt Abichequer

Universidade Federal do Pampa, Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Mineral
Caçapava do Sul - RS
<http://lattes.cnpq.br/5420619770517325>

Luis Eduardo de Souza

Universidade Federal do Pampa, Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Mineral
Caçapava do Sul - RS
<http://lattes.cnpq.br/7470620934641526>

RESUMO: Este trabalho tem como objetivo propor um plano para a retomada das atividades e expansão da cava de uma mina de calcário, estando diretamente relacionado com a análise quantitativa e qualitativa do corpo de minério, com as quantidades de estéril e com os parâmetros operacionais da cava em avanço. Para atender ao objetivo proposto foram utilizados dados da campanha de sondagem realizada na área para

onde se pretende estender a cava, juntamente com dados coletados de topografia, geologia e geoquímica, que serviram de base para a delimitação do desenho do corpo geológico. O desenho tridimensional do corpo foi discretizado em blocos, para os quais foram calculados os volumes e porcentagens de interesse, neste caso, o Poder de Neutralização (PN) do calcário, pelo método do Inverso do Quadrado da Distância (IQD). Por fim, os parâmetros operacionais da cava, já em funcionamento, foram utilizados como base para o desenvolvimento do plano de recorrência da cava. Foram projetadas duas cavas, uma restringida pela pilha de estéril localizada próxima à área de avanço ao leste da cava, e outra sem esta restrição, de maneira a fornecer subsídios para a tomada de decisão pela empresa, considerando os critérios econômicos relacionados com cada alternativa.

PALAVRAS-CHAVE: Planejamento mineiro, lavra, recorrência, modelo geológico, *laser scanner* terrestre.

RESUMPTION AND EXPANSION PROPOSAL FOR A LIMESTONE MINE USING TERRESTRIAL LASER SCANNER

ABSTRACT: The main aim of this work is to propose a plan for the resumption of activities

and expansion of the pit of a limestone mine, being directly related to the quantitative and qualitative analysis of the ore body, the amounts of sterile and the operational parameters of the pit progress. In order to meet the proposed objective, data from the survey campaign carried out in the area where the pit was intended to be used, within data collected from topography, geology and geochemistry, were used as the basis for the delineation of the geological body design. The three-dimensional design of the body was discretized in blocks, for which the volumes and percentages of interest were calculated, in this case, the Neutralization Power (PN) of the limestone by the Inverse Distance Square (IQD) method. Finally, the operational parameters of the pit, already in operation, were used as a basis for the development of the recurrence plan. Two proposals were designed, one restricted by the sterile pile located near the advancement area to the east of the pit, and another without this restriction, in order to provide subsidies for decision making by the company, considering the economic criteria related to each alternative.

KEYWORDS: Mine planning, mining, geological model, terrestrial laser scanner.

1 | INTRODUÇÃO

A cava da mina, área de interesse do estudo, iniciou suas atividades em meados da década de 70, com atividades de extração, beneficiamento e comercialização de calcário. Mas em 2008, a operação começou a enfrentar problemas devido à localização de uma falha ao lado oeste, com deslizamento de grande quantidade de estéril para o interior da cava, o que fez com que a empresa decidisse pela suspensão das atividades nesta área.

Já em 2015, frente a um novo cenário econômico e indisponibilidade de material, a empresa voltou a pesquisar o minério contido na cava, quando foi constatada a presença de material de boa qualidade e com altos teores.

Atualmente, a situação é de finalização do aprofundamento do piso e, após a sua conclusão, a empresa pretende dar continuidade às atividades com avanços em direção nordeste, onde se verifica a possibilidade de uma descoberta menor do que nas outras áreas e, aparentemente, nenhum indicativo de eventual ocorrência de problemas geotécnicos.

O presente estudo propõe a comparação de duas alternativas para a expansão dessa cava já existente. Para isto foi feita a modelagem geológica a partir dos furos de sondagem disponíveis, além de imageamento das bancadas com auxílio de equipamento *laser scanner* terrestre, bem como a estimativa da distribuição espacial dos valores de poder de neutralização (PN) ao longo do corpo de calcário, para as duas propostas de recorrência para a cava em avanço. Como resultado almejou-se a obtenção de dados quantitativos e qualitativos de extrema importância para as práticas técnico-econômicas das atividades da empresa.

1.1 Proposta e objetivos

O objetivo desse trabalho é propor um plano para o avanço da cava de uma mina de calcário, onde foi constatado, por pesquisas com furos de sondagem e análises químicas, minério de alta qualidade para a fabricação de cal.

Para atender ao objetivo proposto, inicialmente foi realizada a coleta de diversos dados e informações operacionais da mina, como: coleta de dados topográficos, planialtimétricos, informações sobre ângulos de talude, gradientes de rampas e dimensões das bancadas em operação, assim como informações sobre a densidade do material e sobre dados dos furos de sondagem da área em avanço. De posse destes dados, foi possível a proposição de dois planos de expansão para a cava e o cálculo das quantidades de minério e estéril existentes em cada um deles.

O modelo geológico é a base fundamental para a avaliação dos recursos minerais, servindo como ponto de partida para a definição da tonelagem e anisotropia do corpo mineralizado. É uma ferramenta que auxilia inicialmente na estimativa de recursos e reservas e, em seguida, no planejamento de lavra até a exaustão da jazida (Hartman & Mutmanský, 2002; Hustrulid *et al.*, 2013).

Existem vários métodos de modelagem geológica como, por exemplo, a modelagem geoestatística pela krigagem dos indicadores (Isaaks & Srivastava, 1989) e a modelagem implícita (Yamamoto, 2001), mas neste trabalho foi utilizada a modelagem manual utilizando seções paralelas.

Feito o modelo geológico do corpo mineralizado, é realizada a discretização deste corpo em blocos regulares que, após a realização das estimativas dos valores dos atributos em questão, dará origem ao chamado modelo de blocos. Este modelo possibilita o cálculo dos volumes e massas de minério, assim como o conhecimento da distribuição espacial da variável de interesse, neste estudo o poder de neutralização (PN), variável qualitativa associada com este tipo de bem mineral. O método utilizado, dentre os vários métodos existentes para se obter uma estimativa para uma variável de interesse, foi o método do Inverso do Quadrado da Distância (Shepard, 1968).

Já o planejamento de lavra deve ser uma atividade estratégica da empresa e deve corresponder a um processo para determinar o melhor projeto e sequenciamento para a retirada de material e para a otimização do lucro obtido com a venda deste material. Seguindo uma estratégia previamente estabelecida, serve também para antecipar a ocorrência de um problema futuro, dando assim possibilidade de tentar evitá-lo ou ao menos minimizá-lo.

2 | METODOLOGIA

Conforme o fluxograma da Figura 1, diversas etapas foram realizadas para atingir o

objetivo do trabalho. Iniciando com a campanha de sondagem da área onde será realizado o avanço da cava, a descrição litológica dos furos e a análise química destes furos para obtenção dos valores de PN, dados estes obtidos junto à empresa.

A coleta de informações topográficas, geoquímicas e dados litológicos serviram de base para a construção do banco de dados para a modelagem do corpo de minério, sendo que os levantamentos planialtimétricos foram realizados por uma empresa terceirizada. Com estas informações foi alimentado o banco de dados dentro do *software* Micromine®, assim criando um espaço virtual em três dimensões, com os furos localizados em suas respectivas coordenadas dentro da topografia da área.

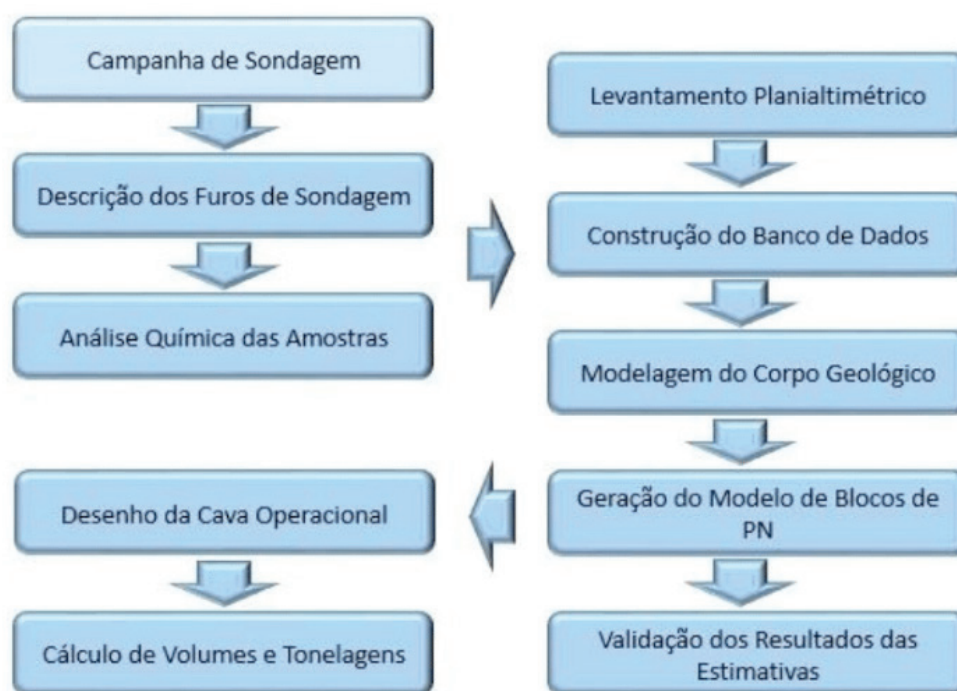


Figura 1. Fluxograma da sequência de atividades desenvolvidas ao longo deste projeto.

Além da representação dos furos, a utilização do *laser scanner* permitiu que, para cada litologia aflorante na face da bancada, fosse interpretada uma envoltória correspondente, o que auxiliou na modelagem geológica de corpos de minérios e estéril, principalmente em função do pequeno número de furos disponíveis. Os teores dos furos foram analisados em amostras de aproximadamente 2 m e diferenciados entre minério para calcário e minério para cal.

2.1 Sondagem rotativa

Na área da cava objeto deste estudo, haviam sido feitas seis sondagens, que possuíam profundidades médias entre 70 e 80 metros, sendo que um furo com profundidade de 43 metros, alcançou unicamente material estéril e o sexto furo não chegou a ser finalizado até a conclusão deste trabalho, sendo utilizado parcialmente, com profundidade de 67 metros. O total de amostras utilizadas para o projeto foram 114, sendo que quatro amostras foram

excluídas por possuírem valores anômalos, bem menores que as demais.

A partir dos testemunhos de sondagem e das medidas dos ângulos de mergulho, foi possível ter uma primeira interpretação do comportamento do corpo, inferindo-se que este mergulharia em sentido leste, com aproximadamente 20° a 35°.

2.2 Modelagem geológica

No *software* Micromine®, após a consolidação do banco de dados e com a visualização dos furos na plataforma tridimensional, foram geradas as seções verticais. Neste trabalho, foi possível modelar a envoltória dos corpos em 5 seções (Figura 2a), definidas de acordo com a distribuição dos furos, com vistas a otimizar a modelagem geológica (Figura 2b).

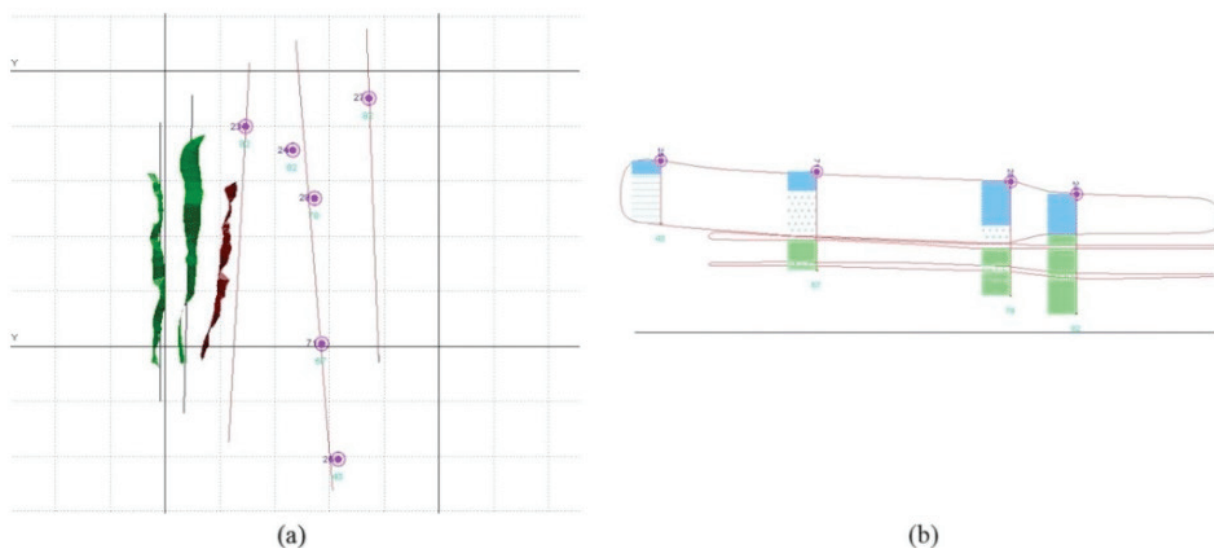


Figura 2. (a) As 05 seções verticais distribuídas entre as polilinhas e os furos de sondagem e (b) seção 04, gerada a partir da interpretação dos furos 24, 28, 25 e 71, e as envoltórias dos corpos de estéril desenhadas em vermelho.

Conforme mencionado anteriormente, a partir dos levantamentos realizado com o *laser scanner*, foram obtidas imagens georreferenciadas das bancadas posicionadas em frente à área de avanço. Como mostra a porção esquerda da Figura 2a, através das coordenadas obtidas pelo equipamento, foram geradas polilinhas referentes à primeira e segunda bancadas de calcário, representadas pelas polilinhas em verde, e a terceira bancada, representada pela polilinha em vermelho, referente ao material estéril. Estas foram encaixadas na topografia com o *software* e incluídas nas seções junto com os furos, integrando um conjunto de informações tridimensionais para a modelagem manual do corpo.

As polilinhas possibilitaram estender o desenho do corpo geológico até a frente de lavra, e a comparação das polilinhas com as informações obtidas através de furos de sondagem e topografia auxiliaram na interpretação do comportamento das camadas dos corpos de minério e estéril e sua modelagem.

2.3 Modelo de blocos

Após a modelagem geológica, os corpos de minério foram discretizados em blocos, a partir dos quais foi possível quantificar os valores de PN do minério e sua respectiva tonelagem, fundamentais para o seguimento do planejamento mineiro.

A decisão sobre o tamanho e a localização dos blocos, que podem ser de vários tamanhos e formas, se baseia geralmente no fato da espessura (z) ser usualmente a altura do banco operacional de lavra ou um submúltiplo dele. Usualmente as dimensões do bloco em planta não devem ser muito menores do que 1/4 do espaçamento médio da malha utilizada na exploração mineral. Os blocos foram discretizados com as seguintes dimensões: 10 x 10 x 5 metros, respectivamente leste-oeste (x), norte-sul (y) e altura (z). Estas dimensões são baseadas no fato dos furos de sondagem possuírem espaçamento irregular que varia de 48 a 131 metros.

O método utilizado para a interpolação dos pontos da área sem informações de teores foi o IQD (Inverso do Quadrado da Distância), que leva em consideração a distância entre as amostras e os pontos a serem estimados. Conforme varia a distância, as amostras recebem pesos entre 0 e 1, sendo que quanto menor a distância, maior o peso que a amostra receberá.

Após as estimativas concluídas, foram feitas três validações: visual e de médias global e local dos valores estimados para o poder de neutralização (PN).

2.4 Cava operacional

O tamanho e a forma da cava operacional dependem dos fatores econômicos, do limite legal de concessão de lavra e das restrições de projeto e produção, geralmente se utilizando do modelo da cava ótima como base para o desenvolvimento da cava operacional.

Deve-se ter em conta a grande utilidade em se obter os limites máximos que pode alcançar uma cava, refletindo-se na obtenção do potencial da jazida no que se refere ao cálculo de recursos e limites lavráveis. Isto permite definir a possível vida útil da mina, como também definir a localização de pilhas de estéril, usinas de beneficiamento ou de outras áreas que requeiram uma posição definitiva.

As principais restrições enfrentadas para o planejamento do avanço da cava em estudo são o posicionamento de uma pilha de estéril próxima à área, a localização de uma estrada municipal ao norte e a existência de uma falha ao lado oeste da cava, sendo que a projeção não pode se estender muito neste sentido, pois não há estudos sobre o comportamento da mesma em profundidade.

3 | RESULTADOS

As propostas apresentadas neste trabalho foram baseadas nas informações disponíveis previamente, bem como aquelas obtidas no decorrer do processo de desenvolvimento do projeto, de maneira a obter as estimativas das distribuições de teores, tonelagens, volumes, recuperação, relação estéril-minério (REM) e a projeção de duas cavas operacionais. No entanto, como não foram levados em consideração dados econômicos, não foi possível determinar a viabilidade econômica do projeto, ficando os resultados obtidos à disposição da empresa para auxiliar na decisão sobre qual das duas propostas adotar.

Salienta-se novamente a importância de que, conforme novas informações sejam disponibilizadas, haverá sempre a necessidade de que este planejamento de lavra seja atualizado e objeto de constante adaptação.

3.1 Modelagem geológica

O modelo geológico criado é composto por três corpos de minério e três corpos de estéril (Figura 3). A partir das envoltórias do modelo, separa-se estéril de minério e possibilita-se obter resultados de valores como volume, relação estéril-minério e tonelagens.

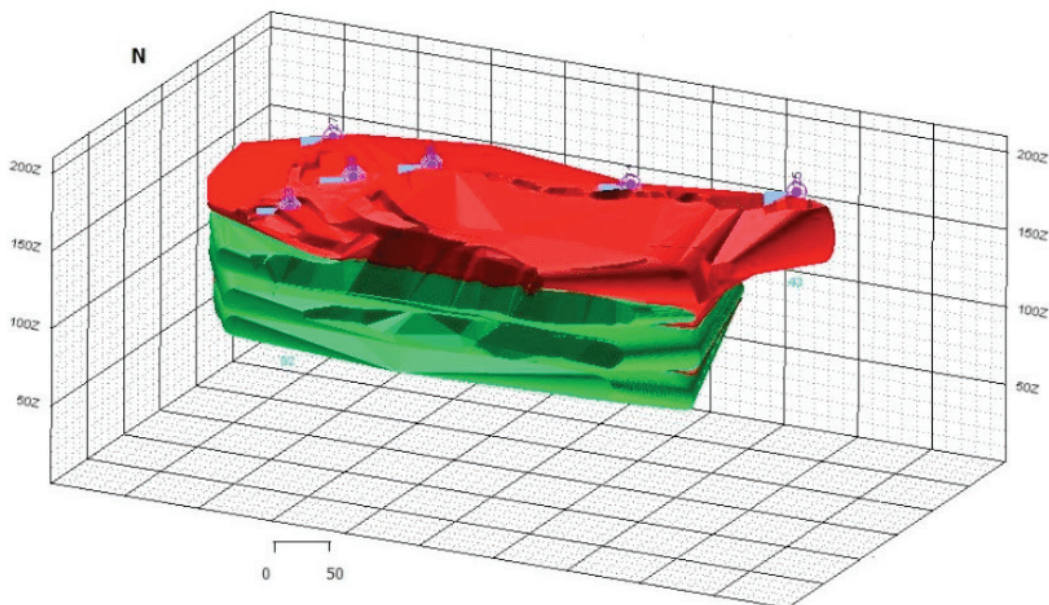


Figura 3. Modelo tipológico com as envoltórias dos corpos de estéril (vermelho) e minério (verde).

3.2 Modelo de blocos

Neste trabalho, o modelo de blocos foi criado com o principal objetivo de tornar possível a obtenção de estimativas dos valores de poder de neutralização (PN) nos locais

não amostrados, mas este modelo também é essencial no processo de otimização da cava onde, para cada bloco, a empresa poderá atribuir valores econômicos como custos de extração, preço de venda do material ou custos de beneficiamento que, dependendo da tonelagem e qualidade do material, auxiliariam na definição dos limites econômicos da cava.

O modelo de blocos estimado estende-se por toda área onde encontram-se os furos de sondagem. Foram gerados três modelos de blocos estimados referentes a cada um dos corpos geológicos de minério modelados. Os valores das médias globais dos modelos estimados e dos dados reais podem ser analisados na Tabela 1. Comparando-se os resultados obtidos para as médias das estimativas dos blocos de minério, verifica-se que estas possuem valores bem próximos da média das compostas dos furos de sondagem.

	Modelo de blocos I	Modelo de blocos II	Modelo de blocos III	Compostas dos furos
PN médio (%)	103	101	98	99

Tabela 1. Poder de neutralização médio dos blocos estimados e das compostas dos furos de sondagem.

Conforme mencionado anteriormente, os valores estimados obtidos pelo IQD foram validados visualmente e a Figura 4 exibe a distribuição dos valores de PN diferenciada por cores, onde é possível observar que as áreas coloridas em laranja nos blocos são correspondentes às áreas dos furos também em laranja, que possuem valores de PN com intervalo correspondente ao minério utilizado para calcário. Já as áreas em verde nos blocos correspondem às áreas em verde nos furos e representam o intervalo de PN correspondente ao minério utilizado para cal.

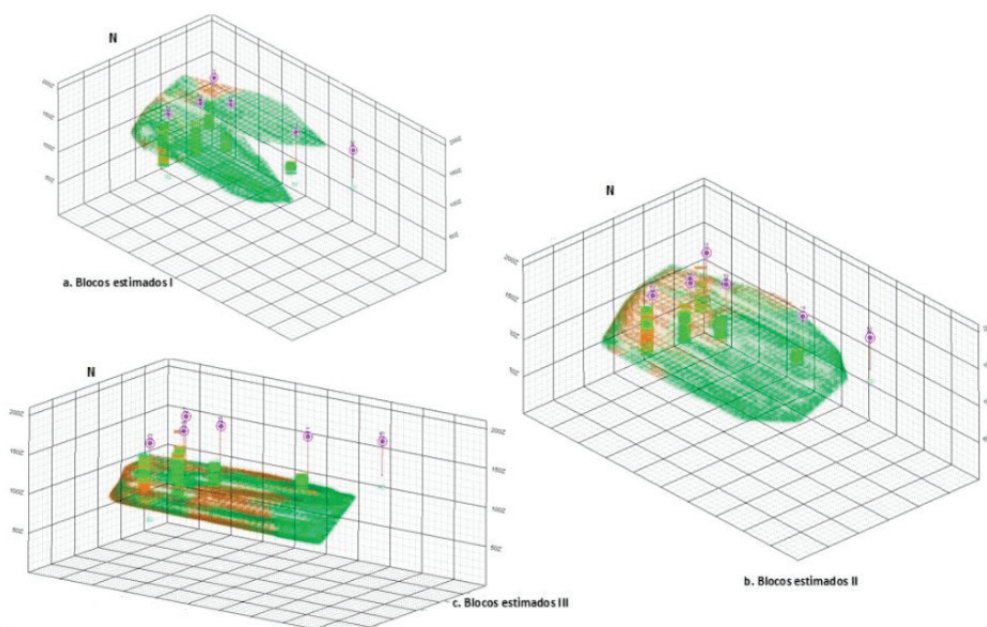


Figura 4. Validação visual dos modelos de blocos estimados I (a), II (b) e III (c), comparando-se o intervalo de cores dos valores dos furos com o intervalo de cores dos blocos estimados.

Visualmente as distribuições de cores dos blocos e dos furos se assemelham, com mesmo intervalo de cores, correspondendo aos intervalos de PN, o que demonstra a similitude existente entre a estimativa e os valores reais.

A outra validação realizada foi a comparação das tendências das médias ao longo dos eixos X (leste-oeste), Y (norte-sul) e Z (profundidade) com as médias dos furos nos mesmos intervalos de coordenadas. Em X e Y utilizou-se intervalos de 40 m e em Z intervalos de 5m. A Figura 5 representa os dados obtidos no eixo Y, onde foram obtidos resultados satisfatórios com erros menores que os 10% toleráveis, assim como as realizadas para os eixos X e Z. Considerando os resultados das validações realizadas, o método de estimativa aplicado foi considerado satisfatório, ou seja, o modelo estimado apresenta coerência com a realidade.

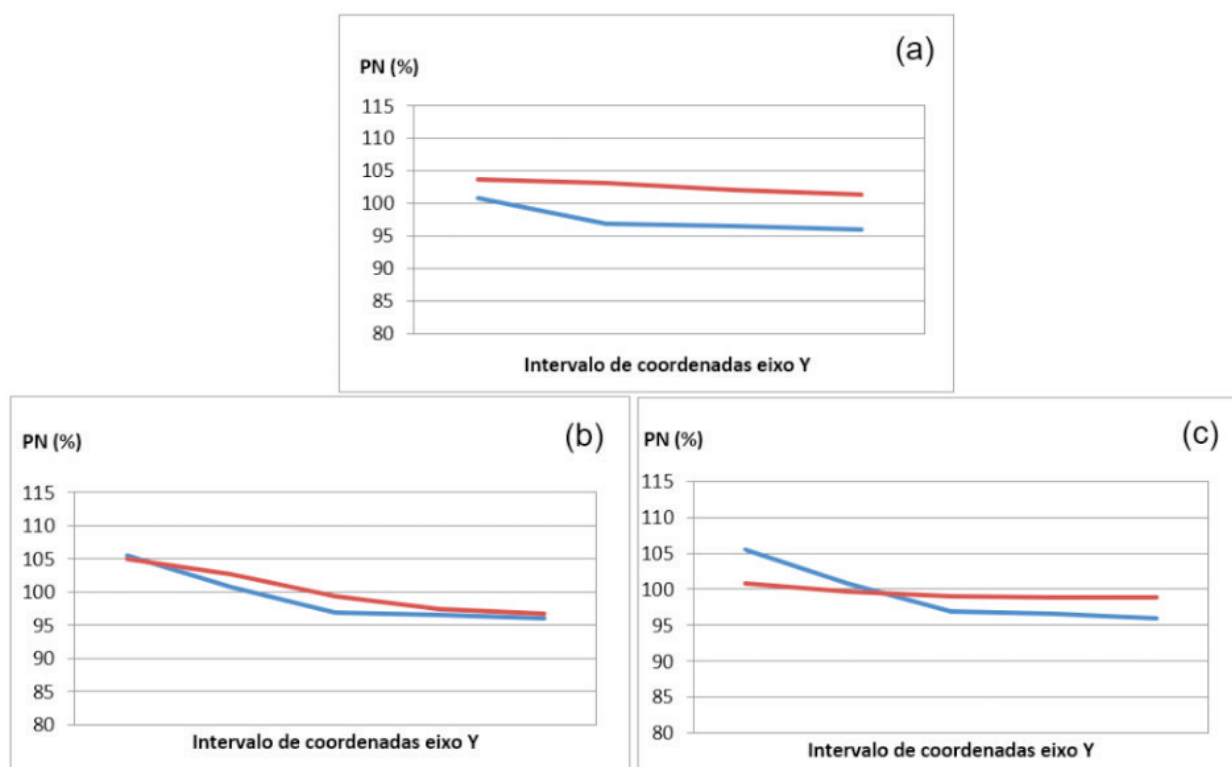


Figura 5. Comparação das médias de PN dos blocos nos modelos I (a), II (b) e III (c), ao longo da direção Y (norte-sul), em relação às médias dos furos.

3.3 Cava operacional

Foram criadas duas alternativas de cavas para o projeto: (i) sem restrição relacionada à presença de pilha de estéril, mas considerando a estrada municipal, presença de falha e os limites dos blocos (Figura 6) e (ii) com a restrição imposta pela pilha de estéril, além dos demais elementos mencionados anteriormente (Figura 7).

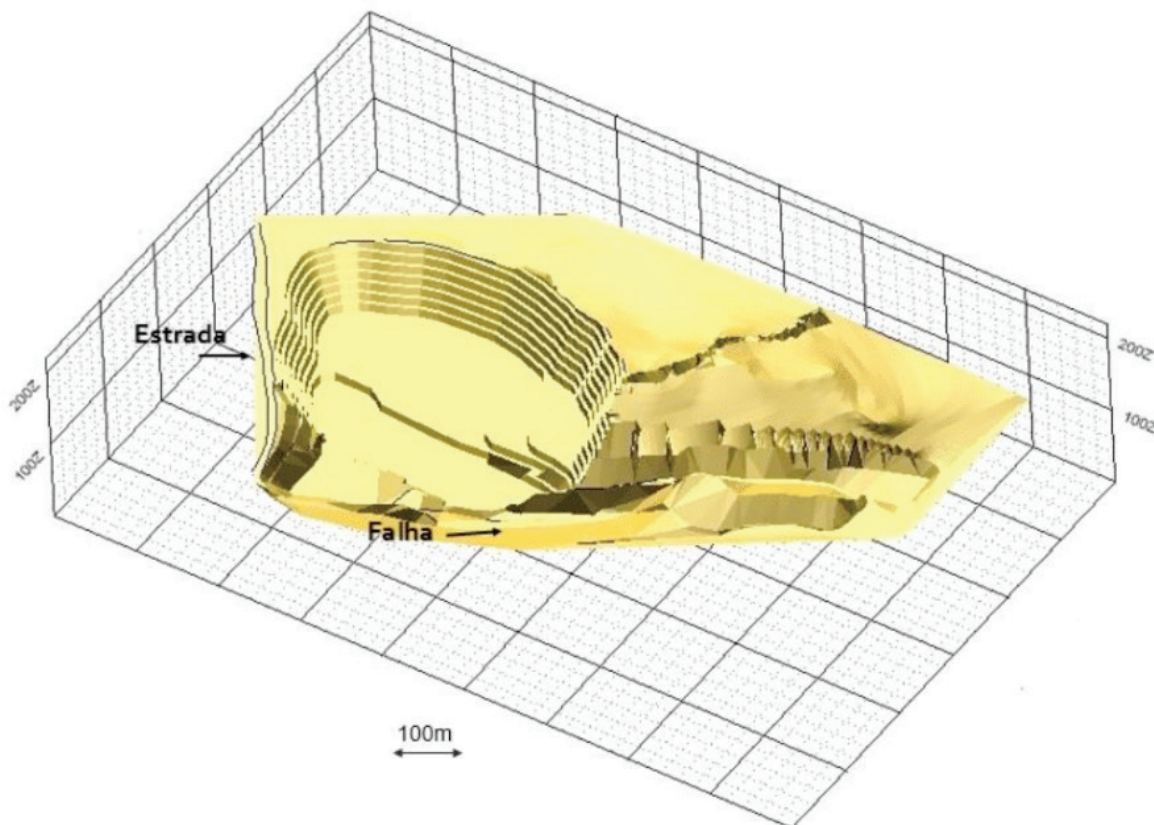


Figura 6. Cava operacional sem considerar a presença de pilha de estéril.

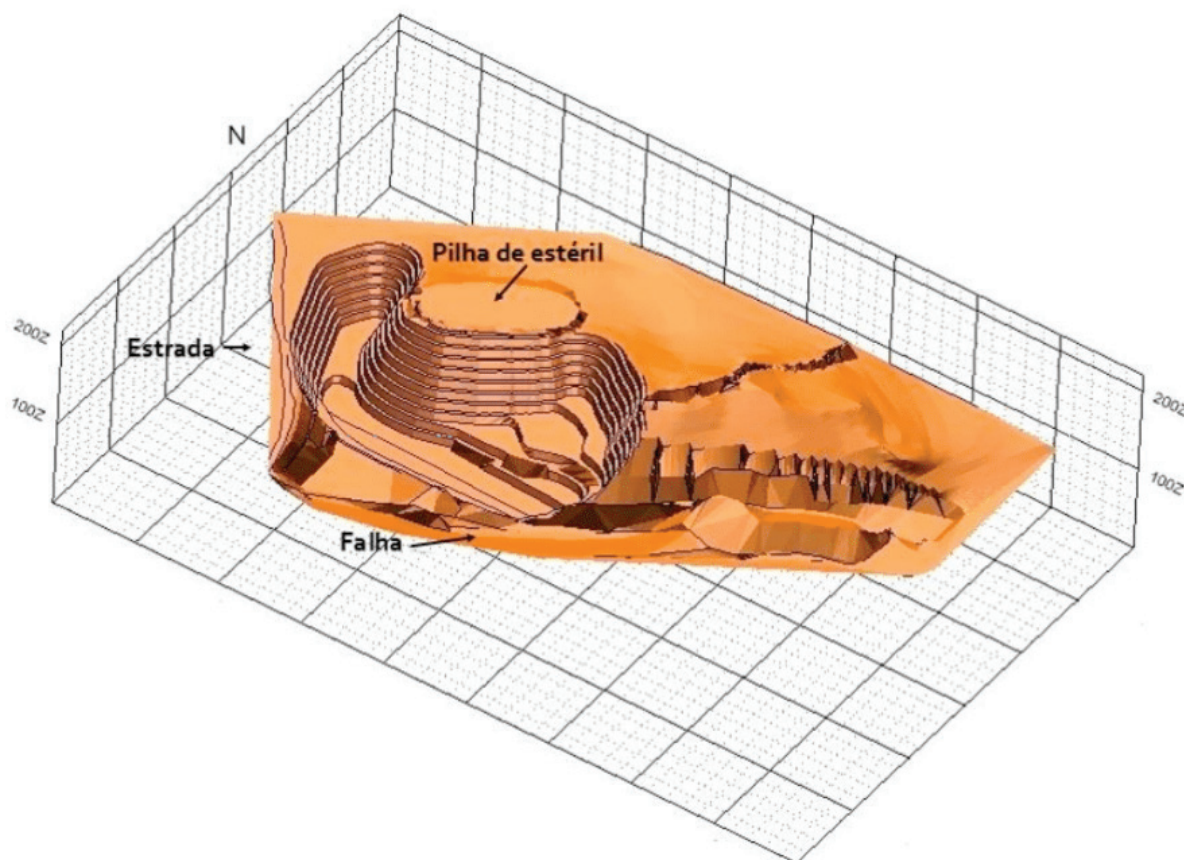


Figura 7. Cava operacional planejada considerando a restrição imposta pela presença de pilha de estéril.

Na Figura 8 podem ser comparados os valores obtidos dos cálculos de volume (m^3),

tonelagens dentro da Cava I (sem restrição da pilha de estéril) e Cava II (com restrição da pilha de estéril).

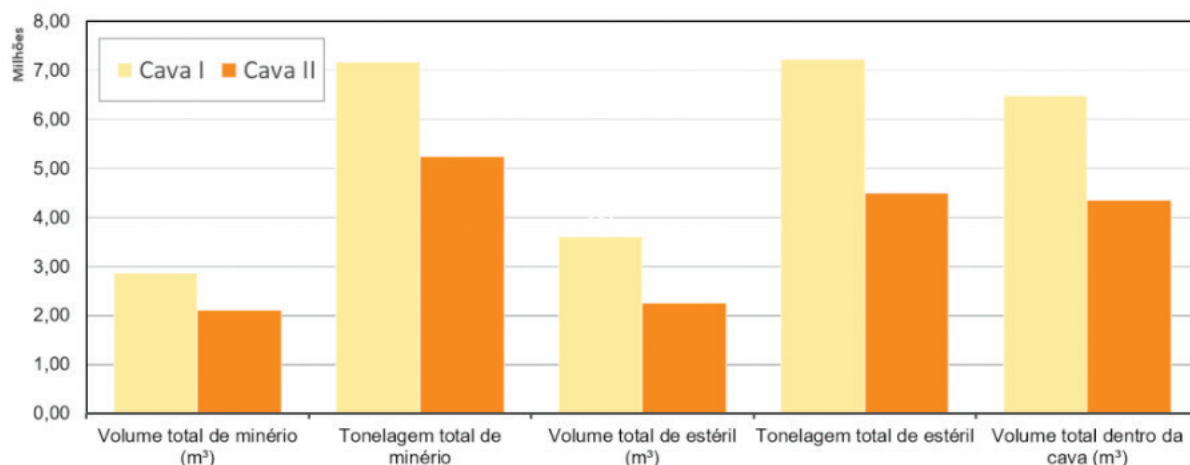


Figura 8. Comparação dos resultados de volumes e massas de minério e estéril dentro das cavas projetadas.

Nota-se um acréscimo de 36,5% de minério na Cava I em comparação à Cava II, sendo que o aumento da remoção de estéril chega a 60,6%. O que explica o fato da REM (Figura 9a) não apresentar grande diferença de uma cava para outra (Cava I com 0,43m³/t de REM e Cava II 0,50m³/t) apesar da Cava I aumentar bastante a quantidade de estéril, a quantidade de minério também teve um aumento significativo. Já a recuperação (Figura 9b) mostra-se maior na Cava I com 95,9% enquanto na Cava II obteve-se 70,2% de recuperação, pelo fato de haver menos restrição para a sua extensão, o que possibilitou que maior quantidade de blocos de minério fossem incluídos dentro da Cava I.

Outro fato para contrabalancear com a REM seria a recuperação maior da Cava I e a quantidade de material com PN para cal, que chega aos 28,9% a mais na Cava I. O que dependendo do preço desse material, poderá influenciar na equação custo/benefício e definição de qual projeção teria maior lucratividade.

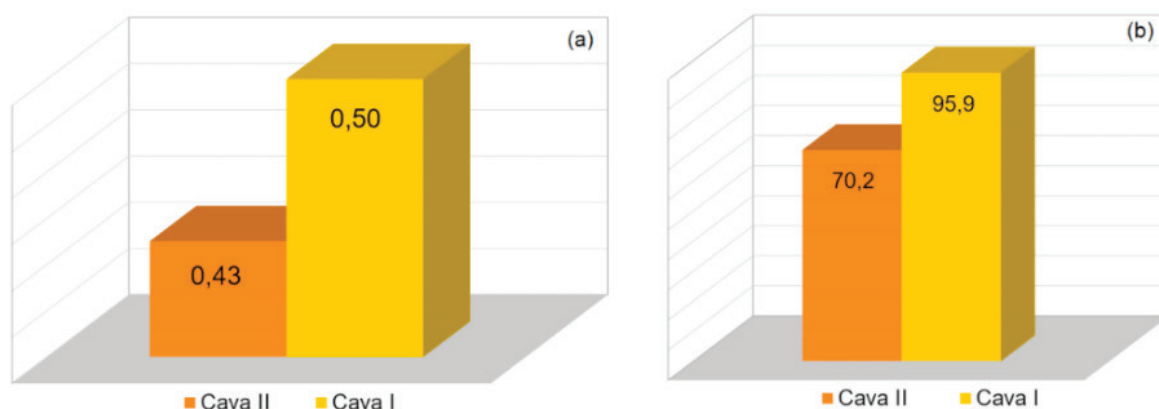


Figura 9. Em (a) a REM (em m³/t) e em (b) a Recuperação (%) das cavas projetadas.

4 | CONCLUSÕES

Devido à complexidade de cada aplicação, a modelagem sempre envolve um grau de compromisso entre a realidade e a maneabilidade que o software utilizado permite. A questão é saber até que ponto, em termos de realidade, o modelo pode ser aceitável com o intuito de se chegar a uma representação fidedigna e exequível tecnicamente.

Em função da não disponibilidade de dados econômicos, a cava ótima, geralmente utilizada como base para se projetar a cava operacional, não pôde ser calculada. Assim, na falta desses valores, as cavas criadas mostram os volumes e tonelagens de minério que seriam movimentados, não levando em consideração todos os custos e benefícios inerentes aos fatores envolvidos na retirada desse material, sendo assim, caberá a empresa a decisão sobre a melhor opção dentre as duas propostas, a partir de dados econômicos.

Com a flutuação dos preços de venda, aumento ou redução do custo de lavra e a introdução de técnicas de mineração mais sofisticadas, o planejamento da mina e a relação estéril-minério poderão mudar, assim como a vida útil da mina. Desta forma, conforme mencionado anteriormente, na medida em que novas informações forem sendo atualizadas, principalmente em relação a dados obtidos através de furos de sondagem, este trabalho poderá ir sendo atualizado, agregando maior confiabilidade nas estimativas e no planejamento de lavra.

REFERÊNCIAS

Hartman, H.L. & Mutmansky, J. *Introductory Mining Engineering*. Hoboken: John Wiley and Sons, 2002, 570 p.

Hustrulid, W., Kuchta, M. & Martin, R. *Open Pit Mina Planning and Design*. Boca Raton: CRC Press; Taylor & Francis Group, 2013, vol. 1, 3ª ed., 1288 p.

Isaaks, E.H. & Srivastava, R.M. *An Introduction to Applied Geostatistics*. New York: Oxford University Press, 1989.

Shepard, D. A Two-dimensional interpolation for irregularly spaced data function. *Proceedings: The 1968 23rd ACM National Conference*, 1968. EUA.

Yamamoto, J.K. *Avaliação e Classificação de Reservas Minerais*. São Paulo, EDUSP, 2001, 114 p.

DETERMINAÇÃO DOS LIMITES DE INFLAMABILIDADE DE HIDROCARBONETOS POR MEIO DO CÁLCULO DO EQUILÍBRIO QUÍMICO

Data de aceite: 01/07/2020

Jéssica Ribeiro Galdini

Universidade Federal de São Paulo, Instituto de Ciências Ambientais, Químicas e Farmacêuticas,
Departamento de Engenharia Química
Diadema – SP

Luciana Yumi Akisawa Silva

Universidade Federal de São Paulo, Instituto de Ciências Ambientais, Químicas e Farmacêuticas,
Departamento de Engenharia Química
Diadema – SP
<http://lattes.cnpq.br/6845759105423166>

RESUMO: Grande parte das indústrias químicas manipulam materiais inflamáveis e enfrentam perigo relacionado à combustão destes materiais. As características de inflamabilidade das substâncias químicas são importantes para os procedimentos de segurança na estocagem, processamento e manipulação, dentre estas características destacam-se os limites de inflamabilidade. Os limites de inflamabilidade são definidos como o intervalo da razão de equivalência ar-combustível, em que uma substância inflamável pode produzir fogo ou explosão quando uma fonte de ignição está presente. Este trabalho teve como objetivo estimar os limites de inflamabilidade dos

hidrocarbonetos, metano, etano e propano, por meio do cálculo de equilíbrio químico e determinação da temperatura adiabática da chama. Esta metodologia assume que a temperatura adiabática é constante para diferentes combustíveis, e que os limites de inflamabilidade correspondem a temperatura adiabática da chama limite. A composição de equilíbrio da reação de combustão foi determinada por meio da minimização da Energia Livre de Gibbs. O metano, etano e propano apresentaram limites de inflamabilidade semelhantes. O limite de inflamabilidade inferior (LII) foi igual a uma razão de equivalência ar-combustível (Φ) de 0,5 e o limite de inflamabilidade superior (LIS) foi de Φ igual a 2,1 para uma temperatura adiabática da chama igual a 1500 K.

PALAVRAS-CHAVE: Limites de inflamabilidade, combustão, equilíbrio químico, temperatura adiabática da chama.

DETERMINATION OF THE FLAMMABILITY LIMITS OF HYDROCARBONS BASED ON CHEMICAL EQUILIBRIUM CALCULATION

ABSTRACT: Most of the chemical industries handle flammable materials and deal with the danger related with the combustion of these

materials. The flammability characteristics of chemicals like flammability limits are important for safety procedures in storage, processing and handling. Flammability limits are defined as the range of the air-fuel equivalence ratio, in which a flammable chemical can produce a fire or explosion when an ignition source is present. This work estimated the flammability limits of hydrocarbons, methane, ethane and propane, by calculating chemical equilibrium and determining the adiabatic flame temperature. This methodology assumes that adiabatic flame temperature is constant for different fuels and the flammability limits corresponds to the threshold adiabatic flame temperature. The equilibrium composition of the combustion reaction was determined by minimizing Gibbs free energy. Methane, ethane and propane had similar flammability limits. The lower flammability limit (LFL) was equal to an air-fuel equivalence ratio (Φ) of 0.5 and the upper flammability limit (UFL) was Φ equal to 2.1 for a threshold adiabatic flame temperature of the 1500 K.

KEYWORDS: Flammability limits, combustion, chemical equilibrium, adiabatic flame temperature.

1 | INTRODUÇÃO

O conhecimento do potencial de combustão de uma substância química é fundamental para o desenvolvimento de procedimentos de segurança de processos químicos. Os limites de inflamabilidade são características importantes que devem ser conhecidas para a estocagem, manipulação e processamento de substâncias inflamáveis. Os limites de inflamabilidade representam a quantidade mínima (limite de inflamabilidade inferior – LII) e máxima (limite de inflamabilidade superior – LIS) de combustível necessária para que ocorra a propagação de chamas em uma mistura ar-combustível (Dwyer et al., 2003 e Crowl, 2012).

A determinação experimental dos limites de inflamabilidade é realizada por meio do método do tubo e existem diferentes metodologias, como por exemplo, a metodologia U. S. Bureau Mines, a ASHRAE (American Society of Heating, Refrigerating and Air-Conditioning Engineers), ASTM – E681 e EN 1839. Estas metodologias diferem na forma e no tamanho do aparato experimental, na fonte de ignição e no critério de propagação da chama, o que implica em limites de inflamabilidade diferentes para uma mesma substância (Rowley, 2010). Apesar, dos dados experimentais serem necessários, eles são escassos e muitas vezes indisponíveis para diferentes condições de operações industriais, sendo necessário o uso de modelos preditivos para estimar os limites de inflamabilidade. Entre os métodos preditivos existentes para a estimativa dos limites de inflamabilidade destacam-se a equação de Shimy, o método de contribuição de grupos e o método da temperatura da chama adiabática calculada (Calculated Adiabatic Flame Temperature – CAFT) (Zhao, 2008).

De acordo com o trabalho desenvolvido por Shimy (1970), o limite de inflamabilidade

inferior dos hidrocarbonetos depende somente do número de átomos de carbono na cadeia, enquanto o limite de inflamabilidade superior depende do número de carbonos e do número de hidrogênios presente na cadeia.

Albahri (2003) desenvolveu um método baseado na abordagem da contribuição de grupos para prever a temperatura do ponto de fulgor, a temperatura de auto-ignição e dos limites de inflamabilidade de hidrocarbonetos.

A temperatura adiabática da chama é a temperatura que é obtida, quando não há perdas de calor durante a combustão e a entalpia permanece constante (Zhao, 2008). Melhem (1997), Mashuga e Crowl (1999) e Du et al. (2014) utilizaram ao método da temperatura adiabática da chama calculada para determinar os limites de inflamabilidade para substâncias puras e misturas. O método da temperatura adiabática da chama calculada consiste no cálculo do equilíbrio químico, seguido pela determinação da temperatura adiabática da chama. Este método assume que a temperatura adiabática da chama nos limites de inflamabilidade é aproximadamente constante para diferentes combustíveis (Rowley, 2010 e Melhem, 1997). Este trabalho utilizou o método da temperatura da chama adiabática calculada para estimar os limites de inflamabilidade do metano, etano e propano.

2 | METODOLOGIA

A predição dos limites de inflamabilidade foi realizada de acordo com o procedimento descrito por Melhem (1997), que consiste nas seguintes etapas:

- 1) Cálculo do equilíbrio químico por meio da minimização da Energia Livre de Gibbs.
- 2) Determinação da temperatura adiabática da chama.

2.1 Cálculo do equilíbrio químico

Os combustíveis analisados neste trabalho foram o metano, etano e propano e o comburente foi o ar formado por 79 % em mol de N_2 e 21 % em mol de O_2 . Foram considerados como produtos da reação de combustão o CO_2 , CO , H_2 e H_2O e o N_2 presente no ar foi presumido ser inerte. Nos cálculos realizados, a reação de combustão ocorreu na pressão de 1 bar e, por isso considerou-se que os gases envolvidos apresentam o comportamento de gás ideal.

A determinação de composição de equilíbrio foi realizada por meio da minimização da Energia Livre de Gibbs, que é dada pela seguinte equação:

$$G(T, P, n_i) = \sum_i n_i \cdot \Delta G_{f,i} + R \cdot T \cdot \sum_i n_i \cdot \ln y_i \quad (1)$$

Em que, T é a temperatura em K, R é a constante universal dos gases (8,314 J/mol.K), n_i é o número de mols do componente i , y_i é a fração molar do componente i e

$\Delta G_{f,i}$ representa a variação da Energia Livre de Gibbs envolvida na formação de um mol de uma substância a partir dos seus constituintes puros no estado padrão. Por exemplo, para o C_2H_6 a sua reação de formação é dada por:



Assim, tem-se que:

$$\Delta \underline{G}_{f,C_2H_6}(T) = \underline{G}_{C_2H_6}(T) - 2 \cdot \underline{G}_C(T) - 3 \cdot \underline{G}_{H_2}(T) \quad (3)$$

Sendo que, $G_i(T)$ é dado por:

$$\underline{G}_i(T) = \left\{ a_1 \cdot (1 - \ln T) - \frac{a_2 \cdot T}{2} - \frac{a_3 \cdot T^2}{6} - \frac{a_4 \cdot T^3}{12} - \frac{a_5 \cdot T^4}{20} + \frac{a_6}{T} - a_7 \right\} \cdot R \quad (4)$$

Os coeficientes a_1 , a_2 , a_3 , a_4 , a_5 , a_6 e a_7 foram obtidos de Burcat e Ruscic (2005) e estão relacionados na Tabela 1.

A minimização da Energia Livre de Gibbs do sistema reacional é um problema não-linear e sua resolução foi realizada com auxílio da ferramenta “SOLVER” do Excel, por meio do Método do Gradiente Reduzido Generalizado (GRG – Generalized Reduced Gradient).

2.2 Determinação da temperatura adiabática da chama

A temperatura adiabática da chama a pressão constante é definida como:

$$H_{reagentes}(T_i, P) = H_{produtos}(T_{ad}, P) \quad (5)$$

Em que, H é a entalpia, T_i é a temperatura inicial dos reagentes, T_{ad} é a temperatura adiabática da chama.

Os reagentes se encontravam na temperatura de 298,15 K e na pressão de 1 bar, assim, a entalpia das reagentes foi determinada por:

$$H_{reagentes}(1 \text{ bar}, 298,15 \text{ K}) = \sum_i n_i \cdot \Delta H_{f,i}(1 \text{ bar}, 298,15 \text{ K}) \quad (6)$$

$\Delta H_{f,i}$ é a entalpia padrão de formação de i , e representa a variação de entalpia na formação de um mol de substância a partir dos seus constituintes puros no estado padrão. Para a reação de formação do C_2H_6 , que está descrita na Equação (2), tem-se que:

$$\Delta \underline{H}_{f,C_2H_6} = \underline{H}_{C_2H_6}(T) - 2 \cdot \underline{H}_C(T) - 3 \cdot \underline{H}_{H_2}(T) \quad (7)$$

$$\text{e } \Delta \underline{H}_{f,C_2H_6} = \underline{H}_{C_2H_6}(T) - 2 \cdot \underline{H}_C(T) - 3 \cdot \underline{H}_{H_2}(T) \quad (8)$$

Os produtos da reação de combustão estão na temperatura adiabática da chama (T_{ad}) e na pressão de 1 bar, logo a entalpia dos produtos é dada por:

$$H_{\text{produtos}}(1 \text{ bar}, T_{\text{ad}}) = \sum_i n_i \cdot \Delta H_{f,i}(T_{\text{ad}}) \quad (9)$$

$$\text{e } \Delta H_{f,i}(T) = \Delta H_{f,i}(298,15\text{K}) + \int_{298,15}^{T_{\text{ad}}} C_p dT \quad (10)$$

$$\text{sendo que, } \frac{C_p}{R} = a_1 + a_2 \cdot T + a_3 \cdot T^2 + a_4 \cdot T^3 + a_5 \cdot T^4 \quad (11)$$

Os coeficientes a_1 , a_2 , a_3 , a_4 e a_5 estão relacionados na Tabela 1 (Burcat e Ruscic, 2005).

Na temperatura adiabática da chama, tem-se que:

$$H_{\text{reagentes}}(1 \text{ bar}, 298,15 \text{ K}) - H_{\text{produtos}}(1 \text{ bar}, T_{\text{adiabática}}) = 0 \quad (12)$$

Utilizando-se a ferramenta “SOLVER” do Excel determinou-se a temperatura que satisfazia a Equação (12), encontrando-se a temperatura adiabática da chama.

	a_1	a_2	a_3	a_4	a_5	a_6	a_7
C (s)	1,60E+00	1,43E-03	-5,09E-07	8,64E-11	-5,34E-15	-7,46E+02	-9,30E+00
H ₂ (g)	2,93E+00	8,27E-04	-1,46E-07	1,54E-11	-6,89E-16	-8,13E+02	-1,02E+00
O ₂ (g)	3,66E+00	6,56E-04	-4,93E-07	7,86E-11	-4,61E-15	-9,24E+02	5,87E+00
N ₂ (g)	2,95E+00	1,40E-03	-4,93E-07	7,86E-11	-4,61E-15	-9,24E+02	5,87E+00
CH ₄ (g)	1,91E+00	9,60E-03	-3,38E-06	5,39E-10	-3,19E-14	-1,01E+04	8,48E+00
C ₂ H ₆ (g)	4,05E+00	1,54E-02	-5,47E-06	8,78E-10	-5,23E-14	-1,24E+04	-9,69E-01
C ₃ H ₈ (g)	6,67E+00	2,06E-02	-7,37E-06	1,18E-09	-7,07E-14	-1,63E+04	-1,32E+01
CO (g)	3,05E+00	1,35E-03	-4,86E-07	7,89E-11	-4,70E-15	-1,43E+04	6,02E+00
CO ₂ (g)	4,64E+00	2,74E-03	-9,96E-07	1,60E-10	-9,16E-15	-4,90E+04	-1,93E+00
H ₂ O (g)	2,68E+00	2,97E-03	-7,74E-07	9,44E-11	-4,27E-15	-2,99E+04	6,88E+00

Tabela 1: Coeficientes dos polinômios para o cálculo de propriedades termodinâmicas

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

As Figuras 1, 2 e 3 mostram a composição de equilíbrio em função da razão de equivalência (Φ), para o metano, etano e propano respectivamente. A razão de equivalência (Φ) é definida como:

$$\phi = \frac{(A/F)_{\text{estequiométrica}}}{(A/F)} \quad (13)$$

Em que, A/F é a razão ar-combustível.

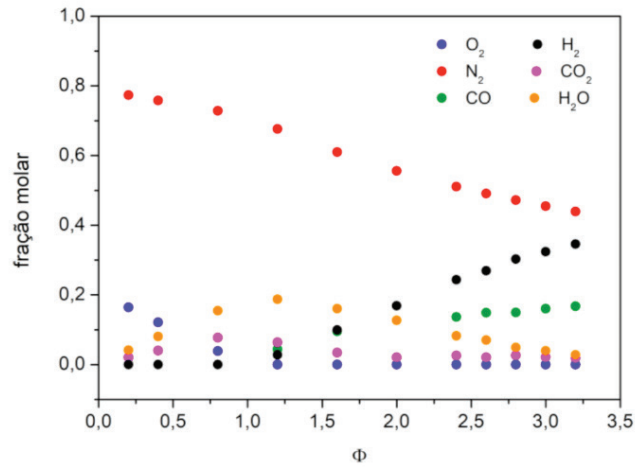


Figura 1: Composição de equilíbrio para reação de combustão do metano.

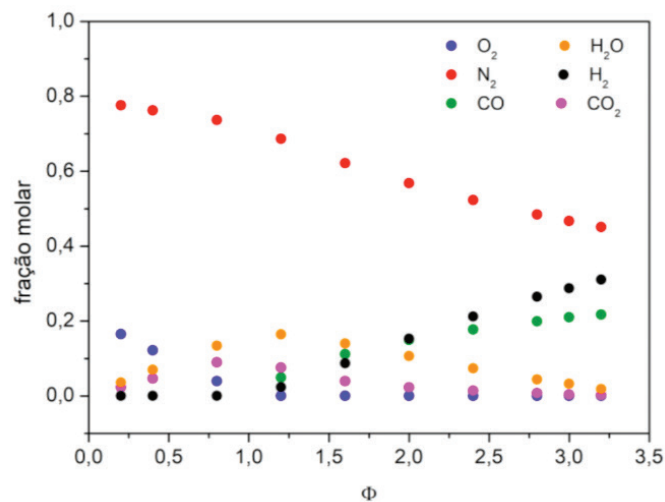


Figura 2: Composição de equilíbrio para a reação de combustão do etano.

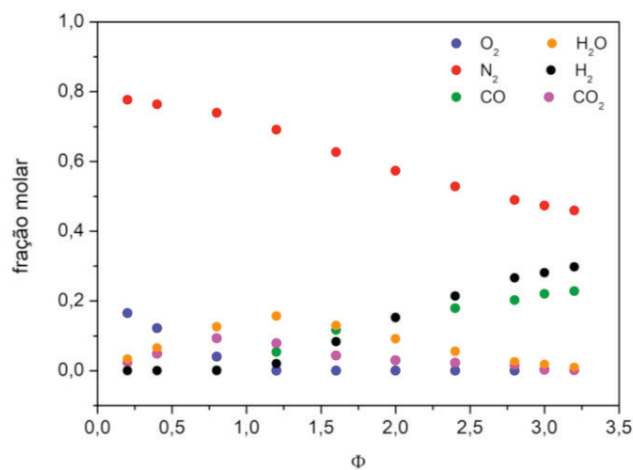


Figura 3: Composição de equilíbrio para a reação de combustão do propano.

A análise das Figuras 1, 2 e 3, mostra que para $\Phi < 1$, tem-se uma mistura pobre em combustível e os produtos majoritários são H_2O , CO_2 , O_2 e N_2 . Como a quantidade de combustível é menor do que a quantidade estequiométrica se tem um excesso de ar e por isso, para $\Phi < 1$, o O_2 não foi totalmente consumido durante a reação. Para $\Phi > 1$, a

mistura é rica em combustível, o O_2 foi totalmente consumido e os produtos majoritários são H_2O , CO_2 , CO e H_2 . Na combustão rica em combustível, observa-se a diminuição de H_2O e CO_2 e um aumento da quantidade de H_2 e CO .

A Figura 4 mostra a relação da temperatura adiabática com a razão de equivalência (Φ) para o metano, etano e propano.

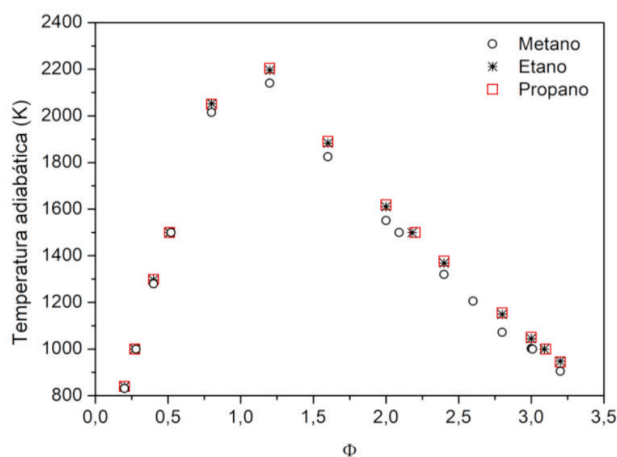


Figura 4: Temperatura adiabática da chama em função da razão equivalência (Φ).

De acordo com a Figura 4, para a combustão pobre ($\Phi < 1$) a temperatura adiabática da chama aumenta com o aumento do Φ . Para a combustão rica ($\Phi > 1$), conforme o valor de Φ aumenta, a temperatura adiabática da chama aumenta diminui.

Conforme relatado por Melhem (1997), a maioria dos dados experimentais de inflamabilidade estão compreendidos no intervalo de temperatura adiabática entre 1000 K e 1500 K. De acordo com este autor a predição dos limites de inflamabilidade utiliza a temperatura adiabática da chama limite, que foi definido como sendo 1000 K.

A Tabela 2 apresenta os valores do limite de inflamabilidade para o metano, etano e propano determinados neste trabalho e os dados medidos por Kondo et al. (2006a).

	Φ no LII este trabalho	Φ no LII (Kondo et al., 2006a)	% desvio relativo	Φ no LIS este trabalho	Φ no LIS (Kondo et al., 2006a)	% desvio relativo
Metano	0,28	0,49	42,86	3,01	1,79	68,15
Etano	0,27	0,52	43,86	3,09	2,38	29,83
Propano	0,27	0,49	44,89	3,10	2,50	24,00

Tabela 2: Limites de inflamabilidade para a temperatura adiabática de chama limite igual a 1000 K.

Comparando os valores medidos por Kondo et al. (2006a) com os valores estimados neste trabalho, os desvios relativos foram altos. Esta discrepância deve-se provavelmente à escolha da temperatura adiabática da chama limite igual a 1000 K. Kondo et al. (2006b) determinaram experimentalmente a temperatura adiabática da chama nos limites de

inflamabilidade para o metano e encontraram que no LII a temperatura adiabática é igual a 1484 K e no LIS é de 1699 K. De acordo com a Figura 4, na temperatura de 1484 K o $\Phi = 0,51$ e em 1699 K tem-se que $\Phi = 1,78$. Utilizando estes novos valores de temperatura adiabática, o desvio relativo em relação aos dados de Kondo et al. (2006a) é de 4,08 % para o LII e de 0,56 % para o LIS. Isto é um forte indicativo, que a temperatura adiabática da chama limite igual a 1000 K, não é a escolha mais adequada. A Tabela 3 apresenta os limites de inflamabilidade para a temperatura adiabática da chama limite igual a 1500 K, em que é possível observar que os desvios relativos são menores do que àqueles obtidos na temperatura de 1000 K.

	Φ no LII este trabalho	Φ no LII (Kondo et al., 2006a)	% desvio relativo	Φ no LIS este trabalho	Φ no LIS (Kondo et al., 2006a)	% desvio relativo
Metano	0,52	0,49	6,12	2,09	1,79	16,76
Etano	0,51	0,52	1,92	2,18	2,38	8,40
Propano	0,51	0,49	4,08	2,20	2,50	12,00

Tabela 3: Limites de inflamabilidade para a temperatura adiabática de chama limite igual a 1500 K.

4 | CONCLUSÃO

A predição dos limites de inflamabilidade por meio dos cálculos de equilíbrio químico e da temperatura adiabática da chama mostrou-se viável, porém os resultados obtidos dependem fortemente da temperatura adiabática da chama limite escolhida. A comparação com dados encontrados na literatura mostrou que a temperatura adiabática de 1500 K é mais adequada, pois forneceu desvios relativos menores do que a temperatura adiabática de 1000 K. Os hidrocarbonetos estudados (metano, etano e propano) apresentaram valores semelhantes de limites de inflamabilidade, o LII foi de $\Phi = 0,5$ e o LIS de $\Phi = 2,1$ para uma temperatura da chama adiabática limite de 1500 K.

REFERÊNCIAS

- Albahri, T. A. **Flammability characteristics of pure hydrocarbons**. Chemical Engineering Science, v. 58, p. 3629-3641, 2003.
- Burcat, A.; Ruscic, B. **Third millennium ideal gas and condensed phase thermochemical database for combustion with updates from active thermochemical tables**. Argonne National Laboratory Report, ANL05/20, 2005.
- Crowl, D. A. **Minimize the risks of flammable materials**. CEP Magazine, p. 28-33, April 2012.
- Dwyer, J.; Hansel, J. G.; Phillips, T. **Temperature influence on the flammability limits of heat atmospheres**. Proceedings of the 22nd Heat Treating Society Conference and the 2nd International Surface Engineering Congress, Indianapolis, Indiana, USA, 2003.

Kondo, S.; Urano, Y.; Takizawa, K.; Takahashi, A.; Tokuhashi, K.; Sekiya, A. **Flammability limits of multi-fluorinated compounds**. Fire Safety Journal, v. 41, p. 46-56, 2006a.

Kondo, S.; Takizawa, K.; Takahashi, A.; Tokuhashi, K. **Extended Le Chatelier's formula and nitrogen dilution effect on the flammability limits**. Fire Safety Journal., v. 41, p. 406-417, 2006b.

Mashuga, C. V.; Crowl, D. **Flammability zone prediction using calculated adiabatic flame temperatures**. Process Safety Progress, v. 18, p. 127-134, 1999.

Melhem, G. A. **A detailed method for estimating mixture flammability limits using chemical equilibrium**. Process Safety Progress, v. 16, p. 203-218, 1997.

Rowley, J. R. **Flammability limits, flash points, and their consanguinity: critical analysis, experimental exploration, and prediction**. D. Sc Thesis, Brigham Young University, 2010.

Shimy, A. **A. Calculating flammability characteristics of hydrocarbons and alcohols**. Fire Technology, v. 6, p. 135-139, 1970.

Zhao, F. **Experimental measurements and modeling prediction of flammability limits of binary hydrocarbon mixtures**. M. Sc. Dissertation, Texas A&M University, 2008.

ANÁLISE DO DESEMPENHO DO CICLO DE REFRIGERAÇÃO POR ABSORÇÃO UTILIZANDO ALCANOS

Data de aceite: 01/07/2020

Gabriela Azevedo de Moraes

Universidade Federal de São Paulo, Instituto de Ciências Ambientais, Químicas e Farmacêuticas,
Departamento de Engenharia Química
Diadema – SP

Matheus Ivan Hummel Silva

Universidade Federal de São Paulo, Instituto de Ciências Ambientais, Químicas e Farmacêuticas,
Departamento de Engenharia Química
Diadema – SP

Luciana Yumi Akisawa Silva

Universidade Federal de São Paulo, Instituto de Ciências Ambientais, Químicas e Farmacêuticas,
Departamento de Engenharia Química
Diadema – SP

<http://lattes.cnpq.br/6845759105423166>

RESUMO: Máquinas de refrigeração por absorção são uma alternativa para ciclos de refrigeração por compressão de vapor e cada vez atraem mais atenção, pois oferecem menor impacto ambiental, uma vez que, não utilizam fluidos refrigerantes como os CFCs, que destroem a camada de ozônio. Muitos fluidos refrigerantes naturais estão sendo investigados, porém os pares $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ e $\text{H}_2\text{O}/\text{LiBr}$ ainda são os mais utilizados. Sabendo que esses pares

clássicos de fluidos apresentam algumas desvantagens, como corrosividade, pressões elevadas de operação e toxicidade, este trabalho simulou um ciclo de refrigeração por absorção no simulador Aspen Plus com o par de fluidos refrigerante/absorvente: n-butano/n-octano, e analisou a influência da temperatura do gerador e da pressão do evaporador no desempenho deste ciclo. Para o caso em que a pressão do evaporador foi igual a 1,0 bar, a pressão do condensador igual a 4,8 bar e a temperatura do gerador igual a 420 K, obteve-se um coeficiente de desempenho (COP) para a mistura proposta de 0,36, de acordo com o obtido pela literatura. Observou-se que o COP para o ciclo estudado aumentou com a temperatura do gerador, no intervalo de temperatura de 407,5-425,6 K. Quanto a influência da pressão do evaporador, no intervalo de pressão estudado de 1,000-1,095 bar, o COP reduziu com o aumento da pressão. O ciclo de refrigeração com n-butano/n-octano apresentou COP menor do que o ciclo que utiliza amônia/água, porém ele apresenta a vantagem de operar em uma pressão de funcionamento moderada, sendo menor que a do ciclo com amônia/água, não exigindo alta tecnologia e tornando a construção e o processo mais simples. Isto gera redução de custos, além de impactar positivamente em

segurança de processo, operação e meio ambiente, visto que a mistura n-butano/n-octano possui baixo impacto ambiental (ODP nulo e GWP baixo).

PALAVRAS-CHAVE: Ciclo de refrigeração por absorção; n-butano; n-octano; coeficiente de desempenho; simulação.

PERFORMANCE ANALYSIS OF ABSORPTION REFRIGERATION USING ALKANES

ABSTRACT: Absorption refrigeration systems are an alternative for vapor compression cycles, and they have been attracted more attention, because they have less environmental impact, since they do not use refrigerant fluids like CFCs, which destroyed the ozone layer. Many natural refrigerants are being investigated, but the most used pairs of working fluids still are NH₃/water and water/LiBr. Regarding that, these two classical mixtures carry some disadvantages, such as corrosivity, high working pressure, and toxicity, the present work simulated, using Aspen Plus, an absorption refrigeration cycle working with n-butane/n-octane, and analyzed the influence of the generator temperature and evaporator pressure to the performance of the cycle. For an evaporator pressure of 1.0 bar, condenser pressure of 4.8 bar, and generator temperature of 420 K, a coefficient of performance (COP) of 0.36 was obtained. The COP increased with the generator temperature, when varied within the range 407,5 – 425,6 K. In addition, varying the evaporator pressure in the range 1.000 – 1.095 bar, the COP decayed with the pressure increase. The refrigeration cycle using the pair n-butane/n-octane presented a lower COP compared to the classical pair NH₃/water, however it presents some advantages, such as moderate working pressure, affecting positively process safety, costs in construction and maintenance, and benefits inherent to working mixture itself such as environmental impacts (zero ODP and low GWP).

KEYWORDS: Absorption refrigeration cycle; n-butane; n-octane; coefficient of performance; simulation.

1 | INTRODUÇÃO

A refrigeração é um processo de troca térmica em que há a transferência de calor de um meio com menor temperatura para um meio com maior temperatura. Sua aplicação pode ser vista em áreas como: refrigeração doméstica, refrigeração comercial, refrigeração industrial, estocagem a frio, condicionamento de ar e bombas de calor (Stephen e Krauss, 1993).

Dentre os ciclos de refrigeração, o por compressão de vapor é o mais utilizado, porém sua alta dependência de energia elétrica provinda da queima de combustíveis fósseis (para o funcionamento do compressor) leva este ciclo a ter impactos ambientais negativos, como a contribuição para o aquecimento global. Desta forma, têm-se priorizado o estudo de fontes de energia alternativas à energia elétrica, focando em ciclos de refrigeração por absorção, já que estes precisam de menos energia e podem reaproveitar a energia rejeitada de outras partes de uma planta industrial, aumentando a eficiência dos

processos e impactando menos o meio ambiente (Dash, 2015 e Mansouri et al., 2015).

O ciclo de refrigeração por absorção difere do ciclo por compressão de vapor na maneira com que a compressão é atingida. No ciclo de absorção, o vapor de refrigerante a baixa pressão é absorvido no absorvente, e a solução líquida é bombeada para uma pressão alta por meio de uma bomba (Borgnakke e Sonntag, 2013).

O desempenho e as condições limitantes de operação dos ciclos de absorção estão intimamente relacionados aos fluidos refrigerante/absorvente (Dandour et al. 2015). Os pares $\text{NH}_3/\text{água}$ e $\text{água}/\text{LiBr}$ são os mais utilizados nos ciclos de refrigeração por absorção. Esses pares clássicos de fluidos apresentam desvantagens como: corrosividade, pressões elevadas de operação e toxicidade (Chekir e Bellagi, 2010). Estas limitações têm incentivado a busca por novos pares de refrigerante/absorvente que possam ser utilizados nos ciclos de absorção, entre eles tem-se destacado os hidrocarbonetos. Os hidrocarbonetos são quimicamente estáveis em um amplo intervalo de temperatura, não-tóxicos, apresentam ODP (“Ozone Depletion Potential” – Potencial para Destruição da Camada de Ozônio) nulo e baixo GWP (“Global Warming Potential” – Potencial para o Aquecimento Global). Além disso, os hidrocarbonetos apresentam boas propriedades termodinâmicas e de transporte como: boa condutividade térmica e baixa viscosidade (Dardour et al., 2015).

Este trabalho simulou um ciclo de refrigeração por absorção no simulador Aspen Plus v 7.3 com o n-butano como fluido refrigerante e o n-octano como absorvente, e analisou a influência da temperatura do gerador e da pressão do evaporador no desempenho deste ciclo.

2 | FUNDAMENTOS TEÓRICOS

A Figura 1 ilustra os componentes de um ciclo de refrigeração por absorção. O refrigerante líquido a alta pressão (9) do condensador passa para o evaporador, por meio de uma válvula de expansão, que reduz a pressão do refrigerante para a baixa pressão existente no evaporador. O refrigerante líquido (11) é vaporizado no evaporador, absorvendo o calor do material/ambiente que está sendo resfriado, resultando em vapor a baixa pressão (12). A corrente (1) é então direcionada ao absorvedor, onde é absorvida por uma solução pobre em refrigerante oriunda do gerador (2), que passou por uma válvula de expansão (5), dando origem a solução rica em refrigerante (3). A solução rica (3) é bombeada para atingir a pressão do gerador (7) e o fluido refrigerante presente nesta corrente é separado da solução de absorvente dentro do gerador. A solução rica em refrigerante (na fase vapor) flui para o condensador enquanto a solução remanescente (rica em absorvente) (6) volta para a unidade do absorvedor, e assim completa o ciclo (Sun, 1998).

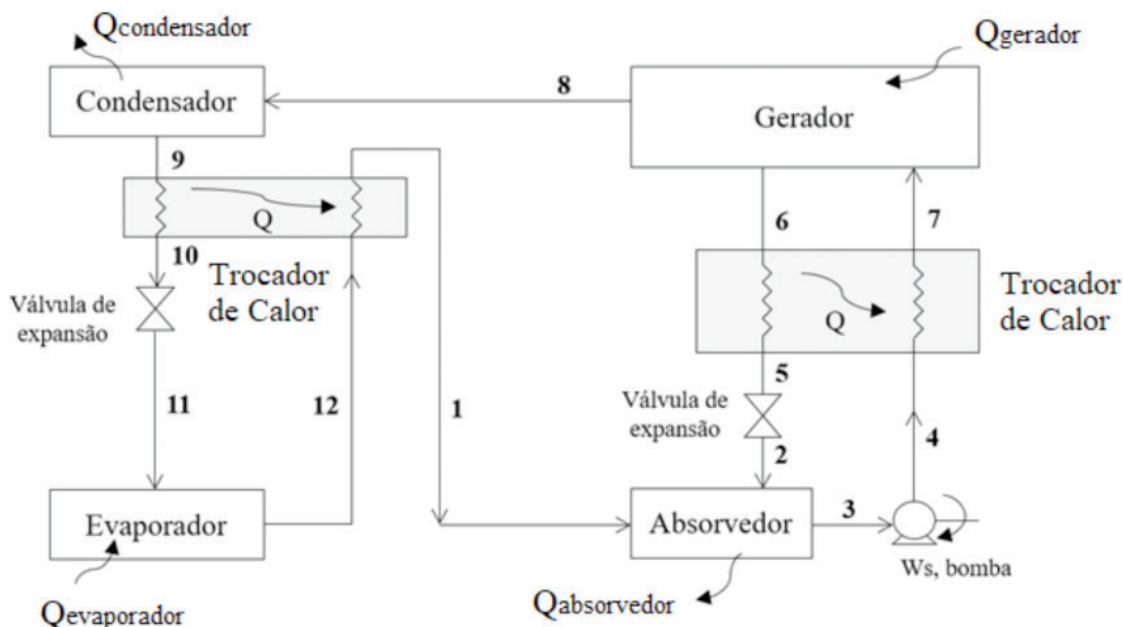


Figura 1: Esquema do ciclo de refrigeração por absorção. Fonte: adaptado de Sun (1998).

A análise do desempenho do ciclo de refrigeração é realizada por meio do parâmetro denominado coeficiente de desempenho (COP – “Coefficient of Performance”) que é a razão entre a capacidade de refrigeração (quantidade de calor retirado do meio que se deseja refrigerar) e a quantidade de energia empregada pelo sistema.

No caso do ciclo de refrigeração por absorção, a energia empregada pelo sistema é dada pela soma da quantidade de calor trocado no gerador com o trabalho gasto pela bomba. Assim, o COP pode ser determinado por:

$$COP_{\text{absorção}} = \frac{\dot{Q}_e}{\dot{Q}_g + \dot{W}_b} \quad (1)$$

Em que, \dot{Q}_e é a quantidade de calor trocado no evaporador, \dot{Q}_g é a quantidade de calor trocado no gerador e \dot{W}_b é quantidade de trabalho consumido pela bomba. Sabendo que o trabalho gasto pela bomba é muito menor do que a energia adicionada ao gerador, a Equação (1) torna-se:

$$COP_{\text{absorção}} = \frac{\dot{Q}_e}{\dot{Q}_g} \quad (2)$$

3 | SIMULAÇÃO DO CICLO DE REFRIGERAÇÃO POR ABSORÇÃO

A simulação do ciclo de refrigeração por absorção foi realizada por meio do simulador Aspen Plus v 7.3, que possui em sua biblioteca vários modelos que representam as

operações unitárias e que são denominados de blocos.

Para a simulação criou-se o ciclo que está representado na Figura 2. O evaporador e o condensador foram modelados por um bloco HEATER. Os trocadores de calor foram representados por dois blocos do tipo HEATER conectados por uma corrente de calor. O absorvedor também foi representado por um bloco HEATER, pois este bloco permite que se misture uma corrente líquida com uma corrente de vapor, produzindo uma corrente líquida, além de se possibilitar que se defina a carga de calor do equipamento. Para o gerador foi utilizado o modelo RADFRAC, que permite modelar colunas de destilação de forma rigorosa. A bomba e as válvulas de expansão foram representadas pelos blocos PUMP e VALVE, respectivamente.

O modelo termodinâmico utilizado foi a equação de estado de Peng-Robinson, que é adequada para hidrocarbonetos, com a regra de mistura de Van der Waals e com $k_{12} = -8,0077181 \times 10^{-3}$.

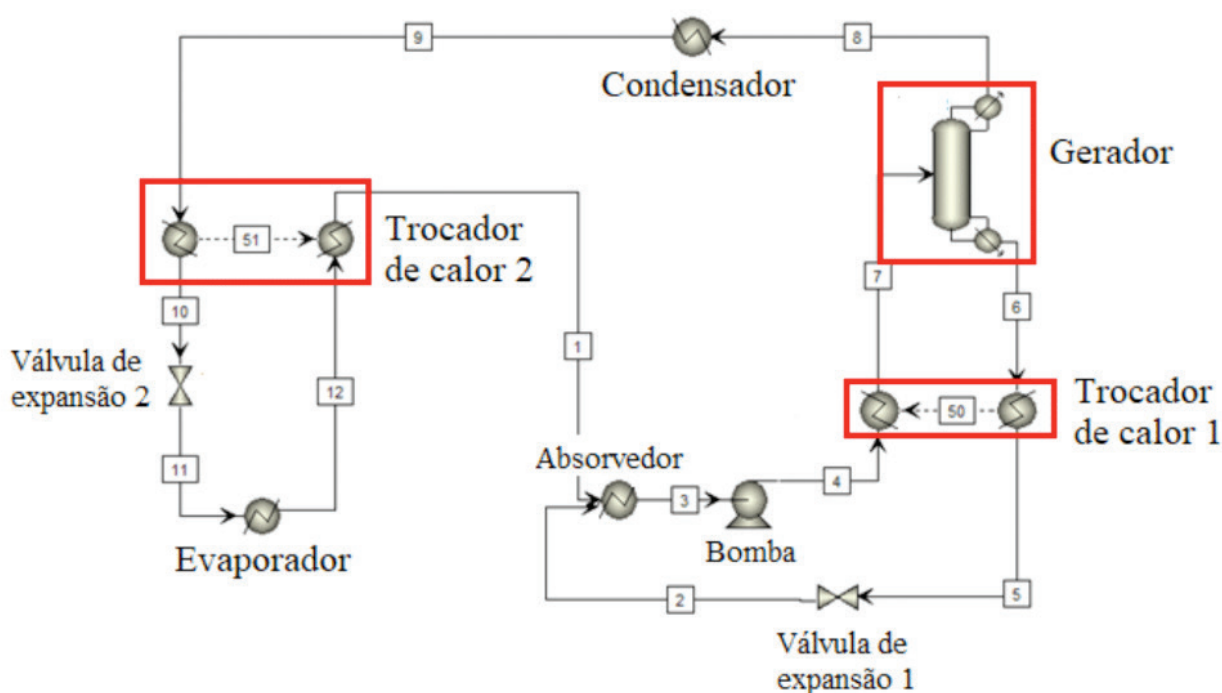


Figura 2: Esquema da simulação do ciclo de refrigeração por absorção.

A Tabela 1 apresenta as condições de operação do ciclo de absorção n-butano / n-octano utilizadas neste trabalho. O grau de subresfriamento do líquido na saída do condensador e do absorvedor, o pinch de temperatura nos trocadores de calor, a temperatura da corrente do evaporador e a capacidade de refrigeração foram baseados nos trabalhos de Dardour et al. (2015) e de Chekir e Bellagi (2011). Os parâmetros do gerador como, razão de refluxo, número de estágios, e estágio de alimentação foram determinadas neste trabalho, de modo a garantir que a pureza do fluido refrigerante na saída do gerador fosse maior do que 99 % (base molar).

Equipamento	Condição de Operação
Gerador	Razão de refluxo: 1,5 Estágios: 11 (alimentação no 6º estágio) Razão destilado/alimentação: 0,108 Temperatura do gerador: $407,5 \text{ K} \leq T_{\text{gerador}} \leq 425,6 \text{ K}$ Líquido saturado na saída do gerador (corrente 6) Vapor saturado na saída da retificação (corrente 8)
Condensador	Isobárico. Pressão de operação: 4,8 bar Grau de subresfriamento do líquido na saída: 4 K (corrente 9)
Absorvedor	Isobárico Grau de subresfriamento do líquido na saída: 4 K (corrente 3)
Trocador de calor 1	Pinch de temperatura: 5 K
Trocador de calor 2	Pinch de temperatura: 10 K
Evaporador	Capacidade de refrigeração: 17,5 kW Isobárico. Pressão de operação: $1,000 \leq P_{\text{evaporador}} \leq 1,095 \text{ bar}$ Temperatura de saída: 275,15 K (corrente 12)

Tabela 1: Condições de operação para o ciclo de absorção n-butano/n-octano.

4 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

O equilíbrio líquido-vapor da mistura n-butano/n-octano a 0,68 bar está representado na Figura 3. A Figura 3 mostra que os dados calculados pela equação de Peng-Robinson com a regra de mistura de Van der Waals estão em concordância com os dados experimentais obtidos por Kay et al. (1974), e o RMSD na temperatura foi de 2,37 K, evidenciando que este modelo é adequado para a mistura estudada.

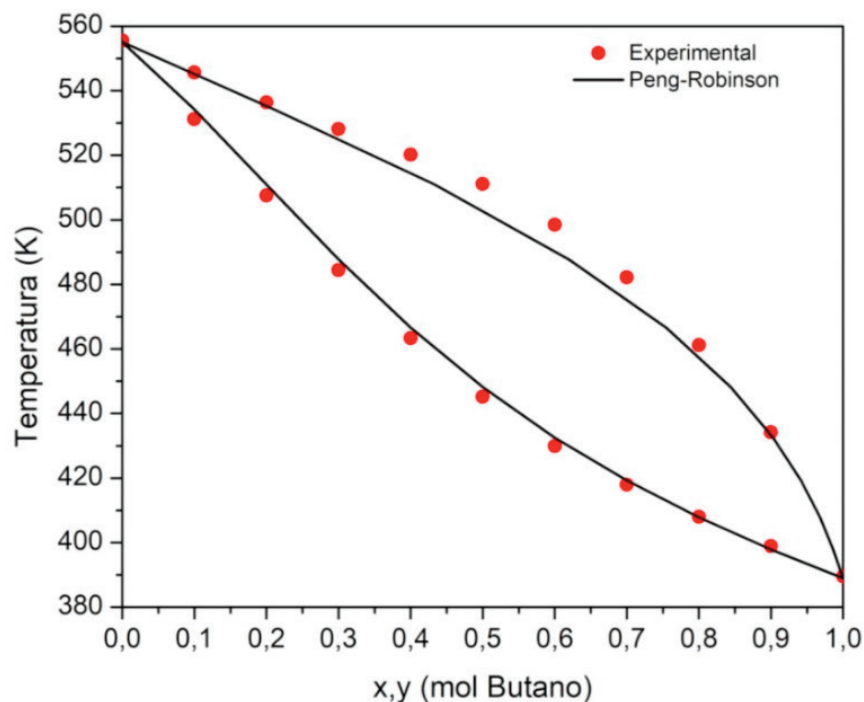


Figura 3: Diagrama Txy para a mistura n-butano/n-octano a 0,68 bar.

A Tabela 2 apresenta os dados para o calor trocado no gerador, evaporador, condensador, absorvedor e o COP para a simulação realizada neste trabalho e os resultados obtidos por Chekir e Bellagi (2011). Os resultados da Tabela 2 foram obtidos para a pressão do evaporador de 1 bar, a temperatura do gerador de 420 K e pressão do condensador de 4,8 bar.

	Chekir e Bellagi (2011)	Este trabalho
Q_{gerador} (kW)	48,13	49,92
$Q_{\text{evaporador}}$ (kW)	17,50	17,89
$Q_{\text{condensador}}$ (kW)	21,09	20,97
$Q_{\text{absorvedor}}$ (kW)	27,48	29,37
COP	0,364	0,358

Tabela 2: Resultados da simulação para o ciclo de absorção para o par n-butano/n-octano.

A Tabela 2 mostra que os resultados obtidos neste trabalho estão em concordância com aqueles obtidos por Chekir e Bellagi (2011), e as diferenças existentes devem-se provavelmente ao modelo termodinâmico utilizado. Chekir e Bellagi (2011) utilizaram a equação de estado PC-SAFT, enquanto neste trabalho foi utilizado a equação de estado de Peng-Robinson.

A Figura 4 mostra o efeito da temperatura do gerador no desempenho do ciclo de absorção com n-butano / n-octano.

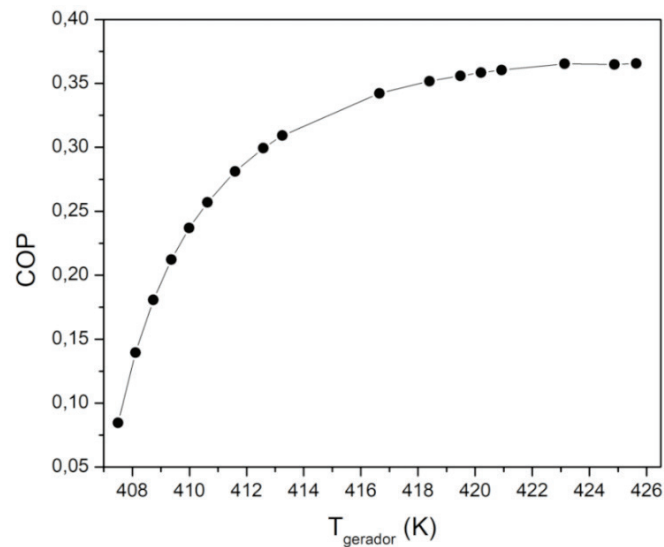


Figura 4: Efeito da temperatura do gerador no COP.

De acordo com a Figura 4, entre 407,5 e 425,6 K, a diminuição da temperatura do gerador diminui o COP do ciclo. De acordo com Dardour et al. (2015) isto se deve ao fato de que as concentrações das soluções fraca e forte tornam-se próximas com a diminuição da temperatura do gerador, associada com uma alta taxa de circulação para uma capacidade fixa de refrigeração, o que leva a um maior consumo de energia pelo gerador e que diminui o COP. Para temperatura acima de 420 K, o aumento da temperatura do gerador pouco alterou o desempenho do ciclo de refrigeração por absorção.

Os resultados para a variação da pressão no evaporador estão na Figura 5, e nota-se que no intervalo de 1,000 a 1,095 bar, o aumento da pressão do evaporador diminui o COP.

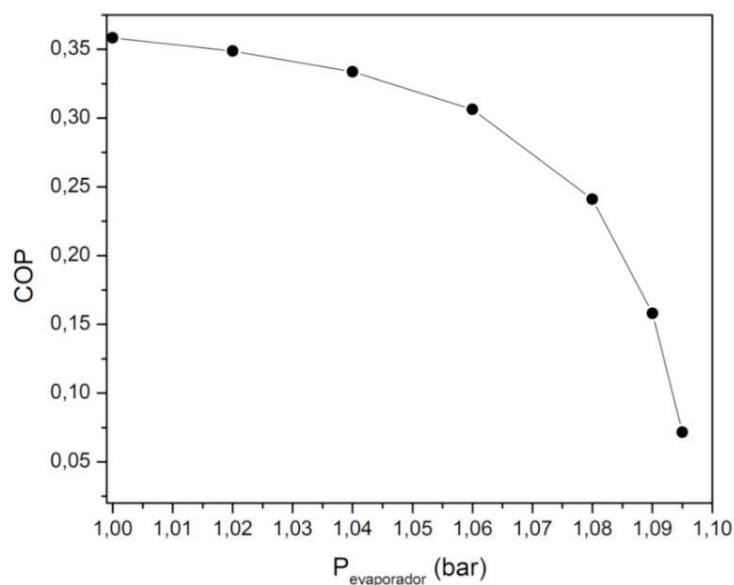


Figura 5: Efeito de pressão do evaporador no COP.

encontraram que o COP ótimo de 0,66, para uma pressão no evaporador de 3,40 bar. Enquanto no presente trabalho, foi encontrado um COP ótimo de 0,36 para o par n-butano / n-octano na pressão de operação 1,00 bar para o evaporador. Apesar do COP para o par proposto neste trabalho apresentar um COP menor que o da mistura clássica NH₃ / água, ele oferece algumas vantagens, como trabalhar em pressões mais baixas. No caso do condensador, a pressão alta do sistema, a mistura n-butano / n-octano apresenta uma pressão de 4,8 bar, enquanto a mistura NH₃ / água possui uma pressão de condensação de 19,8 bar. O desempenho do ciclo de refrigeração por absorção com alcanos pode ser melhorado por meio da recuperação do calor interno, para que a corrente de saída do gerador seja mais concentrada em fluido refrigerante, permitindo que o gerador opere de maneira mais eficiente e diminuindo perdas (Abed et al., 2017).

5 | CONCLUSÃO

Os resultados para a simulação do ciclo de refrigeração por absorção com o par n-butano mostraram que entre 407,5 e 425,6 K o COP do ciclo de refrigeração por absorção aumentou com o aumento da temperatura do gerador, e para temperaturas acima de 420 K no gerador, o aumento da temperatura pouco influi no desempenho do ciclo. Quanto ao efeito da pressão no evaporador, no intervalo de 1,000 a 1,095 bar, o COP diminui com o aumento da pressão.

O COP máximo obtido neste trabalho foi igual a 0,36, para a pressão do evaporador igual a 1,0 bar, pressão no condensador de 4,8 bar e a temperatura no gerador de 420 K. Apesar do desempenho ser menor do aquele apresentado pelo par NH₃ / água, o ciclo que utiliza a mistura n-butano / n-octano tem a vantagem de poder operar em pressões mais baixas, tornando a construção e o processo do ciclo de refrigeração mais simplificado, reduzindo o seu custo, além de impactar em segurança do processo e operação. O desempenho do ciclo de refrigeração com n-butano/n-octano pode ser melhorado por meio de modificações na configuração do ciclo para que recuperar o calor interno.

REFERÊNCIAS

Abed, A. M.; Alghoul, M. A.; Sopian, K.; Majdi, H. S.; Al-Shamani, A. N.; Muftah, A. F. **Enhancement aspects of single stage absorption cooling cycle: A detailed review**. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, v. 77, p. 1010-1045, 2017.

Borgnakke, C.; Sonntag, R. E. **Fundamentals of Thermodynamics**, John Wiley and Sons, 2013. p 461.

Chekir N.; Bellagi A. **Comparison of a Butane/Octane Absorption Machine with Ammonia/Water One**. *Journal of Engineering Applied Science*, v. 5, p. 45-49, 2010.

Chekir, N.; Bellagi A. **Performance improvement of a butane/octane absorption chiller**. *Energy*, v. 36 (2011), p. 6278-6284, 2011.

Dardour, H.; Mazouz, S.; Reneaume, J. M.; Cézac, P.; Bourouis, M.; Bellagi, A. **Feasibility and performance of an absorption cooling machine using light alkane mixtures**. Applied Thermal Engineering, v. 78, p. 24-29, 2015.

Dash, S. **Design and analysis of absorption refrigeration system using [EMIM [OTF] + H₂O]**; Bachelor's degree thesis in Chemical Engineering, National Institute of Technology, Rourkela, 2015.

Kay, W. B.; Genco, J.; Fichtner, D. A. **Vapor-liquid equilibrium relationships of binary systems propane-n-octano and n-butane-n-octane**. Journal of Chemical and Engineering Data, v. 19, p. 275-280, 1974

Mansouri, R.; Boukholda, I.; Bourouis, M.; Bellagi, A. **Modelling and testing the performance of a comercial ammonia/water absorption chiller using Aspen-Plus platform**. Energy, v. 93, p. 2374-2383, 2015.

Stephen, K.; Krauss, R. **Regulated CFCs and their alternatives**. Heat Recovery Systems & CHP, v. 13, p. 373-38, 1993.

Sun, D. W. **Comparison of the Performances of NH₃ – H₂O, NH₃ – LiNO₃ and NH₃ – NaSCN absorption refrigeration systems**, Energy Conversion and Management, v. 39 (1998), p. 357-368, 1998.

POLIURETANA À BASE DE ÓLEO VEGETAL COM APLICAÇÃO EM REPOSIÇÃO ÓSSEA

Data de aceite: 01/07/2020

Amanda Furtado Luna

Doutoranda em química. Universidade Federal do Piauí – Teresina/PI- Brasil
amandalunaufpi@gmail.com

Fernando da Silva Reis

Doutorando em química. Universidade Federal do Piauí – Teresina/PI- Brasil
fsreisquimico@hotmail.com

José Milton Elias de Matos

Doutor em química. Universidade Federal do Piauí – Teresina/PI- Brasil
jmematos@ufpi.edu.br

RESUMO: O tópico deste capítulo certamente exigiria uma enciclopédia inteira para retratar todos os seus detalhes. Portanto, uma seleção de apenas alguns aspectos foi feita e um resumo das características mais relevante é proposto. Os materiais relacionados às poliuretanas à base de óleos vegetais serão considerados neste capítulo. O capítulo está organizado da seguinte maneira. Após uma breve introdução sobre óleos vegetais e a produção de polióis a partir deles para posterior produção de encontram-se resumidos. A necessidade de funcionalização e os tipos são então discutidos, sucedidos das aplicações biomédicas deste material.

Finalmente, é apresentado um método inovador da produção de poliuretanos à base de óleo vegetal sem a obrigatoriedade de funcionalizá-lo, a partir da produção de monoacilglicerol por transformação química, desenvolvida pelos autores e discutida alguns resultados obtidos na composição da poliuretana.

PALAVRAS-CHAVE: Óleo vegetal, poliuretana, reposição óssea.

ABSTRACT: The topic of this chapter would certainly require an entire encyclopedia to portray all of its details. Therefore, a selection of only a few aspects was made and a summary of the most relevant characteristics is proposed. Materials related to polyurethanes based on vegetable oils will be considered in this chapter. The chapter is organized as follows. After a brief introduction about vegetable oils and the production of polyols from them for later production, they are summarized. The need for functionalization and types are then discussed, followed by the biomedical applications of this material. Finally, an innovative method for the production of polyurethanes based on vegetable oil is presented without the obligation to functionalize it, based on the production of monoacylglycerol by chemical transformation, developed by the authors and discussing some

results obtained in the composition of the polyurethane.

KEYWORDS: Vegetable oil, polyurethane, bone replacement.

INTRODUÇÃO

A substituição de poliuretanos tradicionais, à base de solvente de matéria - prima fóssil, por de base biológica (polímeros biológicos) foi um crescente avanço para reduzir a dependência de hidrocarbonetos à base de petróleo e a ameaça à saúde por emissão de compostos orgânicos voláteis (DUMONT, *et al*, 2013; LIANG, *et al.*2018).

Os óleos vegetais apresentam-se como um dos recursos biológicos utilizado como uma alternativa renovável e sustentável para a substituição potencial de recursos fósseis, além de ser uma alternativa de combustível menos poluente (MAISONNEUVE, *et al*, 2016). Eles são mais vantajosos que outros materiais bio-renováveis, como a celulose, proteína, lignina, amido e açúcar, devido a fácil disponibilidade, renovação anual, elevado grau de pureza, biodegradabilidade inerente, baixa toxicidade e biodegradabilidade (RAYCHURA, *et al.*, 2018; PFISTER, *et al.*,2011).

A obtenção dos óleos podem ser feita pelo processo de prensagem a frio de sementes ou extração com n – hexano (PACIOREK-SADOWSKA , *et al.*, 2018), podendo ser exemplificado os óleos de soja, bacuri, pequi ,babaçu, buriti, palma, amendoim, castor, milho, linhaça, oliva, colza, girassol, canola, coco, algodão, etc (KOOLEN, *et al.*, 2013; ZHANG, *et al.*, 2017).

Esses óleos vegetais são constituídos por triacilglicérideos, produto da esterificação do glicerol com três ácidos graxos de cadeia longa de diferentes composições. Os ácidos graxos mais comuns encontrados em óleos vegetais são: caprílico ($C_8H_{16}O_2$), palmítico (C16:0), esteárico (C18:0), oleico (C18:1) linoleico (C18:2), linolênico (C18:3) e ricinoléico (C18:1OH) (ZHANG, *et al.*, 2017). Geralmente, contêm entre 12 a 22 átomos de carbono e 0 a 3 ligações duplas carbono-carbono, tais composições resultam em diferentes propriedades físicas e químicas, as quais são dependentes do comprimento da cadeia e do número de ligações duplas dos ácidos graxos (ZHANG, *et al.*, 2014), que variam de acordo com o estado físico e a composição do óleo, pois há influência da área geográfica, do tipo de semente, das condições climáticas e do tipo de solo (PETROVIĆ, 2008).

Neste contexto, abordaremos a os óleos vegetais como uma fonte de matéria-prima renovável para a obtenção do material de partida na síntese de polímeros, como os polióis, que são iniciadores essenciais para a síntese de polímeros industrialmente importantes, como os poliuretanos.

ÓLEOS VEGETAIS

Fontes sustentáveis de óleos vegetais estão disponíveis em todo o mundo, podendo ser extraído em quase todas as plantas, principalmente pelas sementes (WOOL, *et al.*, 2002). Os óleos mais relatados na literatura são os de soja, palma e colza, devido ao seu volume de produção global e os mais econômicos para utilização em larga escala em produtos comerciais (PETROVIĆ, 2008).

O óleo vegetal é uma fonte de matéria-prima alternativa abundante, renovável e amplamente investigada para materiais poliméricos. Apresentam como principal constituinte o triacilglicerídeo, representado na Figura 1, que são ésteres formados por glicerol e diferentes ácidos graxos (ZHANG, *et al.*, 2017).

As estruturas dos ácidos graxos mais comuns encontrados nos óleos vegetais contém de 8 a 24 átomos de carbono e entre 0 e 7 ligações duplas de carbono-carbono, dependendo do tipo de planta e das condições climáticas de crescimento (BELGACEM & GANDINI, 2008; PFISTER, *et al.*, 2011), elas estão localizadas entre o 9º e o 16º átomo de carbono. A composição de ácidos graxos presentes e o seu comprimento na cadeia, a estereoquímica das ligações duplas e o grau de insaturação especificam o tipo de óleo vegetal (ALAM & CHISHOLM, 2011).

O número de ligações duplas é descrito na própria nomenclatura (C x:y), ou seja, x representa o número de átomos de carbono presentes na cadeia e y o número de ligações duplas carbono-carbono (VARATHARAJAN & CHERALATHAN, 2012) podemos representá-los com os seguintes exemplos de ácidos graxos: ácido oléico (C18:1), ácido linoléico (C18:2) ácido linolênico (C18:3) (WILLIAMS, HILLMYER, 2008; (QUIRINO, *et al.*, 2014). A insaturação é quantificada a partir dos valores de iodo (VI), é um método que verifica a quantidade de iodo absorvido por grama de amostra. Quanto maior a quantidade de iodo, maior o número de insaturação (ABDELMALIK, *et al.*, 2011).

A presença de ligações duplas entre carbono indica a reatividade dessas espécies, se elas não forem conjugadas são menos reativas, pois os radicais estarão presos pelo hidrogênio alil localizados no grupo metil entre as ligações duplas (PETROVIĆ, 2008). Entretanto, em determinados óleos há a presença de ligações duplas conjugadas, as quais apresentam alta atividade de polimerização, como o ácido α -eleostárico, principal ácido graxo do óleo tung (JOHNSON & AYORINDE, 2011).

Os ácidos graxos podem apresentar outras composições, como a presença de grupos éster, hidroxila ou epóxi indicando locais altamente reativos (MEIER, *et al.*, 2007; GUNER, *et al.*, 2006; LLIGADAS, ET AL., 2010; ZLATANIC, *et al.*, 2004).

Oferecendo diferentes propriedades físicas e químicas e funcionalidades distintas tanto no óleo quanto na produção de materiais poliméricos (CAYLI & KUSEFOG, 2010). Por exemplo, o ácido ricinoléico possui um grupo hidroxila e é o ácido graxo mais abundante no óleo de mamona (MUTLU & MEIER, 2010); o ácido vernólico tem um grupo epóxi e é

rico em óleo de vernonia (JOHNSON & AYORINDE, 2011).

POLÍMEROS DE BASE DE ÓLEO VEGETAL (PSBOV)

É importante iniciar o tópico diferenciando dois termos: polímeros de base biológica e biopolímeros. O primeiro diz respeito a qualquer polímero derivado de organismos vivos, como plantas, árvores e algas e o segundo a qualquer polímero aplicável a biomateriais (RAGAUSKAS, *et al.*, 2006), são termos que costumam ser confundidos. O enfoque será dado aos polímeros que apresentam como base biológica os óleos vegetais.

Devido à sua disponibilidade universal, biodegradabilidade inerente e baixo preço, os óleos vegetais tornaram-se uma área de grande interesse para a pesquisa acadêmica e industrial como produtos químicos de plataforma para materiais poliméricos (MIAO, *et al.*, 2014)

E isso tem despertando grandes esforços para o desenvolvimento de tecnologias que possam transformar triacilglicerídeos em novos monômeros e polímeros com propriedades comparáveis ou superiores as de seus equivalentes químicos base de petróleo (GUO, *et al.*, 2000; HUSIC, *et al.*, 2005), como é o caso de polímeros hidrofóbicos, que complementam bem outros bio-recursos, como carboidratos e proteínas que são naturalmente hidrofílicos ou polímeros de alto desempenho são preparados por reticulação desses bio-monômeros e incorporação de componentes rígidos em cadeias poliméricas (MIAO, *et al.*, 2014).

A maioria dos óleos vegetais exige modificações antes do uso como monômeros valiosos para a síntese de polímeros, o que pode ser alcançado através da modificação química dos locais reativos de ocorrência natural encontrados nos triglicerídeos (*por exemplo*, grupos éster e ligações duplas carbono-carbono) (PETROVIĆ, 2008; (MOSIEWICKI & ARANGUREN, 2013; DESROCHES, *et al.*, 2012).

As propriedades do polímero final sofrem grandes influências do peso molecular do poliálcool utilizado para sua obtenção, do ponto de vista estrutural molecular em dois grupos os polióis podem ser divididos: os de baixos pesos moleculares unitários e concretos, como: etilenoglicol, propilenoglicol, neopentilglicol e glicerol. O outro grupo com polióis de baixo peso molecular (oligômeros com um peso molecular máximo de 10.000 Da) com grupos hidroxila terminais caracterizados por um peso molecular médio (GUO, *et al.*, 1999).

Normalmente, os polióis com grupos OH secundários são mais apropriados para produção de espumas flexíveis e elastômeros possuem cadeia longas com peso molecular entre 1000 e 6000 e baixa funcionalidade entre 1,8 e 3,0, já os com grupos OH primários, polióis de cadeia curta (250<1000) e alta funcionalidade (3 a 12) produzem cadeias rígidas com alto teor de ligações cruzadas (PETROVIĆ, 2008), além de serem mais reativos com o isocianato, o que os torna mais aptos para formulações rígidas de espuma de poliuretano (KIRPLUKS, *et al.*, 2018).

A seção a seguir apresentará diferentes polímeros derivados de óleos vegetais ou monômeros à base de óleo vegetal.

POLIURETANO

Os poliuretanos (PUs) são uma das classes de polímeros amplamente empregados em aplicações de revestimentos, adesivos, espumas, elastômeros, e na área da saúde, como dispositivos biomédicos (LLIGADAS, ET AL., 2010; . (De ESPINOSA & MEIER, 2011; DESROCHES, *et al.*, 2012).

Eles são obtidos a partir da reação de (poli)adição de (poli)-isocianato (geralmente um di-isocianato) e polióis, como ilustrado na Figura 1. As características das PUs dependem do tipo de poliól e isocianato utilizado, por exemplo, PUs com segmentos flexíveis são resultantes de poliól amorfo, enquanto que PUs com segmentos duros, dotado de resistência mecânica é resultado da utilização de isocianatos cíclicos (ZHANG, *et al.*, 2017). Essas estruturas de domínio segmentado fornecem uma combinação equilibrada de propriedades e desempenho para as PUs, incluindo elasticidade, resistência mecânica, resistência e degradação (DATTA & GLOWINSKA, 2014).

A depender do tipo de aplicação específica do material as estruturas dos polímeros resultantes podem ser adaptadas selecionando componentes de reação apropriados em proporções adequadas, como exemplo, a utilização de extensores de cadeia usados para aumentar o peso molecular (ZHANG, *et al.*, 2017).

Apenas alguns poliisocianatos estão disponíveis comercialmente, como o HDI; MDI; 2,4TDI; 2,6 TDI, etc (CHATTOPADHYAY & WEBSTER, 2009), enquanto uma variedade de polióis está disponível. Portanto, a escolha do poliól geralmente determina as propriedades da PU criada (ZHANG, *et al.*, 2013). Os polióis podem ser obtidos tanto de fonte sintética (poliéster ou poliéter-poliol) quanto de fonte natural (óleo de mamona) (HUSIC, *et al.*, 2005; ABDELMALIK, *et al.*, 2011; LIANG, *et al.* 2018).

Dentre os polióis existente direcionaremos neste tópico aos que são produzidos a partir de óleos vegetais, assunto supracitado neste capítulo. Como mencionado anteriormente, de todos os óleos vegetais comuns, apenas o óleo de mamona contém naturalmente grupos hidroxila, o que o torna adequado para a produção de PUs.

No entanto, os demais óleos vegetais apresentam locais reativos (geralmente ligações duplas de carbono e éster) presentes nos triglicerídeos, fornecendo uma plataforma apropriada para introduzir grupos OH reativos nas cadeias acila, formando monômeros a partir de matérias-primas naturais e biodisponíveis (PFISTER, *et al.*, 2011; (LLIGADAS, ET AL., 2010). As principais reações para a obtenção desses polióis a partir de óleos vegetais serão descritas, com maior detalhes no tópico a seguir.

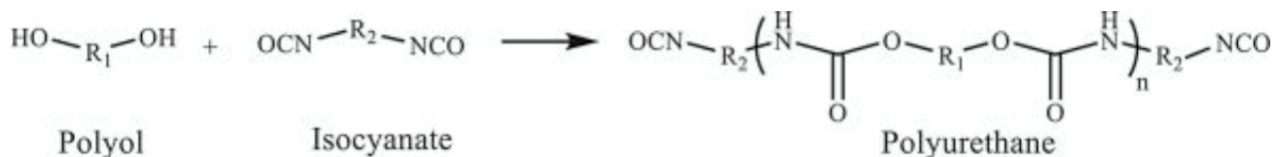


Figura 1. Reação típica entre polióis e isocianatos durante a síntese de poliuretano.

ROTAS SINTÉTICAS PARA A PRODUÇÃO DE POLIÓIS NATURAIS

Os polióis à base de óleo vegetal têm sido solução inovadora e tem despertado um interesse significativo em todo o mundo porque são candidatos promissores a monômeros verdes para sintetizar poliuretanos (PUs), no entanto, é necessário que as moléculas do óleo vegetal sejam modificadas quimicamente para obter grupos hidroxilas (SHARMA & KUNDU, 2008).

Plantas como a mamona (família Euforbiáceas) e lesquerella (família Brassicaceae) que apresentam grupos hidroxilas na sua estrutura, além da vernonia (família Asteraceae) que possui grupo epóxis são usadas diretamente na polimerização, apesar disso, suas aplicações são limitadas devido à baixa funcionalidade (quantidade de hidroxilas) do óleo (MIAO, *et al.*, 2013; GU & YAG, 2006). Portanto, boa parte dos óleos vegetais requer modificação química dos sítios reativos naturais, antes de serem usados como monômeros para a síntese de polímeros.

As transformações químicas ocorrem nos grupos éster e nas ligações duplas carbono-carbono (PETROVIĆ, 2008; DESROCHES, *et al.*, 2012; (MOSIEWICKI & ARANGUREN, 2013). Na estrutura da maioria dos óleos vegetais as ligações duplas carbono-carbono estão localizadas entre o nono e o décimo sexto átomo de carbono e não conjugada, que demonstra apresentar baixa reatividade para serem polimerizadas diretamente por radicais, isso ocorre devido à presença de hidrogênios alílicos, que são boas armadilhas radicalares (OYMAN, *et al.*, 2005). Os principais processos químicos podem ser classificados como: epoxidação, hidroformilação, ozonólise, fotoquímica tio-enol e transesterificação (RAYCHURA, *et al.*, 2018; CHEN, *et al.*, 2018).

Epoxidação

A funcionalização dos ácidos graxos insaturados para a síntese de polióis de base biológica pode ser realizada com a abertura do anel epóxi com diferentes agentes químicos, tais como gás hidrogênio, ácidos orgânicos, aminas, haloácidos ou alcoóis. A natureza do reagente utilizado para a abertura do anel de epóxidos influencia nas propriedades do polioli ((KIRPLUKS, *et al.*, 2018; CHEN, *et al.*, 2018; ZHANG, *et al.*, 2015).

Hidroformilação dos óleos vegetais

A hidroformilação pode ser aplicada com sucesso a óleos vegetais insaturados.

Consiste na adição de um grupo formilo uma ligação dupla usando gás de síntese, primeiramente, convertidas em aldeídos na presença de catalisadores, como ródio ou cobalto (VANBESIEN, *et al.*, 2013; GU, *et al.*, 2002)

Ozonólise

Polióis com funcionalidade primária de álcool terminal podem ser obtidos a partir ácidos graxos insaturados a partir da reação de ozonólise e hidrogenação (YUE & NARINE, 2007). A ozonólise é um tipo de reação eficiente para a oxidação de um composto insaturado com clivagem oxidativa de ligações duplas. Ela ocorre entre um alceno e um ozônio (O_3), como agente oxidante. A seguir ocorre a sua hidrólise ao reagir com a água (H_2O) em presença de zinco (Zn) como catalisadores, formando aldeídos, seguida de hidrogenação para formar álcoois primários (DUMONT, *et al.*, 2013).

Reação fotoquímica tio-enol

Obtenção de polioliol a partir do óleo de rícino, por exemplo, é realizada na presença de um fotoiniciador, principalmente, o 2-hidroxi-2-metilpropiofenona, que inicialmente é decomposto pela luz UV em dois radicais livres. Eles ligam-se aos grupos tiol para formar radicais tiliicos. O processo se repete com grupos tiol formando um novo radical tiila, dando sequência a reação em cadeia radical. A formação do polioliol ocorre com a adição 2-mercaptoetanol às ligações duplas do óleo (ALAGI, P. *et al.* 2018).

Transesterificação

Outra abordagem para obter polióis a partir de óleos naturais é realizar a transesterificação das ligações éster de triglicerídeos de ácidos graxos usando diferentes álcoois polifuncionais (KIRPLUKS, *et al.*, 2018). Os poliois de base biológica podem ser sintetizados a partir de óleo vegetal com dietanolamina (DEA), trietanolamina (TEA) e glicerol (GL) em diferentes propores molares na presença de acetato de zinco como catalisador (STIRNA, *et al.*, 2012).

Além da produção de polióis naturais, também é possível a síntese de isocianatos. No entanto, a síntese de multi-isocianatos gera preocupações à saúde devido à química do isocianato. O método mais utilizado industrialmente é a reação utilizando fosgênio gasoso (altamente tóxico), em que são utilizadas aminas ou seus sais correspondentes (MIAO, *et al.*, 2014).

BIOMATERIAIS

Encontrar um material que se assemelhe ao tecido vivo, de maneira que o organismo possa reconhecê-lo como parte de sua estrutura e não como um agressor ao seu meio, revela um constante desafio no estudo de biomateriais.

Os biomateriais podem ser provenientes da natureza ou de laboratório a partir de vários métodos químicos (MOHANTY, *et al.*, 2002; GANDINI, 2008). Neste último caso, há uma atenção especial às investigações da produção desses materiais a partir de polímeros à base de óleo vegetal (PBOV), utilizando, por exemplo, óleos de linhaça, soja, buriti, peixe, etc (LLIGADAS, ET AL., 2010; MIAO, *et al.*, 2014; GUO, *et al.*, 2011).

Materiais compósitos de alto desempenho também são inseridos no contexto de utilização de matrizes de biopolímeros melhoradas com cargas orgânicas e inorgânicas (partículas, fibras, etc) de fontes sintéticas ou naturais. Eles podem ser planejados para apresentarem propriedades multifuncionais, como por exemplo, propriedades dielétricas ou antibacterianas (QUIRINO, *et al.*, 2014; BELGACEM & GANDINI, 2008) ao quais podem ser utilizados em sensores, retardantes de chamas, carreador de fármacos, que utilizam polímeros de base biológica (ZHANG, *et al.*, 2017).

Dentre os biomateriais utilizados na medicina destacam-se os dispositivos médicos desenvolvidos a partir de poliuretanas, devido a sua biocompatibilidade, propriedades mecânicas e propriedades versáteis. Neste contexto, será elucidado o trabalho de pesquisa do próprio autor, como forma de exemplificação de uma aplicação na área de reposição óssea, utilizando o óleo de buriti (*Mauritia flexuosa*) como uma matéria-prima promissora para produção de polímeros verdes devido à sua natureza multifuncional e as cadeias longas dos ácidos graxos, alta concentração de ácido graxos monoinsaturado (ácido oleico), tocoferóis e carotenos (OYMAN, *et al.*, 2005; KIRPLUKS, *et al.*, 20018)

O método de síntese utilizado foi a glicerólise, para a produção de monoacilglicerídeo de base biológica (derivado do óleo de buriti), sob baixas condições de temperatura, visando manter as propriedades bioativas do óleo. Para a produção da poliuretana foi utilizado como isocianato o hexametileno diisocianato (HDI). Algumas técnicas de caracterizações de materiais foram utilizadas para confirmação desses produtos, são elas: espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN ^1H e ^{13}C) e espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).

A Figura 2a mostra o espectro FTIR que revela a formação do poliálcool do óleo de buriti e da poliuretana do óleo de buriti (PU-OB), Figura 2b, a partir de vibrações características de cada molécula. O monoglicerídeo mostrou-se reativo com o hexametileno di-isocianato, já que o espectro FTIR não apresentou grupos isocianatos livres e identificou-se a presença de grupos $-\text{C}=\text{O}$ de grupos uretanos.

Baseado nessas informações e com propósitos de amenizar as limitações nas correções ou tratamentos defeitos ósseos, a pesquisa desenvolvida na Universidade Federal do Piauí (UFPI) visou um PU a partir do óleo de buriti para aplicações na reposição óssea. Para isso foi necessário realizar um defeito ósseo em ratos e preenchido o local com PU-OB e após 120 dias da eutanásia dos ratos o estudo histológico foi feito, mostrando excelentes propriedades osteoindutoras.

Atualmente, em clínicas de terapia restauradora para a regeneração óssea utilizam-

se ossos autólogos, aloenxertos, osso heterólogo desmineralizado ou substitutos ósseos (ALAGI, *et al.*,2018). Embora esses procedimentos clínicos sejam os mais comuns ainda apresentam inúmeras desvantagens, como o aumento do tempo de cirurgia, a dor no local doado, a colheita óssea é traumática e, muitas vezes, resulta em complicações além de provocar novas fraturas. Portanto, uma reconstrução de defeito ósseo pode se beneficiar enormemente de fontes alternativas.

A partir das caracterizações da PU o material foi submetido a teste *in vivo* em ratos (*Rattus norvegicus*) adultos machos, com 3 a 4 meses de idade, ao final do período experimental (120 dias do ato cirúrgico) os cortes histológicos foram examinados. A Fotomicrografia de defeito ósseo realizado em calvária de rato (Figura 3), preenchido com polímero de buriti, mostrando presença de tecido conjuntivo circundando as partículas do polímero e quantidade considerável de osso neoformado, projetando-se para região central mostrando um tecido conjuntivo rico em fibroblastos e partículas de polímero de buriti. Suas características, apresentava-se ora denso, ora frouxo, porém bem organizado e com presença de matriz osteóide e osteoblastos, sem presença de células inflamatórias em nenhuma das espécimes. Observando os cortes longitudinais, observa-se os defeitos preenchidos por tecido ósseo neoformado permeado por partículas de polímero de buriti, algumas bem delimitadas e circundadas por osteoblastos (Figura 3). A presença de tecido ósseo lamelar é evidente no contorno dos defeitos caracterizando neoformação óssea. Com base em nossa pesquisa, previmos que o PU a partir óleo e uma fonte promissora na aplicação com repositor ósseo.

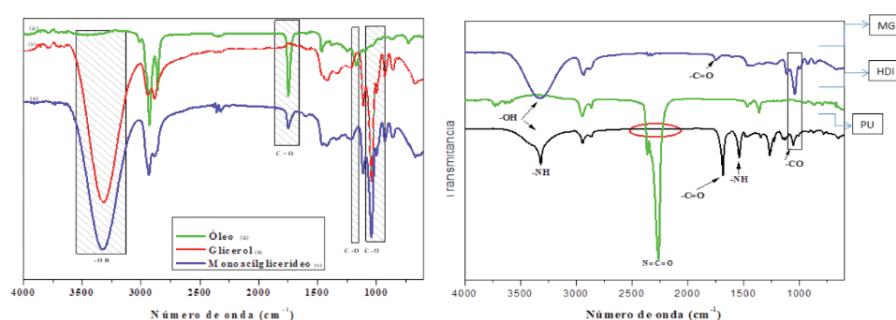


Figura 1: (a) Espectro de FT-IR da formação do poliálcool do óleo de buriti. (b) Espectro de FT-IR da poliuretana a partir do óleo do buriti.

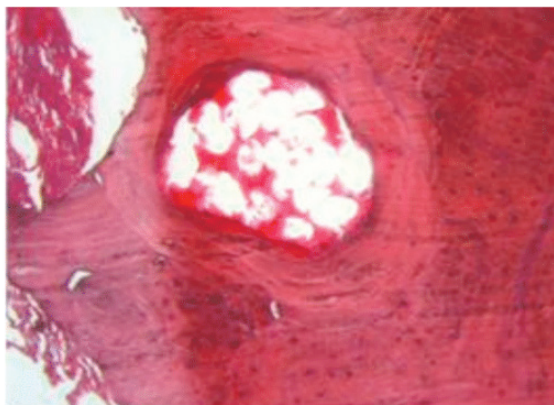


Figura 2: Fotomicrografia de defeito ósseo realizado em calvária de rato

CONCLUSÃO

Os polímeros à base de óleo vegetal são alternativas atraentes aos polímeros à base de petroquímicos, pois se trata de uma matéria-prima bastante versátil. No entanto, o grande desafio é produzir um polímero à base de óleo vegetal que tenha propriedades iguais ou superiores aos obtidos a partir de petróleo convencionais. A partir da utilização de óleos vegetais na produção de poliuretanas, classe de polímeros que apresentam diferentes estruturas, exibem diferentes características a depender das condições associadas à sua formação, sendo utilizadas em vários contextos industriais, como por exemplo, termoplásticos lineares e termofixos reticulados. Muitos deles são utilizados como biomateriais devido apresentarem propriedades funcionais. Quando aplicados como biomateriais apresentam excelente biocompatibilidade, como destacado neste capítulo. Em síntese, as perspectivas para poliuretanas à base de óleo vegetal continuam promissoras, dadas as necessidades de uma fonte alternativa aos polímeros à base de petróleo a longo prazo.

REFERÊNCIAS

ABDELMALIK AA, FOTHERGILL JC, DODD SJ, ABBOTT AP, HARRIS RC. Effect of sidechains on the dielectric properties of alkyl esters derived from palm kerneloil. In: 2011 IEEE International Conference on Dielectric Liquids. 2011, 4 pp.,<http://hdl.handle.net/2381/10332> [accessed Aug 2016].

ALAGI, P. *et al.* Functional soybean oil-based polyols as sustainable feedstocks for polyurethane coatings. *Ind. Crops Prod.* **113**, 249–258 (2018).

ALAM S, CHISHOLM BJ. Coatings derived from novel, soybean oil-based polymers produced using carbocationic polymerization. *J Coat Technol Res*, 2011;8:671–83.

BELGACEM MN, GANDINI A. Materials from vegetable oils: major sources, properties and applications. In: Belgacem MN, Gandini A, editors. *Monomers, polymers and composites from renewable resources*. Amsterdam: Elsevier Ltd; 2008. p. 17–39.

CAYLI G, KUSEFOG˘LU S. A simple one-step synthesis and polymerization of plant oil triglyceride iodo isocyanates. *J Appl Polym Sci* 2010;116(4):2433–40.

CHATTOPADHYAY DK, WEBSTER DC. Thermal stability and flame retardancy of polyurethanes. *Prog Polym Sci* 2009;34:1068–133.

CHEN, M. *et al.* Full substitution of petroleum-based polyols by phosphorus- containing soy-based polyols for fabricating highly flame-retardant polyisocyanurate foams. *Polym. Degrad. Stab.* **154**, 312–322 (2018).

DATTA J, GLOWINSKA E. Chemical modifications of natural oils and examples of their usage for polyurethane synthesis. *J Elastom Plast* 2014;46:33–42.

De ESPINOSA LM, MEIER MAR. Plant oils: the perfect renewable resource for polymer science? *Eur Polym J* 2011;47:837–52.

DESROCHES M, ESCOUVOIS M, AUVERGNE R, CAILLOL S, BOUTEVIN B. From vegetable oils to polyurethanes: synthetic routes to polyols and main industrial products. *Polym Rev* 2012;52:38–79.

DUMONT, M., KHARRAZ, E. & QI, H. Production of polyols and mono-ols from 10 North-American vegetable oils by ozonolysis and hydrogenation : A characterization study. *Ind. Crop. Prod.* **49**, 830–836 (2013).

GANDINI A. *Polymers from Renewable Resources: A Challenge for the Future of Macromolecular Materials*

GU, F. S. & YAG, Y. *Polymers from triglyceride oils.* **31**, 633–670 (2006).

GUNER FS, YAGCI Y, ERCIYES AT. *Polymers from triglyceride oils.* *Prog Polym Sci* 2006;31(7):633–70.

GUO A, JAVNI I, PETROVIC Z. Rigid polyurethane foams based on soybean oil. *J Appl Polym Sci* 2000;77:467–73.

GUO B, CHEN Y, LEI Y, ZHANG L, ZHOU WY, RABIE ABM, *et al.* Biobased poly (propylene sebacate) as shape memory polymer with tunable switching temperature for potential biomedical applications. *Biomacromolecules* 2011;12(4):1312–21.

GUO, A., DEMYDOV, D., ZHANG, W. & PETROVIC, Z. S. Polyols and Polyurethanes from Hydroformylation of Soybean Oil. **10**, 49–52 (2002).

GUO, A., FULLER, R., JAVNI, I. & PETROVIC, Z. S. Thermal Stability of Polyurethanes Based on Vegetable Oils. 1723–1734 (1999).

HUSIC S, JAVNI I, PETROVIC ZS. Thermal and mechanical properties of glass reinforced soy-based polyurethane composites. *Compos Sci Technol*, 2005;65:19–25.

JOHNSON NS, AYORINDE FO. Vernonia oil: conversion to a mixture of tertiary amines including N,N-dimethyl-(12S,13R)-epoxy-cis-9-octadecenyl amine. *J Am Oil Chem Soc* 2011;88(9):1425–30.

KIRPLUKS, M., KALNBUNDE, D., BENES, H. & CABULIS, U. Industrial Crops & Products Natural oil based highly functional polyols as feedstock for rigid polyurethane foam thermal insulation. *Ind. Crop. Prod.* **122**, 627–636 (2018).

KOOLEN, H. H. F., FELIPE, M. A., GOZZO, F. C., SOUZA, A. Q. L. DE & SOUZA, A. D. L. DE. Antioxidant , antimicrobial activities and characterization of phenolic compounds from buriti (*Mauritia fl exuosa L . f .*) by UPLC – ESI-MS / MS. *FRIN* **51**, 467–473 (2013).

LIANG, H. *et al.* Industrial Crops & Products Bio-based cationic waterborne polyurethanes dispersions prepared from different vegetable oils. *Ind. Crop. Prod.* **122**, 448–455 (2018).

LLIGADAS G, RONDA JC, GALIA M, CADIZ V. Plant oils as platform chemicals for polyurethane synthesis: current state-of-the-art. *Biomacromolecules* 2010;11:2825–35.

MAISONNEUVE, L., CHOLLET, G., GRAU, E. & CRAMAIL, H. Les nouvelles perspectives de l'oleochimie europeenne Vegetable oils : a source of polyols for polyurethane materials. **23**, (2016).

MEIER MA, METZGER JO, SCHUBERT US. Plant oil renewable resources as Green alternatives in polymer science. *Chem Soc Rev* 2007;36(11):1788–802.

MIAO, S, WANG P, SU, Z, ZHANG, S. Vegetable-oil-based polymers as future polymeric biomaterials. *Acta Biomaterialia* 10 (2014) 1692–1704.

MOHANTY A, MISRA M, DRZAL L. Sustainable bio-composites from renewable

MOSIEWICKI MA, ARANGUREN MI. A short review on novel biocomposites based on plant oil precursors. *Eur Polym J* 2013;49:1243–56.

MOSIEWICKI, M. A. & ARANGUREN, M. I. A short review on novel biocomposites based on plant oil precursors. *Eur. Polym. J.* (2013). doi:10.1016/j.eurpolymj.2013.02.034

MUTLU H, MEIER MAR. Castor oil as a renewable resource for the chemical industry. *Eur J Lipid Sci Tech* 2010;112(1):10–30.

OYMAN, Z. O., MING, W. & LINDE, R. VAN DER. Oxidation of drying oils containing non-conjugated and conjugated double bonds catalyzed by a cobalt catalyst. **54**, 198–204 (2005).

PACIOREK-SADOWSKA, J., BOROWICZ, M., TOMASZEWSKA, E. & LISZKOWSKA, J. Industrial Crops & Products *Oenothera biennis* seed oil as an alternative raw material for production of bio-polyol for rigid polyurethane-polyisocyanurate foams. **126**, 208–217 (2018).

PETROVIĆ, Z. S. Polyurethanes from Vegetable Oils Polyurethanes from Vegetable Oils. *Polymer Reviews*, 48:1, 109-155, (2008).

PFISTER, D. P., XIA, Y. & LAROCK, R. C. Recent Advances in Vegetable Oil-Based Polyurethanes. **50011**, 51–52 (2011).

QUIRINO RL, GARRISON TF, KESSLER MR. Matrices from vegetable oils, cashewnut shell liquid, and other relevant systems for biocomposite applications. *Green Chem* 2014;16:1700–15.

RAGAUSKAS AJ, WILLIAMS CK, DAVISON BH, BRITOVSEK G, CAIRNEY J, ECKERT CA, ET AL. The path forward for biofuels and biomaterials. *Science* 2006;311(5760):484–9.

RAYCHURA, A. J., JAUHARI, S., PRAJAPATI, V. S. & DHOLAKIYA, B. Z. Synthesis and performance evaluation of vegetable oil based wood finish polyurethane coating. *Bioresour. Technol. Reports* **3**, 88–94 (2018).

SHARMA, V. & KUNDU, P. P. Condensation polymers from natural oils. *Prog. Polym. Sci.* **33**, 1199–1215 (2008).

STIRNA, U., FRIDRIHSONE, A. & LAZDIN, B. Biobased Polyurethanes from Rapeseed Oil Polyols : Structure , Mechanical and Thermal Properties. (2012). doi:10.1007/s10924-012-0560-0

VANBESIEN, T., HAPIOT, F. & MONFLIER, E. Hydroformylation of vegetable oils and the potential use of hydroformylated fatty acids. **25**, 175–178 (2013).

VARATHARAJAN K, CHERALATHAN M. Influence of fuel properties and composition on NO_x emissions from biodiesel powered diesel engines: a review. *RenewSust Energ Rev* 2012;16:3702–10.

WILLIAMS CK, HILLMYER MA. Polymers from renewable resources: a perspective for a special issue of polymer reviews. *Polym Rev* 2008;48:1–10.

WOOL RP, KHOT SN, LASCALA JJ, BUNKER SP, LU J, THIELEMANS W, et al. Affordable composites and plastics from renewable resources: Part I: Synthesis of monomers and polymers. In: Lankey RL, Anastas PT, editors. *Advancing sustainability through green chemistry and engineering*. ACS Symp., vol 823. Washington, DC: American Chemical Society; 2002. p. 177–204.

YUE, J. & NARINE, A. S. S. Separation and Quantification of Vegetable Oil Based Polyols by High Performance Liquid Chromatography with Evaporative Light Scattering Detection. 803–807 (2007). doi:10.1007/s11746-007-1113-x

ZHANG CQ, XIA Y, CHEN RQ, HUH S, JOHNSTON PA, KESSLER MR. Soy-castor oil based polyols prepared using a solvent-free and catalyst-free method and polyurethanes therefrom. *Green Chem* 2013;15:1477–84.

ZHANG, C., DING, R. & KESSLER, M. R. Reduction of Epoxidized Vegetable Oils: A Novel Method to Prepare Bio-Based Polyols for Polyurethanes. *Macromol. Rapid Commun.* **2014**, *35*, 1068–1074.

ZHANG, C., GARRISON, T. F., MADBOULY, S. A. & KESSLER, M. R. Recent advances in vegetable oil-based polymers and their composites. *Prog. Polym. Sci.* **71**, 91–143 (2017).

ZHANG, C., MADBOULY, S. A. & KESSLER, M. R. Biobased Polyurethanes Prepared from Different Vegetable Oils. (2015). doi:10.1021/am5071333

ZLATANIC A, LAVA C, ZHANG W, PETROVIC ZS. Effect of structure on properties of polyols and polyurethanes based on different vegetable oils. *J Polym Sci Pol Phys* 2004;42(5):809–19.

PRODUÇÃO DE CARVÃO ATIVADO A PARTIR DA CASCA DE SEMENTES DE PINHÃO DA *Araucária angustifolia*

Data de aceite: 01/07/2020

Data de submissão: 27/05/2020

Alessandra Stevanato

Universidade Tecnológica Federal do Paraná –
Campus Londrina Departamento Acadêmico de
Química
Londrina – PR
<http://lattes.cnpq.br/9881117368267928>

Elizabeth Mello Nebes Murari

Universidade Tecnológica Federal do Paraná –
Campus Londrina Departamento Acadêmico de
Química
Londrina - PR
<http://lattes.cnpq.br/5695385186120931>

Elizabeth Mie Hashimoto

Universidade Tecnológica Federal do Paraná –
Campus Londrina Departamento Acadêmico de
Matemática
Londrina - PR
<http://lattes.cnpq.br/2277520677069307>

Cristiana da Silva

Universidade Federal da Grande Dourados
Faculdade de Ciências Exatas e Tecnologia
Dourados - MS
<http://lattes.cnpq.br/2680068218560864>

Délia do Carmo Vieira

Universidade Tecnológica Federal do Paraná –
Campus Londrina Departamento Acadêmico de
Engenharia de Materiais
Londrina - PR
<http://lattes.cnpq.br/8804475615271864>

Janksyn Bertozzi

Universidade Tecnológica Federal do Paraná –
Campus Londrina Departamento Acadêmico de
Química
Londrina - PR
<http://lattes.cnpq.br/8529424268926357>

RESUMO: A casca da semente da *Araucária angustifolia* apresenta-se como uma boa fonte de matéria prima para produção de carvão ativado devido a sua abundância, composição, sua estrutura vegetal contém um elevado porcentual de lignina, hemicelulose e celulose. Além disso, o consumo de sua semente é tradicional nos estados do sul do Brasil e sua casca geralmente é descartada. O preparo de carvão ativado é um processo que ocorre em duas etapas, a carbonização do precursor e a ativação. Na segunda etapa do processo, acontecem interações entre diferentes variáveis como: temperatura, tempo e concentração de

ativante que podem resultar em modificações nas propriedades de adsorção do carvão. Analisando as influências dessas variáveis por meio de planejamento experimental pode-se otimizar o processo de produção do carvão ativado.

PALAVRAS-CHAVE: Carvão ativado. Casca da semente de pinhão. Delineamento fatorial.

ACTIVED CHARCOAL FROM THE BARK PINION SEEDS OF *Araucária angustifolia*

ABSTRACT: The seed bark of *Araucaria angustifolia* is a good source of raw material for the production of activated charcoal due to its abundance, composition, its vegetal structure contains a high percentage of lignin, hemicellulose and cellulose. In addition, the consumption of its seed is traditional in the southern states of Brazil and its bark is usually discarded. Activated charcoal preparation is a two step process, precursor carbonization and activation. In the second step of the process, interactions between different variables such as: temperature, time and concentration of activator that can result in modifications in the adsorption properties of the coal. Analyzing the influences of these variables through experimental planning can optimize the process of production of activated carbon.

KEYWORDS: Activated charcoal. Peel of the pinion seed. Factorial design.

1 | INTRODUÇÃO

O carvão ativado (CA) é um material carbonáceo adsorvente utilizado para diferentes finalidades; adsorção de poluentes, tratamento de efluentes em estado gasoso ou líquido, usos medicinais e catálise (BRUM, 2018). A propriedade de adsorção dos CAs é resultado da área superficial altamente porosa formada por uma grande quantidade de poros de diferentes tamanhos interligados (MICHAILOF, 2008).

O termo “ativado” refere-se ao aumento da porosidade e da área superficial durante o processo de ativação, todavia sua área é calculada a partir da capacidade adsorção dos poros, ou seja, para a área total considera-se os sítios que adsorvem as moléculas (SCHETTINO, 2004). As propriedades de adsorventes do carvão ativado são influenciadas pelo processo de ativação e a matéria prima utilizada como precursor (WU *et al.*, 2008).

Os precursores para produção deste material carbonoso mais comuns são: carvão de origem mineral, resíduos orgânicos (bagaço de cana de açúcar, cascas de algodão, de arroz, de castanhas, de sementes) e materiais com grandes quantidades carbono em sua composição (GASPARD *et al.*, 2014).

Na literatura encontram-se vários modelos propostos para estrutura dos CAs, eles são materiais desordenados com estrutura planar do grafite e arranjo molecular hexagonal, dependente do grau de organização dos seus cristais, os átomos de carbono são hibridizados sp_2 com três elétrons distribuídos em orbitais híbridos possibilitando ligações σ e uma ligação π com o elétron livre no orbital (SCHETTINO, 2004; FUENTE *et*

al., 2003).

Os poros presentes na estrutura do CAs são classificados de acordo com União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) conforme o tamanho; microporos (inferior a 2 nm), mesoporos (entre 2 e 20 nm) e macroporos (maior que 20 nm). Os microporos constituem a maior da superfície do CAs, os macroporos apresentam baixa capacidade de adsorção por apresentarem diâmetro maior que as moléculas, os mesoporos são responsáveis pela maior contribuição de adsorção de molécula (ROUQUEROL *et al.*, 1994; SING *et al.*, 2014; NABAIS *et al.*, 2008).

1.1 Processo de produção

A produção de CAs inicia-se com a carbonização do material precursor, previamente selecionado, em temperaturas entre 600 °C ~ 900 °C e atmosfera inerte, comumente utilizando fluxo de gás nitrogênio, nessa etapa ocorre a remoção de gases H₂, CO₂, CO, CH₄, H₂O e componentes voláteis, resultando uma estrutura porosa primária de alto teor de carbono (XIA; SHI, 2016).

Os mecanismos da carbonização propostos por Mopoung (2008) são: a 150 °C a água presente no carvão é desorvida, entre 260 °C a 400 °C acontece a despolimerização e a quebra das ligações C-O e C-C e das moléculas de hemicelulose, celulose e lignina, acima de 400 °C as moléculas aromáticas começam a formar camadas e acima de 800 °C a decomposição térmica e o rearranjo das moléculas termina, resultando em um esqueleto de carbono.

1.2 Etapa de ativação

Durante a carbonização ou após, o material carbonoso é submetido a processo de ativação que pode ser física, química, ou por métodos não convencionais como ativação por meio de micro-ondas e hidrotermal (GASPARD *et al.*, 2014). Nessa etapa ocorre aumento da porosidade do carvão, decorrente da desobstrução de poros bem como formação de novos.

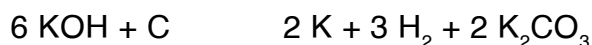
Na ativação física, o material carbonáceo é submetido a elevadas temperaturas entre 800 a 1100 °C sob fluxo de gás inerte, vapor de água ou mistura de gases (RAMOS *et al.*, 2009).

No processo de ativação química o material precursor carbonizado é impregnado com um agente químico como bases fortes, sais e ácidos, os mais usados de acordo com a literatura são: hidróxido de potássio (KOH) e ácido fosfórico (H₃PO₄), hidróxido de sódio (NaOH), cloreto de zinco (ZnCl₂), peróxido de hidrogênio (H₂O₂), ácido clorídrico (HCl) entre outros. Após o processo de impregnação, a mistura carvão e ativante é aquecida na faixa temperatura 450 °C a 900 °C dependendo do tipo ativante. (GASPARD *et al.*, 2014).

A ativação química com hidróxido de potássio é muito comum, visto que este

composto alcalino tem demonstrado ser muito seletivo no processo de ativação, pois provoca reações localizadas no material orgânico carbonizado proporcionando a formação de materiais com estrutura grafítica (MOPOUNG, 2008).

Segundo Lillo-ródenas, Cazorla-amorós e a Linares-solano (2003), o mecanismo de reação entre hidróxido de potássio e o material precursor segue a reação global:



Os compostos carbonato de potássio e óxido de potássio resultantes da reação são reduzidos a potássio metálico em temperaturas acima 700 °C.

De acordo com literatura, as variáveis que mais interferem no processo ativação química são: o tempo de ativação, temperatura e concentração de ativante (LILLO-RÓDENAS *et al.*, 2008; NABAIS *et al.*, 2008; HAMEED *et al.*, 2008).

1.3 Precursores

Os precursores de carvão ativado preferencialmente devem apresentar em sua estrutura grande quantidade de carbono e baixo teor de componentes inorgânicos, alguns exemplos de precursores extensamente utilizados na produção de carvão ativado é o carvão mineral, casca de coco, semente de açaí, resíduo de café, bagaço da cana de açúcar, casca de arroz, entre outros (GASPARD *et al.*, 2014; RAMOS *et al.*, 2009).

A utilização de resíduos agrícolas como precursor é uma alternativa ecológica que minimiza custos de produção do carvão ativado, essas biomassas geralmente apresentam elevado teor de lignina, hemicelulose e celulose, materiais ricos em carbono e com baixo teor de inorgânicos. (GASPARD *et al.*, 2014; DIAS *et al.*, 2007).

A *Araucária angustifolia* (Figura 1) popularmente conhecida como Pinheiro do Paraná ou Pinheiro brasileiro produz sementes expostas conhecidas como pinhão, estas possuem polpa rica em amido que é consumida pela população após cocção, sua casca é descartada, tornando se resíduo orgânico (RESENDE, 2016).



Figura 1: *Araucária angustifolia*.

Fonte: Autores.

1.4 Adsorção

A adsorção é processo de transferência de substâncias em duas fases como líquido-líquido, sólido-líquido. As moléculas adsorvidas são os adsorvatos e a substância que adsorve é o adsorvente. As propriedades adsorventes de um material dependem de sua constituição (GISI *et al.*, 2016).

As substâncias são adsorvidas por meio das interações eletrostáticas ou não eletrostáticas. Existem dois tipos de adsorção: a química (quimissorção) e a física (fissorção). A quimissorção ocorre por intermédio de ligações químicas entre as moléculas e a superfície, formando monocamadas, a fissorção através das interações de Van der Walls resultando em um processo reversível e a formação de multicamadas (SCHETTINO, 2004).

A energia de livre do processo é negativa, que permite os dois tipos de interações eletrostáticas e não eletrostáticas. As interações eletrostáticas ocorrem quando o adsorvato está dissociado em solução eletrolítica, as forças envolvidas podem ser atrativas ou repulsivas dependendo da densidade de carga do adsorvato. As forças envolvidas nas interações não eletrostáticas são atrativas e os tipos interações são: Van der Walls, ligações de hidrogênio e hidrofóbicas (DIAS, 2008).

A capacidade de adsorção do carvão ativado é influenciada pelo tamanho da molécula adsorvida, limitando o acesso aos poros, a solubilidade na fase além de grupos funcionais das moléculas que podem ser doadores ou receptores de elétrons interferindo nas interações eletrostáticas (MORENO-CASTILHA, 2003).

1.5 Planejamento de Experimentos

A otimização de um sistema tem como finalidade obter maior quantidade de benefícios a partir dele. Na Química Analítica, o termo otimização, significa monitorar as variáveis que interferem determinado processo e obter uma melhor resposta experimental. Para otimizar os experimentos emprega-se a análise estatística multivariada (BEZERRA *et al.*, 2008).

Em um experimento uma das maiores dificuldades é apontar quais variáveis influenciam nas propriedades desejadas do produto de interesse, bem como a interação dessas variáveis no sistema. Visto isso, uso do planejamento experimentos viabiliza a verificação dessas interações no processo (BEZERRA *et al.*, 2008; BARROS *et al.*, 2001).

As variáveis ou fatores são classificados como qualitativos (tipo de catalisador, reagente, equipamentos) e quantitativos (temperatura, tempo, pH). São chamadas de controláveis (fatores manipulados no processo) e incontroláveis (fatores sem manipulação) (MONTGOMERY 2012; BARROS *et al.*, 2001).

A metodologia de superfície de resposta (MSR) é um conjunto de dados matemáticos e estatísticos baseado no ajuste de modelos empíricos aos dados experimentais

resultante de um planejamento experimental empregando funções polinomiais, lineares ou quadráticas para caracterizar o processo, o (BEZERRA *et al.*, 2008).

Para construção da MSR é necessário um planejamento simétrico dos níveis das variáveis, em processos com duas ou mais variáveis, o planejamento composto central apresenta excelentes resultados, uma vez que são analisadas todas as combinações possíveis de níveis dos fatores no processo (MONTGOMERY, 2012).

Segundo Vargas (2010) e Bezerra (2008), o planejamento segue as seguintes características: os valores de α que representam a rotabilidade do planejamento, dependem da quantidade de variáveis e podem ser calculados a partir da equação:

$$\alpha = 2^{(k-p/4)}$$

Os números 1,41; 1,68 e 2,00 são utilizados para duas, três ou quatro variáveis conforme a Figura 2. O número total de experimentos no delineamento completo é determinado pela equação:

$$N = k^2 + 2k + cp$$

Onde K é número de fatores e cp o número de repetições do ponto central (VARGAS, 2010; BEZERRA *et al.*, 2008).

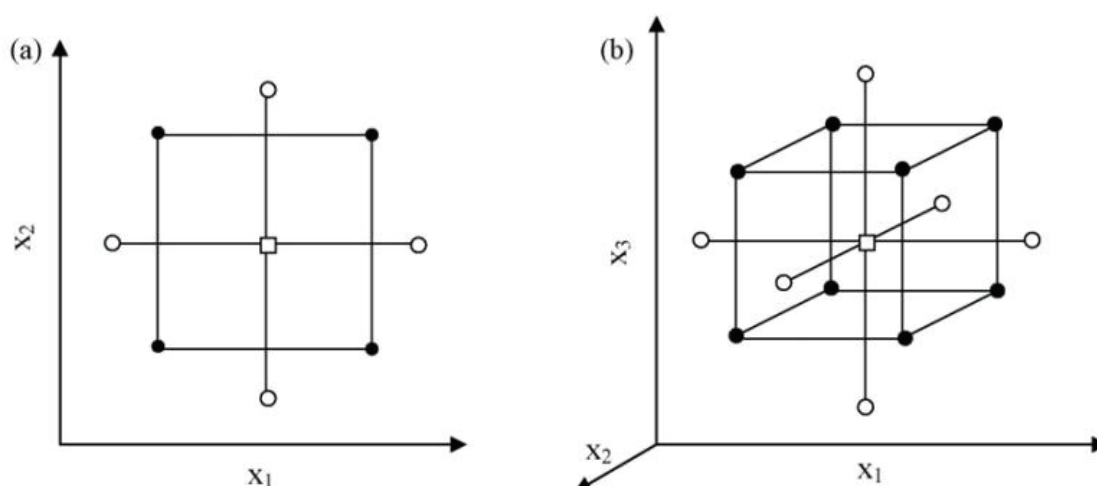


Figura 2: Ilustração do planejamento composto central para otimização. a) Duas variáveis ($\alpha=1,41$) e b) três variáveis ($\alpha=1,68$).

Fonte: Bezerra *et al.*, (2008).

1.6 Aplicações do carvão ativado

Os CAs são amplamente usados para diferentes aplicações na indústria. Por serem adsorventes versáteis e de baixo custo são empregados para descolorir, purificar, filtrar, desintoxicar e desodorizar em indústrias farmacêutica, alimentícia, química entre outras. A razão para tal versatilidade deve-se a grande área superfície que apresenta uma diversidade de tamanho de poros resultando na adsorção de uma grande variedade de adsorvatos em diferentes estados físicos matéria (SING, 2014; VARGAS, 2010).

Comercialmente, encontram-se os CAs do tipo pó e granular, que com frequência são empregados no tratamento de água para purificação, esses CAs necessitam apresentar uma área superficial tamanhos de poros adequados para remoção dos poluentes como pesticidas, toxinas, corantes, resíduos industriais (SING, 2014).

Consta na literatura muitos estudos sobre a aplicação de carvão ativado e tratamento de água para remoção de corantes (VARGAS *et al.*, 2010) (WU; TSENG, 2007), (WU; TSENG, 2008), adsorção de composto fenólicos (MICHAILLOF, 2008), remoção de metais e compostos clorados (GASPARD *et al.*, 2014).

Outra aplicação é a remoção, separação e armazenamento de gases poluentes, os carvões ativados com superfície microporosa tem a capacidade de adsorver as moléculas desses gases evitando a liberação na atmosfera. Além disso, CAs são empregados na recuperação de solventes orgânicos que são utilizados na fabricação de plásticos, borrachas, fibras sintéticas e tintas de impressão e na área medicinal são destinados para tratamento de intoxicações (SING, 2014).

2 | METODOLOGIA

2.1 Matéria-Prima

A matéria prima utilizada para preparação do carvão foi a casca da semente de pinhão da *Araucária angustifolia*. As cascas coletadas na comunidade local foram lavadas em água corrente seguido de água destilada, posteriormente procedeu a secagem a 105,0 °C em uma estufa da marca Quimis. Posteriormente as cascas foram trituradas e a granulometria padronizada na faixa de gramatura 150 ~ 300 μm em agitador eletromagnético da marca BERTEL e armazenou-se em ambiente seco em temperatura ambiente.

2.2 Materiais e equipamentos

Os materiais utilizados para a produção de carvão foram um reator cilíndrico de aço inoxidável horizontal com comprimento de 17,5 e 4,50 cm de diâmetro com duas tampas rosqueáveis com orifícios em ambas para permitir a entrada e saída do gás nitrogênio inserido dentro de uma mufla marca ZEZIMAQ modelo 2000F. Para passagem do fluxo de nitrogênio gasoso, utilizou-se um tubo de cobre de 1/4 conectado ao reator em uma extremidade e na outra a cilindro de gás nitrogênio. O comportamento térmico da amostra foi determinado utilizando um analisador termogravimétrico marca SHIMADZU, modelo TGA 51 H/51, massa de 18,535 mg de biomassa seca, aquecimento na faixa de 25 a 900 °C a uma taxa de 10 °C min^{-1} sob o fluxo de 20 $\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$ de gás nitrogênio.

2.3 Procedimento Experimental

A pirólise foi realizada adicionando 10,00 g de casca seca e triturada no interior do

reator de aço inoxidável, esse foi inserido no forno da mufla marca ZEZIMAQ modelo 2000 F. o reator foi conectado a um tubo de cobre de 6,35 mm o que permitiu a conexão ao cilindro de gás nitrogênio. A carbonização foi conduzida a 900 °C por 2 h sob o fluxo de gás nitrogênio em uma vazão de 150 mL min⁻¹.

O carvão obtido após a pirólise da biomassa foi impregnado com o ativante hidróxido de potássio (KOH) em diferentes razões de acordo com o planejamento estatístico (Tabela 1) juntamente de 10,00 mL de água destilada para facilitar o processo de homogeneização. A mistura foi colocada em uma cuba de ultrassom marca Cristófoli com frequência ultrassônica de 42 KHz por 20 min. Posteriormente realizou-se a secagem do carvão impregnado com KOH em estufa a 105 °C por 24 h.

Após secagem inseriu-se o carvão impregnado no interior do reator de aço inoxidável que foi introduzido dentro da mufla e aquecido por períodos de tempo e temperatura para cada carvão submete-se a um fluxo de gás nitrogênio de vazão de 150 mL min⁻¹ (Tabela 1).

Após o resfriamento do reator, a mistura resultante do processo de ativação foi lavada com solução de HCl 1,0 mol, seguida de lavagens com água de destilada até alcançar o pH próximo ou igual a 6,0. No final de cada lavagem o carvão ativado foi filtrado a vácuo. Ao término das etapas de lavagem, o carvão ativado foi colocado na estufa 105,0 °C por 24 h posteriormente foi armazenado em frascos de vidro.

A otimização do processo de ativação foi realizada através da construção de uma superfície de resposta gerada através de experimentos de um delineamento fatorial compósito central rotacional com 5 níveis, sendo otimizada as variáveis temperatura de ativação, tempo de ativação e razão ativante/carvão (Tabela 1).

O planejamento composto central rotacional realizado com 18 experimentos sendo 8 pontos fatoriais, 6 pontos axiais (dois pontos axiais, em cada eixo das variáveis, distantes 1,68 do centro do planejamento) e 4 replicatas no ponto central (Tabela 2).

Níveis codificados	Temperatura (C°)	Tempo de ativação (minutos)	Razão Ativante/carvão
1,68	943,9	120,0	7,00
1	833,9	103,8	5,79
0	672,0	80,00	4,00
-1	510,0	56,19	2,21
-1,68	400,0	40,00	1,00

Tabela 1: Níveis codificados de temperatura de ativação, tempo de ativação e concentração de ativante.

A capacidade de adsorção de azul de metileno dos carvões produzidos foi realizada de acordo com Cruz Junior (2010) com modificações. As análises foram realizadas em triplicata utilizando 0,100 g de cada carvão, adicionados em frascos erlenmeyers de 125

mL seguido de 50 mL de solução de azul de metileno 1200 mg L^{-1} , na sequência foram agitados durante 60 min a 150 rpm. Ao término da agitação, coletou-se 15,0 mL da mistura de cada frascos e centrifugou-se por 10 min com auxílio de tubos para centrifuga de 20,0 mL. A leitura foi realizada em um espectrofotômetro modelo GTA 96 no comprimento de onda 665 nm e as amostras foram diluídas quando necessário de forma que as absorvâncias se apresentassem dentro da faixa de concentração da curva analítica.

A construção da curva de calibração de azul de metileno foi realizada através da diluição da solução 1200 mg L^{-1} para as concentrações de 0,24; 0,48; 1,20; 2,40; 4,80; 6,00; $12,00 \text{ mg L}^{-1}$.

3 | RESULTADOS

3.1 Análise Termogravimétrica

A análise termogravimétrica (TG/DTG) é uma técnica analítica em qual a massa é monitorada em razão do tempo ou da temperatura (YANG *et al.*, 2007). Os resultados obtidos da análise termogravimétrica da casca da semente de pinhão estão representados na Figura 3 a seguir:

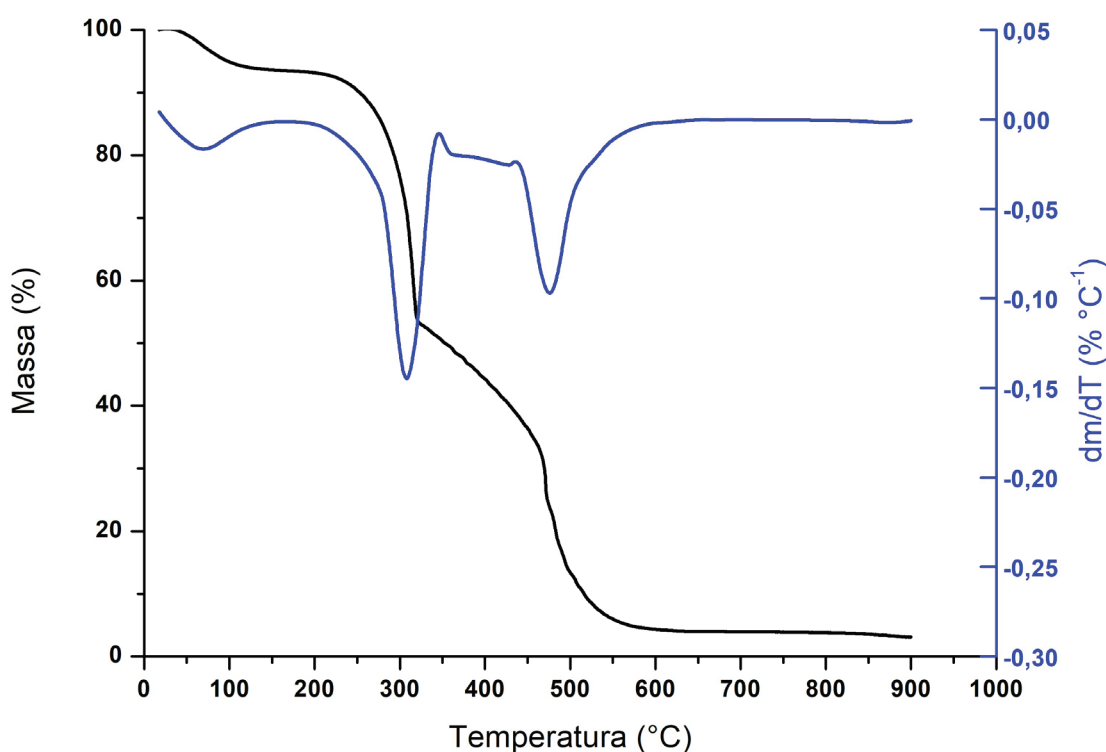


Figura 3: Curva TG/DTG da casca de semente de pinhão obtida a $10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, sob atmosfera dinâmica de N_2 (20 mL min^{-1}).

A primeira variação do processo em aproximadamente $100 \text{ }^\circ\text{C}$ é referente dessorção da água presente no material que corresponde a aproximadamente 5% de massa. A segunda variação apresenta decomposição de materiais voláteis, os gases SO_2 , CO_2 ,

NO_2 , H_2 , em aproximadamente 300 °C representando a maior perda de massa nessa faixa de temperatura.

A faixa de variação de 300 °C a 500 °C (Figura 3), observou-se a decomposição das moléculas lignocelulósicas que compõe o precursor corresponde a aproximadamente 70% de acordo com Yang *et al.* (2007), a hemicelulose degrada-se na faixa de temperatura entre 230 ~ 315 °C, a celulose entre 325 °C ~ 400 °C. A degradação da lignina é um processo lento e ocorre entre 160 °C a 900 °C. A estabilização da perda de massa do precursor ocorreu a partir de 600 °C e o percentual resultante do processo é de 4 %.

Mattos (2016) realizou análise termogravimétrica nas cascas da sementes de *Araucária Angustifolia* e relatou três variações no termograma: a primeira variação de temperatura na faixa de 50 °C a 100 °C representou a perda da água, a segunda na faixa, em aproximadamente 350 °C, a decomposição da holocelulose e a terceira em 450 °C a degradação da lignina.

Os resultados da análise termogravimétrica foram utilizados para a escolha da temperatura da etapa de carbonização.

3.2 Rendimento

O rendimento obtido da etapa de carbonização apresentou valor médio de 31,45% ± 1,48 esse valor é superior ao observado em outras biomassas, Li *et al.* (2008), carbonizou as cascas de coco e o resultado obtido foi 20,96% de rendimento, Michailof *et al.* (2008), realizou pirolise na casca de Oliveira e o rendimento foi de aproximadamente 25%, Hirata *et al.* (2002), produziu carvão ativado a partir da borra de café e obteve 29,05% de rendimento na etapa de carbonização.

O rendimento dos carvões após etapa de ativação nas condições do Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR) é apresentado na Tabela 2.

A faixa de rendimento verificadas nas condições do DCCR apresentou entre nesta etapa de 32,00 a 83,90% demonstrando a influência dos fatores analisados nesse parâmetro. A variação de temperatura e concentração do ativante e tempo podem interferir no rendimento dos CAs, Aznar (2011) analisou carvões ativados com H_3PO_4 em diferentes condições de ativação de temperatura (500 °C, 600 °C e 700 °C) e porcentagem de ativante (30%, 40%, 50%) obteve-se rendimentos na faixa de 35 % a 50%. Vargas (2010) otimizou o processo de preparo de carvão ativado com NaOH e obteve rendimentos entre 9,66 e 20,59%.

Wu, Tseng e Juang (2008), produziram carvão ativado com KOH a temperatura 780 °C por uma hora e obtiveram rendimento de 14,9% para madeira de pinho e 22,7% para casca de pistache.

A variação no rendimento após o processo de ativação pode estar relacionada à formação de poros com a concomitante volatilização do material proveniente do poro

gerado, também se deve atentar que condições muito severas de ativação podem provocar o colapso de micros e mesoporos gerando macroporos, condição indesejável devido a baixa capacidade de adsorção destes. Uma das formas de verificar as melhores condições de ativação é avaliando a capacidade máxima de adsorção do azul de metileno, que apresenta tamanho de molécula favorável à adsorção em mesoporos (MULLER *et al.*, 2019).

Experimentos	Temperatura (°C)	Tempo (min)	Razão ativante/carvão	Rendimento (%)
1	510,0 (-1)	56,19(-1)	2,21(-1)	60,2 %
2	834,0 (1)	56,19(-1)	2,21(-1)	50,8%
3	510,0(-1)	103,8(1)	2,21(-1)	83,9%
4	834,0(1)	103,8(1)	2,21(-1)	50,7%
5	510,0(-1)	56,19(-1)	5,79(1)	71,0%
6	834,0(1)	56,19(-1)	5,79(1)	46,0%
7	510,0(-1)	103,8(1)	5,79(1)	47,0%
8	834,0(1)	103,8(1)	5,79(1)	32,0%
9	400,0(-1,68)	80,00 (0)	4,00(0)	75,0%
10	943,9(1,68)	80,00(0)	4,00(0)	65,0%
11	672,0(0)	40,00(-1,68)	4,00(0)	62,0%
12	672,0(0)	120,0(1,68)	4,00(0)	58,0%
13	672,0(0)	80,00(0)	7,00(1,68)	61,0%
14	672,0(0)	80,00 (0)	1,00(-1,68)	77,8%
15	672,0(0)	80,00(0)	4,00(0)	59,0%
16	672,0(0)	80,00(0)	4,00(0)	56,7%
17	672,0(0)	80(0)	4,00(0)	57,7%
18	672,0(0)	80(0)	4,00(0)	58,8%

Tabela 2: Matriz do Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR) com as variáveis reais e codificadas e resultados obtidos para o rendimento dos carvões ativados.

3.3 Otimização das condições de ativação do carvão

O planejamento composto central rodável foi estabelecido com 18 experimentos sendo 8 pontos fatoriais, 6 pontos axiais (dois pontos axiais, em cada eixo das variáveis, distantes 1,68 do centro do planejamento) e 4 replicatas no ponto central. Os experimentos foram organizados de forma aleatória para prevenção erros sistemáticos e balancear o efeito das variáveis não-controláveis do sistema. Para identificar o erro puro e variância no sistema foram realizadas quatro repetições do ponto central (VARGAS, 2010; BEZERRA *et al.*, 2008; NASCIMENTO *et al.*, 2014).

Os valores das variáveis utilizados para cada experimento e os sinais dos níveis codificado (+1,0,-1) que são os valores inferiores e os -1,68 e 1,68 que representam os

eixos cartesianos (x, y, z) (Vargas, 2010). A variável resposta utilizada na otimização foi a capacidade máxima de adsorção do azul de metileno por grama de carvão (Tabela 3).

Ordem	$X_1^{(a)}(x_1)^{(b)}$ (°C)	$X_2^{(a)}(x_2)^{(b)}$ (min)	$X_3^{(a)}(x_3)^{(b)}$	Adsorção (mg g ⁻¹)
1	510,0 (-1)	56,19(-1)	2,21(-1)	71,75
2	834,0 (1)	56,19(-1)	2,21(-1)	168,47
3	510,0(-1)	103,8(1)	2,21(-1)	5,085
4	834,0(1)	103,8(1)	2,21(-1)	251,53
5	510,0(-1)	56,19(-1)	5,79(1)	61,92
6	834,0(1)	56,19(-1)	5,79(1)	561,69
7	510,0(-1)	103,8(1)	5,79(1)	64,65
8	834,0(1)	103,8(1)	5,79(1)	599,77
9	400,0(-1,68)	80,00 (0)	4,00(0)	35,69
10	943,9(1,68)	80,00(0)	4,00(0)	599,93
11	672,0(0)	40,00(-1,68)	4,00(0)	279,50
12	672,0(0)	120,0(1,68)	4,00(0)	419,30
13	672,0(0)	80,00(0)	7,00(1,68)	246,07
14	672,0(0)	80,00 (0)	1,00(-1,68)	82,68
15	672,0(0)	80,00(0)	4,00(0)	290,87
16	672,0(0)	80,00(0)	4,00(0)	328,58
17	672,0(0)	80(0)	4,00(0)	329,13
18	672,0(0)	80(0)	4,00(0)	339,51

Tabela 3: Matriz do (DCCR) com as variáveis reais e codificadas e resultados obtidos para adsorção de azul de metileno por grama de carvão.

(a) Valores reais: x_1 : Temperatura; x_2 Tempo; x_3 Razão ativante. (b) Valores codificados.

Verifica-se a influência dos fatores na capacidade de adsorção do CAs, apresentando faixa de adsorção de 5,085 a 599,931 mg g⁻¹. O maior valor de adsorção foi observado no experimento 8 realizado sob as condições de ativação 835°C; 103,8 minutos; 5,79:1 de razão ativante/carvão e o experimento 10 com as seguinte condições 944 °C, 80 minutos e 4:1 apresentaram adsorção 599,77 e 599,93 mg g⁻¹ respectivamente.

Vargas (2010) avaliou a produção de carvão por meio de planejamento composto rodável central e observou que a mudança das condições resultou em variação na área superficial e no rendimento dos CAs.

3.3.1 Efeitos lineares, quadráticos e de interação em relação a adsorção

A análise de variância é um método estatístico que fragmenta em um conjunto de

dados a variação total para examinar as hipóteses dos parâmetros do modelo (HUIPING *et al.*,2007). Os resultados do modelo de regressão dos experimentos para avaliar os efeitos lineares, quadráticos e de interação das três variáveis estão descritos nas Tabelas 4 e 5.

	Estimativa	Erro Padrão	Valores t	Valor-P
Intercepto	329,16	27,323	12,049	2,081e ⁻⁰⁶ ***
X1	170,47	14,817	11,5048	2,954 e ⁻⁰⁶ ***
X2	21,348	14,817	1,4408	0,1876
X3	77,160	14,819	5,2076	0,0008148***
X1:x2	23,134	19,351	1,1955	0,2661
X1:x3	86,466	19,351	4,4684	0,002088**
X2:X3	3,0512	19,351	0,1577	0,8786
X1 ²	-14,488	15,412	-0,9400	0,3741
X2 ²	-3,2172	15,412	-0,2088	0,8399
X3 ²	-67,496	15,412	-4,3795	0,002350*

Tabela 4: Efeitos das variáveis de produção do carvão sobre a capacidade máxima de adsorção de azul de metileno.

Na Tabela 4 está descrito os valores resultantes do modelo de regressão, observa-se que o intercepto, x_1 (temperatura), x_3 (razão ativante/carvão), x_3^2 e $x_1:x_3$ (interação de temperatura com razão ativante/carvão), apresentam valores de p inferiores a 0,05 demonstrando que são fatores significantes, entretanto x_2 (tempo), $x_1:x_2$, $x_2:x_3$, x_1^2 , x_2^2 tem os valores de p superiores a 0,05 demonstrando que não são significativos.

Verificou-se por meio da análise de dados que existe interação entre fatores e a significância dos efeitos lineares de x_1 e x_3 , os altos valores da estimativa indicam sua importância no processo, no entanto x_1 é maior que x_3 apontando que a temperatura tem maior significância que a razão ativante no processo.

Reffas *et al.*, (2010) impregnou carvões com diferentes quantidades de H_3PO_4 para investigar a influência do fator razão ativante/carvão na área superficial e na adsorção, os resultados foram significativos, o aumento da área superfície e na quantidade de mesoporos foi proporcional ao acréscimo de ativante.

Aznar (2011) identificou o efeito da interação dos fatores da temperatura e concentração de ativante, relatou que em seus experimentos as amostras com concentração de 50% obtiveram acréscimo na área superficial conforme o aumento da temperatura.

Os efeitos dos coeficientes confirmam a interação entre temperatura e concentração do ativante e apenas o fator concentração do ativante tem efeito quadrático significativo, todavia o valor de x_3^2 é negativo indicando que o aumento da concentração pode diminuir

a capacidade de adsorção.

Vargas (2010) obteve na análise de variância, os efeitos quadráticos negativos e significativos em (x_1^2) e (x_2^2) e constatou que os dois fatores contribuem para a diminuição da área superficial em valores fora da região experimental. Na Tabela 5, contém os fatores significantes da Tabela 4 utilizados para elaboração do modelo de regressão quadrática ajustado.

	Estimativa	Erro padrão	Valores t	Valor-P
Intercepto	329,16	27,323	12,049	2,081e ⁻⁰⁶
X1	170,47	14,817	11,5048	2,954 e ⁻⁰⁶
X3	77,160	14,819	5,2076	0,0008148
X1:x3	86,466	19,351	4,4684	0,002088
X3 ²	-67,496	15,412	-4,3795	0,002350

Tabela 5: Efeitos significativos sobre a capacidade máxima de adsorção de azul de metileno.

O modelo de regressão quadrático elaborado com os efeitos lineares e quadráticos significantes pela análise de dados do experimento para adsorção é dado pela equação quadrática a seguir:

$$Y = 329,16 + 170,47x_1 + 77,160x_3 - 67,496x_3^2 + 86,466x_1x_3$$

A Superfície de resposta para a capacidade de adsorção de azul de metileno (mg g) em função das variáveis x_1 temperatura e x_3 razão ativante é apresentada na Figura 4.

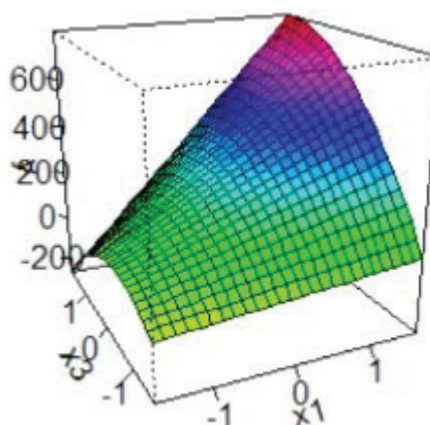


Figura 4: Superfície de resposta da capacidade de adsorção de azul de metileno (mg g^{-1}) em função das variáveis x_1 temperatura e x_3 razão ativante.

Analisando o gráfico pode-se verificar que os pontos de temperatura (x_1) e razão (x_3) que resultaram em maior adsorção ocorrem nos níveis codificados (1,1) representam a temperatura 834,0 °C, 5,79 de razão ativante/carvão. O experimento 8 foi realizado nessas condições e obteve o resultado 599,77 mg/g de adsorção de azul de metileno.

O ativante químico degrada parcialmente o material carbonoso, desobstruindo e produzindo poros por meio da desidratação, a temperatura intensifica as taxas de reações

entre carvão e ativante. (GASPARD *et al.*, 2014; VARGAS, 2010).

Reddy *et al.* (2015), produziram carvão ativado a partir das sementes de palmas em diferentes condições de temperatura, tempo e concentração, os resultados apontaram que temperatura e o tempo de ativação apresentam significativos na adsorção de azul de metileno. Por outro lado, temperatura muito baixas, pode não ocorrer um aumento satisfatório de quantidade de poros reduzindo a capacidade de adsorção (PEREIRA *et al.*, 2008).

O aumento da razão ativante resulta em acréscimo na capacidade adsorção, Wu e Tseng (2008) verificou o aumento da adsorção de corantes em carvões ativados com maior razão ativante, fato que também foi constatado por Prahas e Yoga Kartika (2007), que ao avaliar o carvão ativado proveniente de resíduos de jaca observou que com aumento da temperatura e da quantidade de ativante ocorreu maior formação de mesoporos e o alargamento de microporos para mesoporos resultando em maior adsorção na superfície dos CAs.

Em condições semelhantes Tan, Ahmad e Hameed (2008), obtiveram o carvão ótimo nos pontos temperatura 816 °C , tempo 1 hora de ativação e a razão de 3,9 de hidróxido de potássio com rendimento de 15,5% e capacidade de adsorção de azul de metileno de 434,78 mg/g, Reddy *et al.*, (2015) otimizou o processo de ativação por meio da metodologia de superfície de resposta e os pontos ótimos de suas análises foram 500°C; razão de ativante 3,1 e o 71,4 min resultando em 445,7 mg/g de capacidade de adsorção e em uma área superficial de 846,7 m²/g.

4 | CONCLUSÕES

A casca da semente de pinhão *Araucaria Angustifolia*, demonstrou ser uma boa alternativa para fabricação do carvão ativado apresentando elevado teor de carbono fixo.

A otimização das condições de ativação do carvão de casca de pinhão empregado DCCR e variável resposta o a capacidade de adsorção do corante azul de metileno apresentou condições ótimas utilizando temperatura de 834,0 °C, e razão ativante/carvão de 5,79, e não apresentou efeito significativo o tempo de ativação na faixa de tempo estudada.

Os valores otimizados de capacidade de adsorção demonstram que o carvão produzido apresenta elevada área superficial composta de mesoporos, apresentando-se como um forte candidato para futuros estudos visando a remoção de inúmeros xenobióticos em matrizes aquosas.

REFERÊNCIAS

- AZNAR, J. S. **Characterization of activated carbon produced from coffee residues by chemical and physical activation**. 2011. 60 f. Master Thesis (Master degree in Chemical Engineering) – KTH Chemical Science and Engineering, Stockholm, 2011.
- BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria**. 2. ed. Campinas: Unicamp, 2003.
- BEZERRA, M. A. *et al.* Response surface methodology (RSM) as a tool for optimization in analytical. **Talanta**, v. 76, p. 965–977, 2008.
- BRUM, S. S. *et al.* Preparação e caracterização de carvão ativado produzido a partir de resíduos do beneficiamento do café. **Química Nova**, v. 31, n. 5, p. 1048–1052, 2008.
- CRUZ JUNIOR, O. F. **Produção de carvão ativado a partir de produtos residuais de espécies nativas da região amazônica**. 2010. 73 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica e de Materiais) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2010.
- DEGISI, S. *et al.* Characteristics and adsorption capacities of low-cost sorbents for wastewater treatment: A review. **Sustainable Materials and Technologies**, v. 9, p. 10–40, 2016.
- DIAS, J. M.; ALVIM-FERRAZ, M. C. M. Activated carbon in landfill leachate treatment. *New Topics in Water Resources Research and Management*, p. 137-166, 2008.
- DIAS, J. M. *et al.* Waste materials for activated carbon preparation and its use in aqueous-phase treatment: a review. **Journal of Environmental Management**, v. 85, n. 4, p. 833–846, 2007.
- FUENTE, E. *et al.* Infrared spectroscopy of carbon materials: a quantum chemical study of model compounds. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 107, p. 6350–6359, 2003.
- GASPARD, S. *et al.* activated carbon from biomass for water treatment. **Green Chemistry Series**, Guadeloupe, n. 25, p. 46–105, 2014.
- HAMEED, B. H.; TAN, I. A. W.; AHMAD, A. L. Optimization of basic dye removal by oil palm fibre-based activated carbon using response surface methodology. **Journal of Hazardous Materials**, v. 158, n. 2-3, p. 324–332, 2008.
- HIRATA, M. *et al.* Adsorption of dyes onto carbonaceous materials produced from coffee grounds by microwave treatment. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 254, n. 1, p. 17–22, 2002.
- HUIPING, Li *et al.* Technologic parameter optimization of gas quenching process using response surface method. **Computational Materials Science**, v. 38, n. 4, p. 561–570, 2007
- LI, W. *et al.* Effects of carbonization temperatures on characteristics of porosity in coconut shell chars and activated carbons derived from carbonized coconut shell chars. **Industrial Crops and Products**, v. 28, n. 2, p. 190–198, 2008.
- LILLO-RÓDENAS, M. A.; CAZORLA-AMORÓS, D.; LINARES-SOLANO, A. Understanding chemical reactions between carbons and NaOH and KOH - An insight into the chemical activation mechanism. **Carbon**, v. 41, p. 267–275, 2003.
- LOZANO-CASTELLÓ, D. *et al.* Carbon activation with KOH as explored by temperature programmed techniques, and the effects of hydrogen. **Carbon**, v. 45, p. 2529–2536, 2007.

MATTOS, B. D. *et al.* Thermosetting composites prepared using husk of pine nuts from *araucaria angustifolia*. **Polymer Composites**, v. 39, n. 2, p. 476-483, 2016.

MICHAILOF, C.; STAVROPOULOS, G. G.; PANAYIOTOU, C. Enhanced adsorption of phenolic compounds, commonly encountered in olive mill wastewaters, on olive husk derived activated carbons. **Bioresource Technology**, v. 99, p. 6400–6408, 2008.

MONTGOMERY, D. C. **Design and Analysis of Experiments**. 8th ed. New York: J. Wiley, 2012. 757 p.

MORENO-CASTILLA, C. Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials. **Carbon**, v. 42, n. 1, p. 83–94, 2004.

MOPOUNG, S. Surface Image of Charcoal and Activated Charcoal from Banana Peel. **Journal of Microscopy Society Of Thailand**, S. Mopoung, p. 15-19, 2008.

NABAIS, J. V. *et al.* Influence of preparation conditions in the textural and chemical properties of activated carbons from a novel biomass precursor: The coffee endocarp. **Bioresource Technology**, v. 99, p. 7224–7231, 2008.

NASCIMENTO, R. F. *et al.* **ADSORÇÃO**: aspectos teóricos e aplicações ambientais. 1. ed. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014.

PEREIRA, E. *et al.* Preparação de carvão ativado em baixas temperaturas de carbonização a partir de rejeitos de café: utilização de FeCl_3 como agente ativante. **Química Nova**, v. 31, n. 6, p.1296–1300, 2008.

PRAHAS, D.; YOGA KARTIKA, A. T. Activated carbon from jackfruit peel waste: preparation, characterization, and its application on methylene blue adsorption. 2007. Tese de Doutorado. Widya Mandala Catholic University Surabaya.

RAMOS, P. H. *et al.* Produção e caracterização de carvão ativado produzido a partir do defeito preto, verde, ardido (PVA) do café. **Química Nova**, v. 32, n. 5, p. 1139–1143, 2009.

REDDY, K. S. K.; SHOAIBI, A. A; SRINIVASAKANNAN, C. Preparation of porous carbon from date palm seeds and process optimization. **International Journal of Environmental Science and Technology**, v. 12, p. 959–966, 2015.

REFFAS, A. *et al.* Carbons prepared from coffee grounds by H_3PO_4 activation: characterization and adsorption of methylene blue and nylosan red N-2RBL. **Journal of Hazardous Materials**, v. 175, p. 779–788, 2010.

REZENDE, S. C. de. **Valorização da casca do pinhão, um subproduto da semente de *Araucaria angustifolia*, para produção de materiais poliméricos**. 2016. 110 f. Dissertação (Mestrado em Qualidade e Segurança Alimentar). Instituto Politécnico de Bragança, Bragança, 2016.

ROUQUEROL, J. *et al.* Recommendations for the characterization of porous solids. **International Union of Pure and Applied Chemistry**, v. 66, n. 8, p. 1739–1758, 1994.

SCHETTINO JUNIOR, M. Â. **Ativação Química do Carvão de Casca de Arroz Utilizando NaOH**. 2004. 78 f. Dissertação (Mestrado em Física)-Departamento de Física e Ciências Exatas, Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2004.

SING, Kenneth S. W Adsorption by Active Carbons. **Adsorption By Powders And Porous Solids: principles, methodology and applications**, p. 322-383, 2014.

TAN, I. A. W.; AHMAD, A. L.; HAMEED, B. H. Optimization of preparation conditions for activated carbons from coconut husk using response surface methodology. **Chemical Engineering Journal**, v. 137, n. 3, p. 462–470, 2008.

VARGAS, A. M. M. **Preparação e caracterização de carvões ativados obtidos a partir de vagens de flamboyant (*Delonix regia*) mediante ativação química com NaOH.** 2010. 88 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Departamento de Química do Centro de Ciências Exatas, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2010.

WU, F-C.; TSENG, R-L. High adsorption capacity NaOH-activated carbon for dye removal from aqueous solution. **Journal of Hazardous Materials**, v. 152, n. 3, p. 1256–1267, 2008.

XIA, C.; SHI, S. Q. Self-activation for activated carbon from biomass: theory and parameters. **Green Chemistry**, v. 18, n. 7, p. 2063–2071, 2016.

YANG, H. *et al.* Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. **Fuel**, v. 86, n. 12-13, p. 1781–1788, 2007.

NÚCLEO ATÔMICO E A ENERGIA NUCLEAR: O USO DOS RADIOISÓTOPOS NA MEDICINA

Data de aceite: 01/07/2020

Data de submissão: 15/04/2020

Gilvana Pereira Siqueira

Universidade Federal do Maranhão - UFMA

São Luis – Maranhão

<http://lattes.cnpq.br/0585656250415444>

José Antônio de Oliveira Junior

Universidade Federal do Maranhão - UFMA

São Luis – Maranhão

<http://lattes.cnpq.br/9046431997118723>

RESUMO: Este trabalho visa primeiramente apresentar, o núcleo atômico, a sua descoberta por Ernest Rutherford em 1911, e do nêutron por James Chadwick 1932, descobertas essas responsáveis pelo desenvolvimento do estudo do núcleo e da sua aplicação. Em seguida, se discute a energia nuclear através da radioatividade, o tempo de meia-vida dos núcleos atômicos, o uso dos radioisótopos e a sua aplicação na medicina, nos diagnósticos e nos tratamentos, demonstrando a relevância desses nos avanços na detecção e tratamento de diversas doenças, como nas terapias importantes no combate a doenças como o câncer, propiciados pelo desenvolvimento

do estudo da energia nuclear e de sua aplicabilidade. Desta forma, demonstrando a necessidade de se conhecer melhor a função e impactos provocados pelos radioisótopos, a fim de proporcionar procedimentos seguros e eficazes nas mais diversas áreas da medicina. **PALAVRAS-CHAVE:** Núcleo atômico, Energia nuclear, Radioisótopos, Medicina nuclear.

**ATOMIC NUCLEUS AND NUCLEAR ENERGY:
THE USE OF RADIOISOTOPES IN MEDICINE**

ABSTRACT: This work aims to present topics related to the atomic nucleus, its discoveries and applications. Afterwards, nuclear energy is discussed throughout relevant topics related to radioactivity, the half-life of atomic nuclei, the use of radioisotopes and their application in medicine, diagnostics and treatments, demonstrating their relevance in advances in the detection and treatment of several diseases. These can be mentioned in therapies to combat cancer, provided by the development of the study of nuclear energy and its applicability. Thus, demonstrating the need to better understand the function and impacts caused by radioisotopes, in order to ensure safe and effective procedures in the most diverse areas of medicine.

KEYWORDS: Atomic nucleus, Nuclear energy,

1 | INTRODUÇÃO

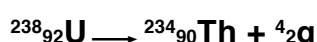
O modelo atômico sofreu, ao longo da história, várias transformações. O modelo atômico de Rutherford é essencial no estudo do átomo e principalmente do seu núcleo, por ser uma das descobertas mais importantes do início do século XX, e contradizer as leis do eletromagnetismo clássico. (CALUZI e MARQUES, 2003). Ele inferiu que o átomo deveria possuir uma força eletrostática descomunal, e esta força teria de ser exercida por um corpo de massa considerável, pois o elétron sendo uma partícula leve poderia deslocar-se facilmente por meio das partículas α (massa superior). Assim, graças a tais suposições, foi possível chegar à conclusão da existência do núcleo. (MAHAN e MYERS, 1972).

Em 1932 foi descoberto o nêutron, por James Chadwick. Como o nêutron não tem carga elétrica, não é desviado em campos elétricos, nem em campos magnéticos, o que dificulta a sua observação. Graças à sua neutralidade, ou ausência de carga elétrica, o nêutron possui a capacidade de adentrar a matéria sem sofrer repulsão pelas cargas positivas e negativas presentes nos átomos em sua proximidade. Devido a este fato, faz-se o “bombardeamento” de átomos com nêutrons (SALMERON, 2004).

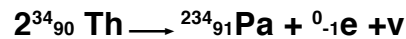
A maioria dos elementos químicos é composta de partículas de pesos diferentes e com o mesmo número atômico, os isótopos. O número de nêutrons no núcleo pode ser variável, pois eles não possuem carga elétrica, assim, um mesmo elemento químico pode ter massas diferentes, e átomos de um mesmo elemento químico que possuem número de massas diferentes são denominados de isótopos. (CARDOSO, 2012).

Existem mais de 250 isótopos estáveis na natureza, e são conhecidos mais de 3 mil instáveis. Destes, apenas um número próximo à 80 dos isótopos são ocorridos naturalmente. A estes, atribuem-se a denominação de radioisótopos (isótopos radioativos instáveis), visto sua facilidade de sofrerem um processo designado por decaimento radioativo ou desintegração radioativa. A ocorrência de radioisótopos é natural para todos os elementos, contudo, átomos com número atômico maior ou igual ao chumbo ($Z > 82$) só podem ser obtidos em suas formas radioisotópicas. (IPEN, 2016).

A partir do aquecimento de uma rocha de urânio sobre um filme fotográfico virgem se descobriu um fenômeno, “algo” que saía dessa rocha, denominado por raios ou radiações, assim, caracterizou-se tal fenômeno como radioatividade e os elementos que apresentam essa propriedade foram chamados de radioativos. (CARDOSO, 2012). Os isótopos instáveis, ou seja, aqueles que sofrem decaimento são chamados de radionuclídeos ou radioisótopo. (MORSCH, 2019). Muitos elementos pesados são radioativos. Como exemplo, temos o decaimento radioativo do principal isótopo do urânio:



A partícula α (alfa) que é liberada é um núcleo de hélio. O isótopo do tório é também radiativo, obedecendo à transformação:



O tempo de meia-vida é o tempo necessário para um radionuclídeo em um organismo diminuir sua atividade pela metade como um resultado combinado da eliminação biológica e do decaimento radioativo. A meia-vida efetiva é importante para o cálculo da dose do radiofármaco a ser administrada e no monitoramento da quantidade de exposição à radiação, que é específico para cada isótopo.

Para demonstrar este fato, apresenta-se o caso do iodo-131, que é utilizado na Medicina Nuclear em exames de tireoide, e possui tempo de meia-vida de oito dias; decorridos tais 8 dias, a atividade ingerida pelo paciente é diminuída pela metade e assim sucessivamente passado mais oito dias. Desta forma, após 80 dias ou o tempo de 10 meias-vidas será atingido um valor de atividade 1000 vezes menor que o inicial (CARDOSO, 2012). Visto o mencionado, são diversas as aplicações dos materiais radioativos na medicina. Este trabalho busca elucidar esta descoberta marcante na ciência e mencionar algumas destas.

2 | METODOLOGIA

Neste trabalho, realizaram-se revisões de literatura em sites de pesquisa acadêmica como: Scielo, Portal de Periódicos da CAPES/MEC, Google Acadêmico, Anais de eventos e em Revistas. Foram utilizados, ainda, os acervos da biblioteca da Universidade Federal do Maranhão.

Para a elaboração deste capítulo, foram utilizados artigos científicos, trabalhos de Conclusão de Curso, e apostilas de entidades referentes ao tema de pesquisa, esses foram selecionados e analisados de acordo com o interesse da pesquisa.

As palavras-chave utilizadas para pesquisa em sites acadêmicos foram: núcleo atômico, energia nuclear, radioisótopos, e medicina nuclear.

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

Com a ampliação do estudo do núcleo e da radioatividade, o uso dos radioisótopos ou radionuclídeos, têm se tornado de suma importância na detecção e no tratamento das mais diversas doenças pela Medicina Nuclear. Na medicina nuclear os radioisótopos são utilizados tanto em diagnósticos como terapias. (CARDOSO, 2012). São usados no tratamento de câncer por meio da radioterapia, a qual remove do corpo humano parte do tecido cancerígeno por indução de morte celular causada pela radiação emitida na área problemática (OKUNO e YOSHIMURA, 2010).

Os radioisótopos ao serem administrados nos pacientes, emitem radiações a partir

do órgão a ser tratado. Um exemplo prático como já exposto, trata-se do Iodo (I_{131}), que emite tanto partículas betas quanto radiação gama, e tem tempo de meia-vida de oito dias. Para o seu diagnóstico, o paciente com condições na tireoide ingere uma solução de iodo-131, que vai ser absorvido pela glândula. O processo ocorre da seguinte forma, ao passar um detector na frente do pescoço do paciente, observa-se se o Iodo ingerido foi muito ou pouco absorvido pela glândula tiroide. Em seguida, o radiodiagnóstico é possibilitado por comparação com um mapa padrão de uma glândula tiroide normal. A mesma técnica é usada para o mapeamento do fígado e do pulmão. (CARDOSO, 2012).

A utilização de fármacos a partir de radioisótopos, os radiofármacos, introduziu a possibilidade de diferentes aplicações terapêuticas nos mais diversos tratamentos, como a iodoterapia, a radioimunoterapia, a terapia radionuclídica com o uso de receptores peptídicos, terapia intravascular para prevenção de reestenose das artérias coronárias, radiosinovectomia, a terapia radionuclídica transarterial, assim como, no tratamento de metástases ósseas, em doenças benignas e mieloproliferativas. (SANTOS e BOLOGNESI, 2014 apud OYEN, 2007). Os radiofármacos usados em medicina no Brasil, em grande parte, são produzidos pela CNEN através de seus institutos (Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear-CDTN/MG), Instituto de Engenharia Nuclear-IEN / RJ e o Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN/ SP). (CARDOSO, 2012).

O tecnécio-99 (Tc-99m), por exemplo, é utilizado para a obtenção de mapeamentos (cintilografia) de diversos órgãos como: a cintilografia renal, cerebral, hepatobiliar (fígado), pulmonar e óssea; no diagnóstico do infarto agudo do miocárdio e em estudos circulatórios; e na cintilografia de placenta. (CARDOSO, 2012).

Fontes radiativas de césio-137 e cobalto-60 são usadas para destruir células de tumores, uma vez que estas são mais sensíveis à radiação do que os tecidos normais do corpo humano são. (CARDOSO, 2012). Um aparelho muito utilizado nesse caso trata-se da bomba de cobalto que é uma fonte radiativa de Cobalto-60, encapsulada, hermeticamente fechada e blindada, com o objetivo de impedir a passagem da radiação.

Utilizado no tratamento de metástases ósseas, o Estrôncio-89 mimetiza o metabolismo do Cálcio no corpo humano. (ALMEIDA, 2009). Existem relatos da utilização de ouro-198 (^{198}Au) em alguns estudos hepáticos, do estrôncio-85 (^{85}Sr), em estudos ósseos substituindo o cálcio-45 (^{45}Ca), assim como, do érbio-171 (^{171}Er), o bário-131 e 135m (^{131}Ba e ^{135m}B) e o samário-153 (^{153}Sm), usado atualmente como paliativo da dor nas metástases ósseas. (ALMEIDA, 2009). A radiação gama com energia de 0,662 MeV, emitida pelo césio-137, que possui meia-vida de 30,174 anos, tem se mostrado eficaz na redução de patógenos como vírus, bactérias e parasitas, e assim pode ser usada em tarefas tais como, a esterilização de equipamento médico hospitalar.

A Figura 1 apresenta os mais diversos radioisótopos utilizados pela medicina no corpo humano, com o objetivo de detectar e tratar doenças.

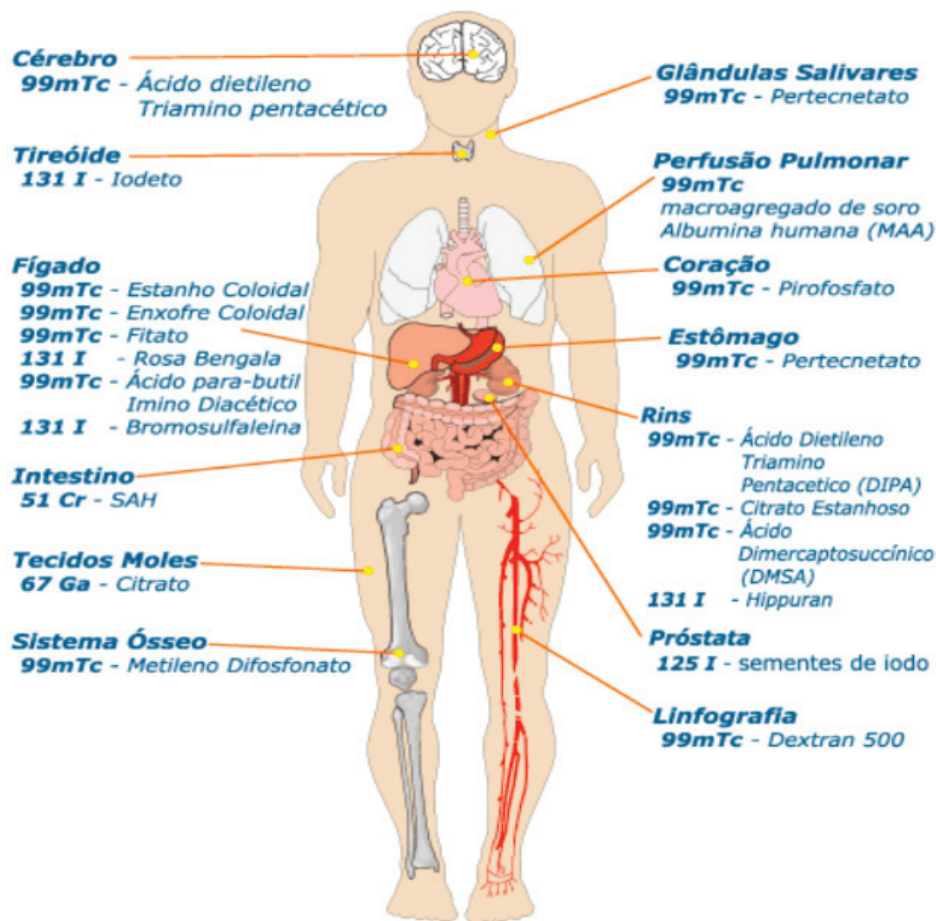


Figura 1: Uso dos radioisótopos no corpo humano

Fonte: Apostila Educativa Energia Nuclear e suas aplicações –CNEN- (Comissão Nacional de Energia Nuclear).

Como se pode perceber, existe uma ampla aplicação de radioisótopos dos elementos Iodo e Tecnésio, utilizados pela medicina tanto em tecidos corporais quanto em órgãos do corpo humano, essenciais na atualidade para o diagnóstico e tratamentos dos mais diversos tipos de câncer, de forma a ajudar no combate das células cancerígenas, e nas dores causadas por casos mais agressivos.

4 | CONSIDERAÇÕES FINAIS

Estudar o Núcleo Atômico e a aplicação de sua energia trata-se de um objeto de estudo vasto em diferentes ideias e conhecimentos. Ao pensarmos na Medicina Nuclear e no uso dos radioisótopos, e através desses desmistificar a radioatividade e contextualizá-la, é um passo essencial para a sociedade perceber que a radioatividade também tem benefícios e não somente é causadora de desastres.

Ao abordar a radioatividade, busca-se evidenciar a relevância que a Medicina Nuclear demanda. Falar da química no contexto da radioatividade é uma necessidade, como também dar à radioatividade o espaço que merece, dado que muitas vezes o seu papel é pouco valorizado.

Muito têm se desenvolvido nos procedimentos e utilizações de radiofármacos,

desde que se datam os primeiros registros de utilização em seres humanos. Entretanto, é possível notar poucos avanços garantindo uma posição de desvantagem do Brasil em relação a outros países. Há a necessidade de uma ação conjunta de diversas áreas do conhecimento, como física, química, engenharia e a medicina, para que possa haver uma evolução nesta área.

Como foram evidenciadas as principais aplicações terapêuticas da medicina nuclear é a radioiodoterapia com iodo-131, a radioimunoterapia com iodo-131, e o tratamento paliativo da dor por metástases ósseas com samário-153, e o tratamento do câncer com o cobalto-60. Essas aplicações são essenciais para o manejo apropriado de certas doenças.

Existe um grande destaque dentre estas aplicações, a iodoterapia, graças à sua capacidade de permitir um tratamento com alta seletividade entre as patologias associadas à tireoide, com dosimetria favorável aos tecidos saudáveis e a capacidade de ablação de lesões disseminadas em decorrência de metástases, sucesso esse que não foi alcançado pela radioterapia tradicional. Desta forma, a medicina nuclear terapêutica torna-se uma grande e indispensável aliada no combate definitivo de várias doenças antes consideradas incuráveis, e que está sendo propiciada pelos avanços no estudo do núcleo atômico e nas suas aplicações.

REFERÊNCIAS

ALMEIDA, Rodrigo dos S. **Medicina Nuclear: do surgimento à atualidade pela ótica dos radionuclídeos**. Orientador: Júlio Carlos Afonso. Monografia de Projeto Final de Curso - Centro de Ciências Matemáticas e da Natureza. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.2009.Disponível em: <<https://pantheon.ufrj.br/bitstream/11422/6533/2/Rodrigo%20dos%20Santos%20Almeida.pdf>>. Acesso em 05/07/2019.

CALUZI, João J.& MARQUES, Deividi M. **Ensino de química e história da ciência: o modelo atômico de Rutherford**. In. IV Encontro Nacional de Pesquisa em Educação em Ciências. IV ENPEC,2003, São Paulo, SP. Anais (on-line). São Paulo: IV ENPEC,2003. Disponível em:<http://fep.if.usp.br/~profis/arquivos/ivenpec/Arquivos/Painel/PNL134.pdf>. Acesso em: 07/07/2019.

CARDOSO, Eliezer de Moura. **A energia nuclear**. - 3.ed.- Rio de Janeiro: CNEN, 2012. (Apostila educativa).

DRAUZIO, 2019. **Evolução da radioterapia**. Disponível em: <<https://drauziovarella.uol.com.br/entrevistas-2/evolucao-da-radioterapia-entrevista>>. Acesso em: 07/07/2019.

MAHAN, Bruce M. & MYERS, Rollie J. **Química – um Curso universitário**, São Paulo: Ed. Edgard Blucher Ltda, 1995.

MORSCH, Aldair Morsch. **Radioisótopos na medicina: o que são, para que servem e radiofármacos**. Disponível em: <<https://telemedicinamorsch.com.br/blog/radioisotopos-namedicina>>. Acesso em: 14/12/19.

OKUNO, E.; YOSHIMURA, E. **Física das Radiações**. São Paulo: Oficina de Textos, 2010.

Radioisótopos na medicina. **Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares**, 2016.Disponível em: <https://www.ipen.br/portal_por/portal/interna.php?secao_id=40&campo=5854>. Acesso em :07/07/2019.

SALMERON, Roberto **A. Noções Elementares Sobre a Constituição da Matéria e sobre Radioatividade.**
Disponível em:

<http://www.cepa.if.usp.br/efisica/moderna/universitario/cap02/cap2_06.php>. Acesso em: 07/07/2019.

SANTOS, C.A.C. & BOLOGNESI, L. **Aplicações terapêuticas em medicina nuclear.** Revista Tekhne e Logos, São Paulo, v.5, n.2, 2014.

CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA, TOXICIDADE E POTENCIAL MOLUSCICIDA DOS ÓLEO ESSENCIAL DE *Citrus sinensis* (L.) Osbeck

Data de aceite: 01/07/2020

Data de submissão: 03/01/2020

Gustavo Oliveira Everton

Universidade Federal do Maranhão,
Departamento de Tecnologia Química
São Luís – MA

<http://lattes.cnpq.br/2869354189480139>

Paulo Victor Serra Rosa

Universidade Federal do Maranhão,
Departamento de Tecnologia Química
São Luís – MA

<http://lattes.cnpq.br/4886598321057365>

Ana Patrícia Matos Pereira

Universidade Federal do Maranhão,
Departamento de Tecnologia Química
São Luís – MA

<http://lattes.cnpq.br/4936258098546380>

Danielly Fonseca

Universidade Federal do Maranhão,
Departamento de Tecnologia Química
São Luís – MA

<http://lattes.cnpq.br/0015557892474430>

Fernanda Manuela Regina do Lago Valle

Universidade Federal do Maranhão,
Departamento de Tecnologia Química
São Luís – MA

<http://lattes.cnpq.br/2583610829780599>

Lauriane dos Santos Souza

Universidade Federal do Maranhão,
Departamento de Tecnologia Química
São Luís – MA

<http://lattes.cnpq.br/9162201269415075>

Hildelene Amélia de Araújo Dantas

Universidade Federal do Maranhão,
Departamento de Tecnologia Química
São Luís – MA

<http://lattes.cnpq.br/2901855537284010>

Laiane Araújo da Silva Souto

Universidade Federal do Maranhão,
Departamento de Tecnologia Química
São Luís – MA

<http://lattes.cnpq.br/4376974507144124>

Victor Elias Mouchrek Filho

Universidade Federal do Maranhão,
Departamento de Tecnologia Química
São Luís – MA

<http://lattes.cnpq.br/2381183158978639>

RESUMO: Este estudo avaliou a toxicidade e a atividade moluscicida frente ao caramujo transmissor da esquistossomose (*Biomphalaria glabrata*) do óleo essencial (OE) de *Citrus sinensis* L. O OE foi extraído por hidrodestilação, com caracterização química através de Cromatografia Gasosa acoplada e espectrometria de massas (CG-EM). Os

parâmetros físico-químicos foram determinados de acordo com a Farmacopeia Brasileira. O ensaio de toxicidade seguiu o bioensaio com *Artemia salina* Leach, o OE aprovado neste ensaio segue para avaliação das suas propriedades biológicas. Para atividade moluscicida executou-se a metodologia preconizada pela OMS, sendo a CL₅₀ do OE para a ação dos mesmos frente ao caramujo obtidas pelo método de Reed&Muench. Os resultados indicam que o OE avaliado é composto por substâncias que propiciam e incentivam sua aplicação em virtude de seus potenciais para atividade biológicas moluscicida e antimicrobiana.

PALAVRAS-CHAVE: Óleo essencial, *Citrus sinensis*, *Artemia salina*.

CHEMICAL CHARACTERIZATION, TOXICITY AND MOLLUSCICIDAL POTENTIAL OF ESSENTIAL OIL *Citrus sinensis* (L.) Osbeck

ABSTRACT: This study evaluated the toxicity and molluscicide activity against the snail that transmits schistosomiasis (*Biomphalaria glabrata*) of the essential oil (OE) of *Citrus sinensis* L. OE was extracted by hydrodistillation, with chemical characterization through Coupled Gas Chromatography and Mass Spectrometry (GC-MS). The physicochemical parameters were determined according to the Brazilian Pharmacopoeia. The toxicity assay followed the bioassay with *Artemia salina* Leach, the OE approved in this assay proceeds to evaluate its biological properties. For molluscicidal activity, the methodology recommended by the WHO was performed, and the LC₅₀ of the EO for their action against the snail obtained by the Reed&Muench method was performed. The results indicate that the evaluated EO is composed of substances that provide and encourage its application due to its potentials for molluscicide and antimicrobial biological activity.

KEYWORDS: Essential oil, *Citrus sinensis*, *Artemia salina*.

1 | INTRODUÇÃO

As plantas medicinais têm atraído a atenção de pesquisadores do mundo inteiro, por suas propriedades medicinais e organolépticas (BRASIL, 2014). Elas possuem substâncias biologicamente ativas, podendo ser usadas para fins terapêuticos ou para fornecer precursores para a síntese química farmacêutica. O Brasil é o país com a maior diversidade genética do mundo, com aproximadamente 55 mil espécies vegetais catalogadas de um total estimado entre 350 mil e 550 mil espécies em todo o mundo (TELES, 2003).

As propriedades dessas plantas medicinais estão diretamente relacionadas aos seus óleos essenciais, que são uma mistura complexa de diversas substâncias ativas, entre elas os terpenos, que são formados por unidades de isopreno e derivados de fenilpropano (ASCENÇÃO&MOUCHREK FILHO, 2013). Os efeitos benéficos das plantas estão associados com a presença desses compostos e esses não se encontram na planta

em estado puro, mas sob a forma de complexos, que se completam e reforçam a ação no organismo em questão (LEJA&CZACZYK, 2016).

Tal fato tem despertado o interesse na utilização dessas espécies e dos seus óleos essenciais no controle do crescimento de microrganismos patogênicos e deteriorantes nos alimentos, a fim de substituir ou diminuir a utilização dos conservantes químicos (TRAJANO et al., 2009), além de estudos moluscidas com essas plantas a fim de tornar menos oneroso e mais eficiente o controle da esquistossomose (OMS, 2002).

A esquistossomose, conhecida como barriga d'água, é transmitida pelo caramujo da espécie *Biomphalaria glabrata* (RAGHAVAN et al., 2003). No Brasil, essa doença já vem sendo descrita em 18 estados e no Distrito Federal, sendo sua ocorrência diretamente ligada à presença dos moluscos transmissores (BRASIL, 2014). Há substâncias moluscidas empregadas para o extermínio de moluscos, sendo o niclosamida o único recomendado. Contudo, o uso desse moluscida tem gerado preocupação em relação a fatores como: toxicidade para outras espécies, devido à sua baixa seletividade; contaminação do meio ambiente e resistência de caramujos da espécie *B. glabrata* (CANTANHEDE et al., 2010).

A Organização Mundial da Saúde enfatiza a necessidade de estudos moluscidas de plantas com a finalidade de tornar menos oneroso e mais eficiente o controle da esquistossomose (OMS, 2002). Nesse contexto, a procura de substâncias facilmente biodegradáveis tem aumentado o interesse pelo uso de moluscidas de origem vegetal e substituição total ou parcial dos conservantes químicos.

Das plantas produtoras de óleo essencial, este estudo selecionou as que não haviam ou que houvessem poucos estudos relatados em periódicos científicos sobre a ação dos seus OE's frente as propriedades moluscidas e bactericidas. A *Citrus sinensis* (L.) Osbeck (laranja doce) possui óleo essencial que pode ser extraído do pericarpo do fruto, sendo este um subproduto da indústria do suco, visto que as cascas do fruto da laranja são comumente não aproveitadas (SILVA-SANTOS, 2002). O fruto tem casca fina e lisa, cor amarelo avermelhada e polpa suculenta. Tem sabor adocicado, e é especial para o preparo de sucos e geleias (BENELLI, 2010). Porém, o seu OE é usado em perfumaria, sabonetes e na área farmacêutica em geral, além de materiais de limpeza, em balas e bebidas.

Desta forma, este estudo caracterizou quimicamente, avaliou a toxicidade e a atividade moluscida frente ao caramujo (*Biomphalaria glabrata*) transmissor da esquistossomose e a atividade antimicrobiana frente a *Escherichia coli* e *Staphylococcus aureus*, bactérias patogênicas de grande importância, sendo seu controle de grande importância para a indústria de alimentos, dos óleos essenciais extraído das folhas de *Pimenta dioica* Lindl. e cascas dos frutos de *Citrus sinensis* (L.) Osbeck, espécies de grande importância medicinal e encontradas onde a doença é endêmica no Brasil e ainda com uma literatura restrita com relação aos seus potenciais biológicos no país.

2 | METODOLOGIA

2.1 Obtenção dos óleos essenciais

As cascas de *Citrus sinensis* L. foram coletadas em janeiro de 2019 e transportadas para o Laboratório de Pesquisa e Aplicação de Óleos Essenciais da Universidade Federal do Maranhão (UFMA), onde foram secas em temperatura ambiente, trituradas e armazenadas para extração do OE. Para extração dos OE's, utilizou-se a técnica de hidrodestilação com um extrator de Clevenger de vidro acoplado a um balão de fundo redondo acondicionado em manta elétrica como fonte geradora de calor. Foram utilizadas 120g das cascas *Citrus sinensis*, adicionando-se água destilada (1:10). A hidrodestilação foi conduzida a 100°C por 5h recolhendo-se o OE extraído. Cada OE foi seco com sulfato de sódio (Na₂SO₄) e centrifugado. Essas operações foram realizadas em triplicatas e as amostras armazenadas em ampolas de vidro âmbar sob refrigeração de 4°C. Posteriormente submetido as análises. Foram determinados os parâmetros físico-químicos dos óleos essenciais (FARMACOPEIA BRASILEIRA, 2010).

2.2 Caracterização química

Os constituintes do OE foram identificados por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG-EM) na Central Analítica do Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas. Foi dissolvido 1,0 mg da amostra em 1000 µL de diclorometano (pureza 99,9%). As condições de análise foram as seguintes: Método : Adams.M; Volume injetado: 0,3 µL; Coluna : Capilar HP-5MS (5% difenil, 95% dimetil polisiloxano) (Equivalente DB-5MS ou CP-Sil 8CB LB/MS), nas dimensões (30 m x 0,25 mm x 0,25 µm); Gás de arraste : He (99,9995); 1,0 mL/min; Injetor : 280°C, modo Split (1:10); Forno : 40°C (5,0 min.) até 240°C numa taxa de 4°C .min⁻¹, de 240°C até 300°C (7,5 min) numa taxa de 8°C.min⁻¹); τ_r = 60,0 min; Detector : EM¹; EI (70 eV); Modo varredura (0,5 seg/scan); Faixa de massas: 40 – 500 daltons (uma); Linha transferência: 280°C.; Filamento: desligado 0,0 a 4,0 min; Espectrômetro de massas tipo quadrupolo linear. Para a identificação dos compostos na amostra utilizou-se o programa AMDIS (Automated Mass spectral Deconvolution Mass & Identification System).

2.3 Ensaio de toxicidade

Para a avaliação da letalidade de *Artemia salina* Leach, foi preparada uma solução salina estoque de cada OE na concentração de 10.000 mg/L e 0,02 mg de Tween 80 (tenso ativo). Alíquotas de 5, 50 e 500 µL desta foram transferidas para tubos de ensaio e completados com solução salina já preparadas anteriormente até 5 mL, obtendo-se no final concentrações de 10, 100 e 1000 mg/L, respectivamente. Todos os ensaios foram realizados em triplicatas, onde dez larvas na fase náuplio foram transferidas para cada

um dos tubos de ensaio.

Para o controle do branco utilizou-se 5 mL da solução salina, para o controle positivo $K_2Cr_2O_7$ e para o controle negativo 5 mL de uma solução 4 mg/L de Tween 80. Após 24 horas de exposição, realizou-se a contagem das larvas vivas, considerando-se mortas aquelas que não se movimentaram durante a observação e nem com a leve agitação do frasco. Adotou-se o critério estabelecido por Dolabela (1997) para classificação da toxicidade dos óleos essenciais, sendo considerado produto altamente tóxico quando $CL_{50} \leq 80$ mg/L, moderadamente tóxico para $80 \text{ mg/L} \leq CL_{50} \leq 250$ mg/L e levemente tóxico ou atóxico quando $CL_{50} \geq 250$ mg/L.

2.4 Obtenção e cultivo dos caramujos

As amostras dos caramujos da espécie *Biomphalaria glabrata* foram capturados nos períodos chuvosos de setembro/2018 a março/2019, nas áreas com baixo saneamento no bairro Sá Viana, São Luís-MA como pode ser observada na Figura 1.



Figura 1 - Área de coleta, Sá Viana, São Luís -MA

A técnica de coleta foi realizada de acordo com proposta de Brasil (2007), efetuando uma varredura com uma concha nas áreas submersas e os caramujos capturados foram recolhidos em um recipiente de vidro com tampa, com água do próprio criadouro. A busca dos mesmos foi realizada em diversos pontos de cada criadouro, a fim de obter uma amostragem significativa e depois transportados para o NIBA (Núcleo de Imunologia Básica e Aplicada) da UFMA, para posteriores análises. Os caramujos foram mantidos em laboratório por 30 dias sendo analisados a cada 07 dias, para confirmação da ausência de infecção por *Schistosoma mansoni*.

2.5 Atividade Moluscicida

Para a avaliação da atividade moluscicida foi utilizada à técnica preconizada pela

Organização Mundial de Saúde (WHO, 1983), onde dois testes foram efetuados em triplicata. No primeiro, denominado de teste piloto, preparou-se uma solução do OE em estudo num volume de 500 mL na concentração de 100 mg/L e 0,15 mL de Tween 80 (tenso ativo), onde foram colocados 10 caramujos adultos, negativos para *Schistosoma mansoni*, obtendo-se no final uma proporção de 50 mL/caramujo e alimentando-os com alface hidropônico *ad.libitum* (MALEK, 1995). Os mesmos ficaram expostos na solução por 24 h, sob temperatura ambiente, removidos da solução, lavados por duas vezes com água desclorada, colocados em um recipiente de vidro contendo 500 mL de água desclorada, alimentando-os com alface hidropônico e observados a cada 24 h, por 4 dias para avaliar a mortalidade.

No segundo teste, denominado de Concentração Letal (CL_{50}), foram preparadas soluções de cada OE num volume de 500 mL nas concentrações 10, 25, 50 e 75 mg/L e 0,15 mL de Tween 80 (tensoativo), utilizando-se a mesma metodologia do teste piloto. Para o controle negativo, utilizou-se também dois testes, no primeiro colocou-se 500 mL de água desclorada e 10 caramujos em um recipiente de vidro e no segundo 10 caramujos imersos em uma solução com 0,15 mL de Tween 80 em 500 mL de água destilada, alimentando ambos com alface hidropônico e procedendo-se a análise igualmente realizada nos testes anteriores.

A análise estatística dos dados foi realizada de acordo com o método de Reed & Muench (1938), o qual parte do princípio de que um animal que sobreviva a certa dose, também irá sobreviver em qualquer outra dose menor que aquela, conseqüentemente o animal que morrer com certa dose, também irá morrer em doses maiores que aquela. A partir de uma tabela contendo os dados de mortalidade para cada concentração testada, é construído um gráfico onde se observa uma curva para o acúmulo de animais mortos em cada concentração e outra curva para o acúmulo de sobreviventes. O ponto de intercessão entre as curvas é a Concentração Letal 50% (CL_{50}), pois nesse ponto o número de animais sobreviventes é igual ao número de animais mortos (COLEGATE & MOLYNEUX, 1993).

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Parâmetros físico-químicos do OE

Os parâmetros físico-químicos dos óleos essenciais são importantes não apenas para determinação da qualidade, como também para o controle da sua pureza e estes são apresentados na Tabela 1. Observa-se que o OE de *Citrus sinensis* obteve um rendimento de 2,47%.

Densidade (g/mL)	Índice de refração (nD 25°)	Solubilidade EtOH 70% (v/v)	Cor	Aparência	Rend. (%)
0,8500	1,4760	1:3	Incolor	Límpido	2,47

Tabela 1 - Parâmetros físico-químicos do OE

Ao compararmos o rendimento do OE de *Citrus sinensis* aos resultados obtidos por Silva et al. (2016) que extraiu os OE's da casca de frutos secos e frescos, os autores perceberam seu rendimento variando entre 1,80-2,00%, sendo que este estudo obteve um rendimento de +0,47% acima do rendimento máximo obtido pelos autores. Sendo importante enfatizar o rendimento de 2,47% para o OE incentiva sua produção em virtude do aproveitamento de cascas que são comumente descarte em feiras públicas ou bairros.

3.2 Caracterização química

Os picos cromatográficos foram identificados através da comparação dos respectivos espectros de massa com os dados das espectrotecas (1) WILEY 139; (2) NIST107 e (3) NIST21. De acordo com os resultados obtidos são apresentados na Tabela 2 os compostos identificados no OE extraído das cascas de *Citrus sinensis*.

Como pode ser observado na Tabela 2 foram identificados 15 componentes na amostra do OE de *Citrus sinensis*, sendo o constituinte majoritário do OE d-limoneno com 81,50% da composição, seguido do linalol (6,36%) e do β -Mirceno (2,95%).

Pico	tr* (min.)	Componentes	Teor (%)
1	5,155	α -Pino	0,33
2	6,350	β -Mirceno	2,95
3	6,861	Octanal	1,93
4	7,610	d-limoneno	81,50
5	8,287	1, Octanol	0,46
6	8,919	Linalol	6,36
7	8,959	Nonanal	1,08
8	9,866	Citronelal	0,06
9	10,523	Terpineol	0,12
10	10,873	α -Terpineol	1,39
11	10,926	Decanal	0,25
12	11,352	β -Citronelol	0,08
13	11,643	Neral	1,13
14	12,210	Citral	1,17
15	12,496	1, Ciclohexano	1,20

Tabela 2 - Constituintes químicos na amostra do OE de *Citrus sinensis*.

Nota: tr*: Tempo de retenção dos compostos na coluna em minutos;

O composto químico d-limoneno é confirmado como constituinte majoritário do OE por Araújo et al. (2016) que ao extraí-lo das cascas de frutos de *Citrus sinensis* do mercado local de Aracaju, Sergipe realizou a caracterização química do mesmo através de CG/EM e notou a presença do constituinte em 91,88% de sua amostra.

Resultados semelhantes a este estudo também é notificado por Martins et al. (2017) que ao realizarem a caracterização química de óleos essenciais comerciais do gênero *Citrus*, observaram a presença do d-limoneno em 83,33% da composição do OE de *Citrus sinensis*.

O d-limoneno é um terpeno relativamente estável que possui aplicações na literatura para o desenvolvimento de bioprodutos vegetais (GRANJA et al., 2015). Os óleos essenciais do gênero *Citrus* possuem esse componente como majoritário em sua composição e propriedades como a atividade antimicrobiana pode ser comprovada por Rodrigues (2018), porém ao retratarmos o *Citrus sinensis* seu potencial bactericida e moluscicida foi pouco estudado, sendo relatados muitos trabalhos com relação a sua ação antimicrobiana antifúngica (RODRÍGUEZ-RODRÍGUEZ et al., 2017) e larvicida (ARAÚJO et al., 2016). Assim, observa-se que o OE de *Citrus sinensis* possui potencial para explorarmos sua atividade moluscicida e bactericida neste estudo, sendo de vital importância para o estado e para o país um produto natural obtido através da parte de um vegetal que é comumente descartado ou de aplicações superficiais.

3.3 Toxicidade

Na Tabela 3 são apresentadas as Concentrações Letais 50% referentes a ação dos OE's frente a *Artemia salina* L. e sua posterior classificação segundo o critério de Dolabela (1997).

OE	CL ₅₀	Classificação
<i>Citrus sinensis</i>	511,6 mg/L	Atóxico

Tabela 3 – Concentração Letal 50% para ação do OE frente a *Artemia salina* L.

A Concentração Letal 50% (CL₅₀) refere-se ao ponto em que o número de animais sobreviventes é igual ao número de animais mortos, e seguindo o critério de Dolabela (1997) é possível determinar a toxicidade de produtos naturais visando uma aplicação específica do agente no organismo alvo, visto que óleos com toxicidade elevada não são recomendados para aplicações biológicas.

Na Tabela 3 foi possível observar que O OE foi classificado como atóxico, logo, suas aplicações podem ser relativamente aceitáveis e sendo encorajadas. Desta forma, os ensaios de atividade moluscicida foram iniciados. É importante ressaltar que o OE de *Citrus sinensis* extraído das cascas do fruto apresenta até agora um rendimento

significativo e componentes químicos de importância biológica e neste ensaio de toxicidade apresenta a CL_{50} de 511,6 mg/L, muito acima do critério que era de apenas 250 mg/L para ser classificado como atóxico. Logo, este OE tem seu potencial de aplicação novamente incentivado.

É importante enfatizar que estudos relativos à toxicidade de produtos naturais é de vital importância para aplicações biológicas e estudos da literatura ainda não divulgam toxicidade das plantas em estudo em um teste específico como o bioensaio frente a *Artemia salina*.

3.4 Atividade moluscicida

Na Tabela 4 são apresentados os resultados referentes a atividade moluscicida do OE frente ao *Biomphalaria glabrata*. O OE de *Citrus sinensis* apresenta uma CL_{50} de 83,33 mg/L, o mesmo não possui ainda estudos divulgados em periódicos científicos com a espécie nem com o óleo extraído das cascas, mostrando a relevância de estudos com essa espécie.

OE	CL_{50}
<i>Citrus sinensis</i>	83,33 mg/L

Tabela 4 – CL_{50} para ação do OE frente ao *Biomphalaria glabrata*.

Para ser considerada moluscicida a substância deve eliminar o caramujo em todas as fases do seu ciclo de vida e no seu habitat natural, possuir baixas concentrações, baixo custo, ser estável no armazenamento em condições tropicais; fácil de transportar e aplicar; ter ação letal seletiva a caramujos, ser inócuo para o homem, animais domésticos, peixes e plantas, não sofrer decomposição na água e no solo e ser estável em condições de temperatura e irradiação solar (WHO, 2002). Dessa forma, o OE em estudo estão dentro desses padrões sendo apresentado como agentes moluscicida frente ao caramujo transmissor da esquistossomose.

O estudo com plantas demonstrando atividade moluscicida tem recebido atenção nas últimas décadas por ser uma alternativa de baixo custo e menos agressiva à natureza (KIROS et al., 2014). Visto que, os moluscicidas vegetais, quando comparados com os sintéticos, apresentam danos ambientais mínimos, constituem um método eficaz e de baixo custo que pode auxiliar no controle da esquistossomose, porém, apesar destas características, ainda são comercializados apenas moluscicidas sintéticos (SÁ et al., 2017).

O uso de moluscicidas requer o entendimento acerca do mecanismo de ação dessas substâncias nos moluscos. A elucidação de tal processo necessita de estudos que revelem os detalhes referentes ao perfil fitoquímico do vegetal e a resposta fisiológica do molusco

frente aos constituintes químicos (SÁ et al., 2017). E essa atividade moluscicida das plantas é relacionada à presença de taninos e fenóis (OBIED et al., 2007).

4 | CONSIDERAÇÕES FINAIS

Através dos resultados obtidos na avaliação da toxicidade e atividade larvicida, conclui-se que o OE avaliado é composto por substâncias que propiciam e incentivam sua aplicação em virtude de seus potenciais para atividade biológica larvicida.

REFERÊNCIAS

ASCENÇÃO, V. L.; MOUCHREK FILHO, V. E. Extração, caracterização química e atividade antifúngica de óleo essencial *Syzygium aromaticum* (cravo da Índia). **Caderno de Pesquisa**, v. 20, n. especial, 2013.

BRASIL. Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução RDC nº 26, de 13 de maio de 2014. **Dispõe sobre o registro de medicamentos fitoterápicos e o registro e a notificação de produtos tradicionais fitoterápicos**. Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil, Poder executivo, Brasília, DF.

BENELLI, P. **Agregação de valor ao bagaço de laranja (*Citrus sinensis* L. Osbeck) mediante obtenção de extratos bioativos através de diferentes técnicas de extração**. 2010. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2010.

CANTANHEDE, S. P. D. et al. **Atividade moluscicida de plantas: uma alternativa profilática**. Revista Brasileira de Farmacognosia, v. 20, n.2, p. 282-288, 2010.

COLEGATE, S. M.; MOLYNEUX, R. J. (Ed.). **Bioactive natural products: detection, isolation, and structural determination**. CRC press, 2007.

DOLABELA, M.F. **Triagem in vitro para a atividade antitumoral e anti- *T.cruzi* de extratos vegetais, produtos naturais e substâncias sintéticas**. Belo Horizonte. Dissertação de Mestrado - Universidade Federal de Minas Gerais, 1997. 128p

GRANJA, D. R.; SILVA, F. K. B. D.; EIZEMANN, J.; MACHADO, L. E. M.; SILVA, C. D. M. D.; KIST, L. T. Obtenção do Óleo Essencial Das Cascas De *Citrus Sinensis* L. Para Desenvolvimento De Bioprodutos Vegetais. **Seminário de Iniciação Científica**, p. 73, 2015.

KIROS, G.; ERKO, B.; GIDAY, M.; MEKONNEN, Y. Laboratory assessment of molluscicidal and cercariacidal effects of *Glinus lotoides* fruits. **BCM Res. Notes**, v. 7, p. 220, 2014

LEJA, K. B.; CZACZYK, K. The industrial potential of herbs and spices - a mini review. **Acta Scientiarum Polonorum Technologia Alimentaria**, v. 15, n. 4, p. 353-365, 2016.

MARTINS, G. D. S. O.; ZAGO, H. B.; COSTA, A. V.; ARAUJO JUNIOR, L. M. D.; CARVALHO, J. R. D. Chemical composition and toxicity of Citrus essential oils on *Dysmicoccus brevipes* (Hemiptera: Pseudococcidae). **Revista Caatinga**, v. 30, n. 3, p. 811-817, 2017.

MALEK, E. A. **Snail Hosts of Schistomiasis and other Snail Transmitted Diseases in Tropical América**. In: BARBOSA, F. S. Tópicos de Malacologia Médica-rio de janeiro: Fiocruz, 1995, p. 300-310.

OBIED, H. K.; BEDGOOD JR, D. R.; PRENZLER, P. D.; ROBARDS, K. Bioscreening of Australian olive mill waste extracts: biophenol content, antioxidant, antimicrobial and molluscicidal activities. *Food and Chemical Toxicology*, v. 45, n. 7, p. 1238-1248, 2007.

OMS (ORGANIZACIÓN MUNDIAL DE LA SALUD). 2002. **Empleo inocuo de plaguicidas**, Genève, OMS. 29p.

RAGHAVAN, N.; MILLER, A. N.; GARDNER, M.; FITZGERALD, P. C.; KERLAVAGE, A. R.; JOHNSTON, D. A.; KNIGHT, M. Comparative gene analysis of *Biomphalaria glabrata* hemocytes pre-and post-exposure to miracidia of *Schistosoma mansoni*. **Molecular and biochemical parasitology**, v. 126, n. 2, p. 181-191, 2003.

REED L.J.; MUENCH H. **A simple method of estimating fifty percent endpoints**. *American Journal of Hygiene*, v. 27, n. 3, p. 493-497, 1938.

RODRIGUES, F. P. ATIVIDADE ANTIMICROBIANA DE ÓLEO ESSENCIAL DE *Citrus aurantium* L. ssp. *Bergamia* ASSOCIADO A ANTIBIÓTICOS. *Revista Científica UMC*, v. 3, n. 3, 2018.

RODRÍGUEZ-RODRÍGUEZ, L. D.; JIMÉNEZ-RODRÍGUEZ, Á. A.; MURILLO-ARANGO, W., RUEDA-LORZA, E. A.; MÉNDEZ-ARTEAGA, J. Actividad antimicrobiana de cáscaras y semillas de *Citrus limonia* y *Citrus sinensis*. *Actualidades Biológicas*, v. 39, n. 106, p. 53-59, 2017.

SÁ, J., SIQUEIRA, W., SILVA, H., CALAZANS, R., MORAIS, V., SANTOS, M., ... & MELO, A. Avaliação da atividade moluscicida do extrato de *Anadenanthera colubrina* sobre caramujos adultos e embriões da espécie *Biomphalaria glabrata*. **Blucher Biophysics Proceedings**, v. 1, n. 1, p. 26-29, 2017.

SILVA, F. K. B. D.; HERMES, V. C.; MACHADO, L. E. M.; LEÃO, M.; SCHNEIDER, R. D. C. D. S.; SILVA, C. D. M. D. Obtenção Do Óleo Essencial Da Laranja Doce *Citrus sinensis* (L.) Osbeck A Partir Das Cascas Secas E Frescas Para Desenvolvimento De Aromatizante De Ambiente. **Seminário de Iniciação Científica**, p. 82, 2016.

SILVA-SANTOS, A. **Análise Técnica, Econômica e de Tendências da Indústria Brasileira de Óleos Essenciais**. Rio de Janeiro: Papel Virtual, 2002.

TRAJANO, V. N.; LIMA, E. D. O.; SOUZA, E. L. D.; TRAVASSOS, A. E. R. Propriedade antibacteriana de óleos essenciais de especiarias sobre bactérias contaminantes de alimentos. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 29, n. 3, p. 542- 545, 2009.

TELES, R. M. **Estudo analítico do linalol contido no óleo essencial extraído de galhos da espécie *Aniba duckei* Kostermans e sua aplicação como agente bactericida**. São Luís. Dissertação de Mestrado - Universidade Federal do Maranhão, 2003. 99p

ATIVIDADE LARVICIDA E TOXICIDADE DO ÓLEO ESSENCIAL DE *Cinnamomum zeylanicum* Blume FRENTE AO *Aedes aegypti*

Data de aceite: 01/07/2020

Data de submissão: 06/04/2020

Ana Beatriz da Silva dos Santos

Universidade Federal do Maranhão,
Departamento de Tecnologia Química
São Luís – MA

<http://lattes.cnpq.br/5264194864622971>

Gustavo Oliveira Everton

Universidade Federal do Maranhão,
Departamento de Tecnologia Química
São Luís – MA

<http://lattes.cnpq.br/2869354189480139>

Paulo Victor Serra Rosa

Universidade Federal do Maranhão,
Departamento de Tecnologia Química
São Luís – MA

<http://lattes.cnpq.br/4886598321057365>

Ana Patrícia Matos Pereira

Universidade Federal do Maranhão,
Departamento de Tecnologia Química
São Luís – MA

<http://lattes.cnpq.br/4936258098546380>

Jean Carlos Rodrigues da Cunha

Universidade Federal do Maranhão,
Departamento de Tecnologia Química
São Luís – MA

<http://lattes.cnpq.br/5228115333606177>

Fernanda Manuela Regina do Lago Valle

Universidade Federal do Maranhão,
Departamento de Tecnologia Química
São Luís – MA

<http://lattes.cnpq.br/2583610829780599>

Laiane Araújo da Silva Souto

Universidade Federal do Maranhão,
Departamento de Tecnologia Química
São Luís – MA

<http://lattes.cnpq.br/4376974507144124>

Victor Elias Mouchrek Filho

Universidade Federal do Maranhão,
Departamento de Tecnologia Química
São Luís – MA

<http://lattes.cnpq.br/2381183158978639>

RESUMO: Na procura pelo controle químico alternativo contra o mosquito *Aedes aegypti*, diversas pesquisas são desenvolvidas e estimuladas no intuito de se descobrir novas substâncias larvicidas de origem vegetal. Desta forma, este estudo avaliou o efeito larvicida do óleo essencial das folhas de *Cinnamomum zeylanicum* Blume (canela) frente às larvas de *Aedes aegypti*. Extraiu-se o óleo essencial das folhas por hidrodestilação. Determinaram-se as propriedades físico-químicas: densidade, solubilidade, índice de refração, cor e aparência. A toxicidade foi realizada pelo bioensaio de

Artemia salina Leach, sendo posteriormente avaliada a atividade larvicida frente ao *Aedes aegypti*. Calculou-se a CL_{50} para ação do OE a frente a *Artemia salina* L. e frente às larvas do mosquito a partir do método de Reed-Muench, e a classificação do OE quanto a sua toxicidade pelo critério de Dolabela. A atividade larvicida do óleo apresentou mortalidade em concentrações de 10 - 100 mg/L e a CL_{50} de 38,2 mg L⁻¹. A CL_{50} obtida para o ensaio de toxicidade foi de 251,2 mg/L permitindo a classificação do OE como atóxico. Os resultados indicam que o óleo essencial avaliado é composto por substâncias que juntamente possuem um bom efeito larvicida frente ao *Aedes aegypti*.

PALAVRAS-CHAVE: Óleo essencial, canela, larvicida.

LARVICIDE ACTIVITY AND TOXICITY OF THE ESSENTIAL OIL OF *Cinnamomum zeylanicum* Blume AGAINST *Aedes aegypti*

ABSTRACT: In the search for alternative chemical control against the mosquito *Aedes aegypti*, several researches are developed and stimulated in order to discover new larvicidal substances of plant origin. Thus, this study evaluated the larvicidal effect of the essential oil of the leaves of *Cinnamomum zeylanicum* Blume (cinnamon) against the larvae of *Aedes aegypti*. The essential oil was extracted from the leaves by hydrodistillation. The physicochemical properties were determined: density, solubility, refractive index, color and appearance. Toxicity was carried out by the *Artemia salina* Leach bioassay, and larvicidal activity against *Aedes aegypti* was subsequently evaluated. The LC_{50} for OE action was calculated against *Artemia salina* L. and against mosquito larvae using the Reed-Muench method, and the OE classification for toxicity by Dolabela's criterion. The larvicidal activity of the oil showed mortality in concentrations of 10 - 100 mg / L and the LC_{50} of 38.2 mg L⁻¹. The LC_{50} obtained for the toxicity test was 251.2 mg / L allowing the classification of OE as non-toxic. The results indicate that the essential oil evaluated is composed of substances that together have a good larvicidal effect against *Aedes aegypti*.

KEYWORDS: Essential oil, cinnamon, larvicide.

1 | INTRODUÇÃO

As plantas medicinais têm sido usadas durante séculos na medicina tradicional devido a seu efeito terapêutico (GONÇALVES, 2017). No atual cenário, percebe-se a utilização de práticas complementares voltadas à saúde com plantas medicinais empregadas para aliviar ou mesmo curar algumas enfermidades (SZERWIESKI et al., 2017).

Nos últimos anos, ocorre uma atenção considerável aos efeitos biológicos de produtos obtidos de fontes vegetais, entre eles, os óleos essenciais (OE's) obtidos de plantas aromáticas e seus componentes. Estes têm uma ampla gama de aplicações em etno-medicina, preservação, aromatização de alimentos e fragrâncias e nas indústrias de

perfumaria (SHEN et al., 2015).

Os OE's possuem importantes propriedades biológicas e farmacológicas, como antimicrobiana, inseticida, analgésica e anti-inflamatória. Tais propriedades são atribuídas aos diversos compostos voláteis (ácidos, aldeídos e terpenos) presentes nos OE's que possuem grande importância por serem considerados compostos altamente bioativos, também denominados fitoalexinos (ALMEIDA et al., 2015).

Além destes, existem os terpenos e fenilpropanóides que são sintetizados por algumas espécies vegetais que podem apresentar propriedades inseticidas e/ou atrativas (alimentação e polinização e alimentação) (VORIS et. al 2017). Estas propriedades se apresentam como resposta biológica e são influenciadas por fatores como a genética da planta, água, local de cultivo e solo, assim como tratamentos culturais, que junto com a herbivoria, também podem influenciar a composição e o teor de OE's (GONÇALVES, 2017).

Nas últimas décadas, a utilização de OE's extraídos de diversas plantas mostrara elevado potencial inseticida. Para uma substância química ser tóxica para insetos necessita ter algumas propriedades associadas a esta atividade, como: eficácia em pequenas concentrações, biodegradabilidade, ausência de fitotoxicidade e baixa toxicidade para animais superiores. Estas são propriedades ideais, mas dificilmente encontram todas essas propriedades reunidas em um único produto (VORIS et. al 2017).

Entre as espécies medicinais, sendo muito utilizada na culinária e indústrias de perfumaria e farmacêutica, destaca-se a *Cinnamomum zeylanicum* Blume, que pertence à família Lauraceae e apresenta várias atividades biológicas, dentre elas, propriedades analgésica, anti-séptica, anti-câncer, anti-espasmódico, coagulante, neuroprotetor, hepatoprotetor, gastroprotetor, potenciais de proteção, e antimicrobianos, bem como a sua ação de controle dos níveis de lipídios e cénicas e redução da concentração de colesterol no sangue (ARUMUGAM et al., 2016).

No Brasil, os agentes da Fundação Nacional de Saúde (FUNASA), órgão do Governo Federal, utilizam uma concentração de 100 ppm do inseticida temefós nos locais que servem de criadouros para larvas do mosquito *Aedes aegypti*. Onde se obtém taxa de mortalidade de 100% (TELES, 2009).

O uso contínuo e indiscriminado de compostos químicos, como os inseticidas sintéticos para o combate do vetor, gera uma pressão seletiva, na qual apenas alguns indivíduos fenotipicamente resistentes sobrevivem a doses letais, perpetuando este fenótipo nas populações futuras, contribuindo para o aumento da frequência da variante genética que confere resistência, além da toxicidade ao ser humano e poluição ambiental (LIMA, 2019).

Em busca por métodos ambientalmente seguros e relativamente baratos para o controle do vetor, os extratos de planta têm recebido muito interesse como potenciais agentes bioativos contra larvas de mosquitos (CHUNG et al., 2010).

Conhecido por sua grande capacidade de adaptação, o *Aedes aegypti*, proveniente da África, disseminou-se pelo mundo a partir do século XVII. Desde esta época, foram documentados casos de doenças provocadas pelo vetor em quase todos os continentes, exceção da Antártida (GARCEZ et al., 2013).

Pode-se ainda verificar que nos anos de 2014 e 2015, no Brasil, ocorreu o surgimento de novas doenças chamadas chikungunya e zika transmitidas pelo *Aedes aegypti* (SILVA et al., 2018), e que crescem de forma exponencial no país, além de se avaliar cerca de 390 milhões de infecções por dengue por ano, dentre os quais 96 milhões com manifestação clínica (BRATT et al., 2013).

O *Aedes aegypti* é uma espécie de grande relevância para medicina, sendo vetor de doenças como dengue e febre-amarela. O combate ao vetor em sua origem em estado larval acaba por ser uma ótima alternativa para evitar que a dengue não assuma proporções de uma epidemia, visto que não existe vacina para a doença. Desta forma o presente estudo visa avaliar a atividade larvicida e toxicidade dos óleos essenciais extraídos das folhas de *C. zeylanicum*.

2 | METODOLOGIA

2.1 Coleta do material vegetal e extração do óleo essencial

Foram coletadas folhas de *C. zeylanicum* no Herbário da escola Liceu Maranhense em agosto de 2019 no município de São Luís – MA. O material vegetal foi transportado para o Laboratório de Pesquisa e Aplicação de Óleos Essenciais do Pavilhão Tecnológico da Universidade Federal do Maranhão (UFMA), onde foram secas em estufa FANEM 520 de secagem de ar convectivo a 45 °C, trituradas em moinho de facas, e posteriormente armazenadas para extração do óleo essencial.

O óleo essencial (OE) foi extraído utilizando-se a técnica de hidrodestilação. Para a extração do OE foram pesadas 576,5g das folhas secas e trituradas e adicionou-se água destilada na proporção de 1:10 e colocadas em um balão de fundo redondo acoplado ao sistema extrator. A hidrodestilação foi conduzida a 100°C por 3h recolhendo-se o óleo essencial extraído. O OE foi seco com Na₂SO₄ (sulfato de sódio anidro) e armazenado em uma ampola de vidro âmbar sob refrigeração de 4°C para evitar possíveis perdas de constituintes voláteis. O rendimento do óleo essencial foi expresso em porcentagem na relação massa/volume pela medida de densidade, conforme a fórmula descrita pela sexta edição da Farmacopeia Brasileira (2019). As propriedades físico-químicas do óleo essencial foram analisadas quanto a densidade E solubilidade em etanol de acordo com os métodos propostos pela Farmacopeia Brasileira (2019).

2.2 Toxicidade

O ensaio de toxicidade foi feito através da avaliação da letalidade dos óleos essenciais frente a larvas de *Artemia salina* Leach, onde foi preparada a solução salina do óleo na concentração de 10.000 mg L⁻¹ com 0,02mg de tensoativo (Tween 80). Em seguida foi diluída a solução do óleo para concentrações de 10, 100 e 1000 mg L⁻¹, e aplicou-as às larvas de *Artemia* na fase náuplio. Fez-se também um controle do branco, com 5 mL da solução salina para controle negativo e 5mL da solução de Tween 80 (4 mg L⁻¹). Após 24 de exposição das larvas nas soluções diluídas de óleo, realizou-se a contagem das larvas vivas, considerando-se mortas aquelas que não se movimentaram durante a observação e nem com a leve agitação do frasco.

O critério adotado foi estabelecido por Dolabela (1997) para classificação da toxicidade dos óleos essenciais, sendo considerado produto altamente tóxico quando $CL_{50} \leq 80 \text{ mg L}^{-1}$, moderadamente tóxico para $80 \text{ mg L}^{-1} \leq CL_{50} \leq 250 \text{ mg L}^{-1}$ e levemente tóxico ou atóxico quando $CL_{50} \geq 250 \text{ mg L}^{-1}$.

2.3 Obtenção das larvas e Atividade Larvicida

As larvas de *Aedes Aegypti* foram obtidas utilizando o método de coleta de armadilha de oviposição (Ovitampa) desenvolvido por Fay & Eliason (1966) e padronizado pelo Instituto Oswaldo Cruz (MENEZES, 2014) para captura de larvas do mosquito no Campus Bacanga da Universidade Federal do Maranhão (UFMA).

Para realização deste método, utilizaram-se vasos usados no cultivo de plantas, com volume aproximado de 500 mL com furos na borda. Cada vaso continha três placas de Eucatex, palhetas de madeira rugosa, (3cm x 13cm x 0,5cm) como substrato de oviposição, presas verticalmente por cliques de metal. Cada armadilha recebia 300 mL de água corrente e 1mL de solução de levedo de cerveja (6g 50mL⁻¹) para atrair o mosquito. As armadilhas foram expostas, e semanalmente recolhidas encaminhadas ao Laboratório de Pesquisa e Aplicação de Óleos Essenciais (LOEPAV/UFMA) para prosseguimento das análises.

Para o ensaio de atividade larvicida, o OE foi diluído em solução aquosa de dimetil sulfóxido 2% (DMSO) nas concentrações: 100, 70, 50, 30, 20 e 10 mg L⁻¹. As larvas foram separadas com o auxílio da pipeta de Pasteur e colocadas em papel de filtro para a remoção do excesso de água e posteriormente, distribuíram-se 10 larvas em béqueres de vidro contendo 20 ml das diluições. Como controle utilizou-se água e DMSO 2%. Após o período de 24h foi realizada a contagem de larvas mortas e vivas.

2.4 Análise estatística

A análise estatística dos dados é realizada de acordo com o método de REED-MUENCH (1938). A partir da tabela contendo os dados de mortalidade para cada

concentração testada, é construído um gráfico onde se observa uma curva para o acúmulo de animais mortos em cada log da concentração e outra curva para o acúmulo de sobreviventes. O ponto de intercessão entre as curvas é a Concentração Letal 50% (CL₅₀), pois nesse ponto o número de animais sobreviventes é igual ao número de animais mortos (COLEGATE&MOLYNEUX, 1993).

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os parâmetros físico-químicos obtidos para o OE de *C. zeylanicum* são apresentados na Tabela 1.

OE	Densidade (g/mL)	Solubilidade em EtOH 70% (v/v)	Cor	Aparência	Rend. (%)
	0,977	1:3	Amarelo	Límpido	0,67

Tabela 1 – Parâmetros físico-químicos do OE de *C. zeylanicum*

Na Tabela 1, foi observado que o rendimento obtido para o OE de *C. zeylanicum* foi de 0,67%. Resultados semelhantes foram encontrados por Mendes (2012) ao extrair por hidrodestilação o OE de *C. zeylanicum* a autora notifica um rendimento de 0,79%. A densidade encontrada neste estudo foi de 0,997g mL⁻¹, semelhante às encontradas por Reis (2012) e Monteiro (2013) que notificaram 1,023g mL⁻¹ e 1,055 g mL⁻¹, respectivamente. As diferenças nos valores encontrados podem ser atribuídas a fatores tais como a época de coleta, diferentes tipos de solo, condições e tempo de armazenamento (REIS, 2012).

Na Tabela 2 são apresentadas a Concentração Letal 50% referente a ação do OE frente a *Artemia salina* L. e sua posterior classificação segundo o critério de Dolabela (1997).

Log da intersecção das curvas	Concentração (CL ₅₀) mg/L	Classificação
2,4	251,2	Atóxico

Tabela 2– Concentração Letal 50% para ação do OE a frente a *Artemia salina* L. e classificação dos óleos quanto a sua toxicidade pelo critério de Dolabela

Foi possível observar que o OE foi classificado como atóxico, logo, suas aplicações podem ser relativamente aceitáveis. A CL₅₀ do OE de *C. zeylanicum* foi encontrada próximo ao log de 2,4 no presente estudo. Resultado semelhante foi encontrado por Reis (2012) que encontrou um log igual a 2,21 com uma CL₅₀ de 162,1mg L⁻¹ considerada

moderadamente tóxica.

Segundo Forbes e Forbes (1994) o teste de toxicidade tem como finalidade avaliar ou prever os efeitos tóxicos nos sistemas biológicos e dimensionar a toxicidade relativa das substâncias. Para realização deste ensaio, é comum utilizar *Artemia salina* pois é uma espécie de fácil manipulação em laboratório e de baixo custo econômico. O bioensaio de toxicidade com *Artemia salina* consiste na estimativa da concentração de uma substância através da medida de uma resposta biológica, na qual existe apenas um parâmetro envolvido: vida ou morte. O ensaio de letalidade permite a avaliação da toxicidade aguda e, portanto, é considerado essencial como bioensaio preliminar no estudo de compostos com potencial atividade biológica (REIS, 2012).

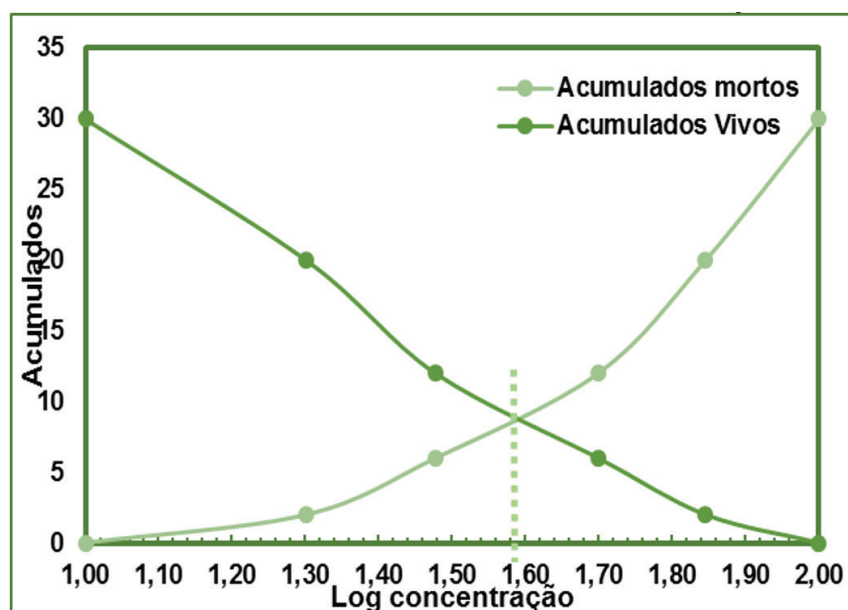


Figura 1– Gráfico log da concentração versus os acumulados de mortos e vivos, segundo o método Reed-Muench, frente ao *Aedes aegypti* para ação do OE

Na Tabela 3 é apresentada a CL_{50} referente a ação do OE as larvas do *Aedes aegypti* calculada através do log da interseção das curvas apresentadas na Figura 1.

Log da intersecção das curvas	Concentração (CL_{50}) mg/L
1,58	38,2

Tabela 3– Concentração Letal 50% para ação do OE a frente ao *Aedes aegypti*

Observou-se através da Tabela 3 que o OE apresentou a CL_{50} de 38,2 mg/L frente as larvas do mosquito *Aedes aegypti*, incentivando seu potencial de aplicação larvicida. A literatura confirma o potencial desse OE, Warikoo et al. (2011) ao avaliarem a atividade larvicida do OE de canela comercial observou ação larvicida do seu produto contra cepas

indianas de larvas do mosquito *Aedes aegypti*.

A atividade larvicida de um OE é principalmente atribuída a sua constituição química, Castro&Lima (2013) através da análise CG-EM identificaram 17 componentes presentes no OE de *C. zeylanicum*, entre os fitoquímicos, o eugenol foi apresentado como o principal componente, respondendo por 73,27% dos constituintes seguido pelo trans- β - cariofileno (5,38%) e benzoato de benzila (4,04%). A ação do eugenol frente as larvas do mosquito, pode ser atribuída ao seu forte potencial anestésico, que é dado em quatro estágios, sendo o primeiro caracterizado pela diminuição do movimento opercular e o último, pela perda total da reação, comprovado através de testes em peixes de água doce por Oliveira et. al (2019).

De acordo com Dias e Moraes (2014), a atividade larvicida dos compostos é classificada segundo critérios baseados em concentrações letais. Os óleos que apresentarem CL_{50} superior a 100 mg/L devem ser considerados não ativos. Para ser considerado ativo, o OE deve apresentar CL_{50} inferior a 100 mg/L e altamente ativo quando o valor de CL_{50} for inferior a 50 mg/L, confirmando assim o alto potencial larvicida do OE de *C. zeylanicum* avaliado no presente estudo que é considerado altamente ativo.

4 | CONSIDERAÇÕES FINAIS

Através dos resultados obtidos na avaliação da toxicidade e atividade larvicida, conclui-se que o OE avaliado é composto por substâncias que propiciam e incentivam sua aplicação em virtude de seus potenciais para atividade biológica larvicida.

REFERÊNCIAS

- ALMEIDA, M. P.; ROMERO, R. B.; ROMERO, A. L.; CRESPIAN, E. R. Explorando a química e a atividade antifúngica de óleos essenciais: Uma proposta de projeto para a Educação Básica. **Latin American Journal of Science Education**, v. 2, 2015.
- ARUMUGAM, G.; SWAMY, M. K.; SINNIAN, U. R. *Plectranthus amboinicus* (Lour.) Spreng: botanical, phytochemical, pharmacological and nutritional significance. **Molecules**, 2016, 21.4: 369.
- BRASIL. Ministério da Saúde. Vigilância Epidemiológica. **Programa Nacional de Controle da Dengue**. 2009.
- CASTRO, R. D.; LIMA, E. O. Anti-candida activity and chemical composition of *Cinnamomum zeylanicum* blume essential oil. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, v. 56, n. 5, p. 749-755, 2013.
- CHEN, W. et al. Antimicrobial activity of cinnamaldehyde, carvacrol, and lauric arginate against *Salmonella* Tennessee in a glycerol-sucrose model and peanut paste at different fat concentrations. **Journal of food protection**, v. 78, n. 8, p. 1488-1495, 2015.
- CHUNG, I. M.; SEO, S. H.; KANG, E. Y.; PARK, W. H.; MOON, H. I. Larvicidal effects of the major essential oil of *Pittosporum tobira* against *Aedes aegypti* (L.). **Journal of Enzyme Inhibition and Medicinal Chemistry**, 25(3): 391-393, 2010.

COLEGATE, S. M.; MOLYNEUX, R. J. Bioactive natural products: detection, isolation and structure elucidation. **CRC Press, Boca Raton, Edition**, v. 2, p. 15-18, 1993.

OLIVEIRA, C. P. B. et al. Use of eugenol for the anaesthesia and transportation of freshwater angelfish (*Pterophyllum scalare*). **Aquaculture**, v. 513, p. 734409, 2019.

DIAS, C. N.; MORAES, D. F. C. Essential oils and their compounds as *Aedes aegypti* L. (Diptera: Culicidae) larvicides: review. **Parasitology Research**. 2014;113.

DOLABELLA, M. F. **Triagem in vitro para a atividade antitumoral e anti-T. cruzi de extratos vegetais, produtos naturais e sintéticos**. 1997. Tese de Doutorado. tese de mestrado, Belo Horizonte Universidade Federal de Minas Gerais.

FARMACOPÉIA, ANDVS. Farmacopeia Brasileira. **Farmacopeia Brasileira**, 6 a edição, 2019.

FAY, R. W.; ELIASON, D. A. A preferred oviposition site as a surveillance method for *Aedes aegypti*. **Mosquito News and Research**, v. 26, n. 4, p. 531-5, 1966.

GARCEZ, W.S.; GARCEZ, F. R.; SILVA, L.M. G. E. Substâncias de origem vegetal com atividade larvicida contra *Aedes aegypti*. **Revista virtual de química**, Rio De Janeiro, v. 5, n. 3, p. 363-393, 2013.

GONÇALVES, F. C. M. Menta (*Mentha x piperita* L.) cultivada com aplicação de ácido salicílico: avaliações fotossintéticas e bioquímicas. 2017. 129p. Dissertação [Mestrado]. Universidade Estadual Paulista. Botucatu, 2017.

LIMA, A. C. S. et al. Mecanismos que atenuam o custo de fitness de mutações associadas à resistência a inseticidas em artrópodes: um levantamento bibliográfico. 2019.

MENDES, L. S. S. Estudo químico e atividade larvicida frente ao *Aedes aegypti* do óleo essencial das folhas de *Cinnamomum zeylanicum* Breyn (CANELA). 2012. Dissertação (Mestrado em QUIMICA) - Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2012.

MENEZES, M.. Estudo compara métodos para medir infestação por *Aedes aegypti*. Instituto Oswaldo Cruz. 2014.

MONTEIRO, I. N. et al. Composição química e avaliação da atividade carrapaticida do óleo essencial de *Cinnamomum zeylanicum* no controle de *Rhipicephalus microplus*. 2013.

REED-MUENCH, H. A simple method of estimating 50 per cent end points. **American journal of hygiene**, v. 27, p. 493-497, 1938.

REIS, J. B. et al. Estudo analítico, avaliação da toxicidade e atividade moluscicida do óleo essencial *Cinnamomum zeylanicum* Blume (canela) frente ao caramujo *Biomphalaria glabrata* (Say, 1818). 2012.

SHEN, S. et al. Effects of cinnamaldehyde on *Escherichia coli* and *Staphylococcus aureus* membrane. **Food Control**. v. 47, p. 196–202, 2015.

SILVA, N. M. DA; TEIXEIRA, R. A. G.; CARDOSO, C. G.; SIQUEIRA JUNIOR, J. B.; COELHO, G. E.; OLIVEIRA, E. S. F. DE. Vigilância de chikungunya no Brasil: desafios no contexto da Saúde Pública. *Epidemiologia e serviços de saúde*. **revista do Sistema Unico de Saude do Brasil**. Brasília, v. 27, n. 3, p. 1–10, 2018.

SZERWIESKI, L. L. D. et al. Use of medicinal plants by primary care elderly. **Revista Eletrônica de Enfermagem**. v. 19, n. 4, 2017.

TELES, R.M. Caracterização química, avaliação térmica e análise larvicida do óleo de Aniba duckei Kostermans contra Aedes aegypti. João Pessoa, Programa de Pós-Graduação em Química, UFPB, 2009. Tese de Doutorado, 110p.

UTCHARIYAKIAT, I. et al. Efficacy of cinnamon bark oil and cinnamaldehyde on anti-multidrug resistant Pseudomonas aeruginosa and the synergistic effects in combination with other antimicrobial agents. **BMC complementary and alternative medicine**, v. 16, n. 1, p. 158, 2016.

VORIS, D. G. R. et al. Estudos Etnofarmacológicos de Óleos Essenciais com Atividade Larvicida contra o mosquito Aedes Aegypt. **Semioses**, v. 11, n. 1, p. 86-94, 2017.

WARIKOO, R.; WAHAB, N. KUMAR, S. Larvicidal potential of commercially available pine (Pinus longifolia) and cinnamon (Cinnamomum zeylanicum) oils against an Indian strain of dengue fever mosquito, Aedes aegypti L. (Diptera: Culicidae). **Journal Acta Entomologica Sinica**, v. 54, p. 793-9, 2011.

CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA DE UM SENSOR DE PH USANDO UM TRANSISTOR DE EFEITO DE CAMPO COM GATE ESTENDIDO

Data de aceite: 01/07/2020

Ernando Silva Ferreira

Universidade Estadual de Feira de Santana,
Departamento de Física
Feira de Santana – Bahia
Lattes: 7952801821545250

William Max dos Santos Silva Silva

Universidade Estadual de Feira de Santana,
Departamento de Física
Feira de Santana – Bahia
Lattes: 0134290657821356

RESUMO: Um recente desenvolvimento em medidas de pH foi a introdução de um transistor de efeito de campo sensível a íon (ISFET), cuja parte principal é o MOSFET (acrônimo de *Metal Oxide Semiconductor Field Effect Transistor*), tendo o eletrodo do *gate* ligado a uma membrana quimicamente sensível. Esta configuração recebeu o nome de transistor de efeito de campo com *gate* estendido (EGFET), o qual foi introduzido como uma alternativa para a fabricação de ISFET. Como sensor de pH , o EGFET pode ser usado para detectar e quantificar qualquer tipo de substância que possa produzir ou consumir prótons como uma reação enzimática, proporcionando, portanto, um vasto leque de aplicações, incluindo biossensores.

Neste trabalho, apresentamos alguns conceitos e teorias que governam o funcionamento de um EGFET. Também são apresentadas curvas teóricas de corrente versus tensão obtidas pelo software LTSpice®, os quais foram comparados com dados experimentais obtidos de um MOSFET comercial CD4007UBE.

PALAVRAS- CHAVE: EGFET, Sensor de pH .

ELECTRICAL CHARACTERIZATION OF A PH SENSOR USING AN EXTENDED GATE FIELD EFFECT TRANSISTOR

ABSTRACT: A recent development in pH measurements was the introduction of an ion-sensitive field effect transistor (ISFET), the main part of which is MOSFET (acronym for Metal Oxide Semiconductor Field Effect Transistor), with the gate electrode attached to a membrane chemically sensitive. This configuration received the name of field effect transistor with extended gate (EGFET), which was introduced as an alternative for the manufacture of ISFET. As a pH sensor, EGFET, can be used to detect and quantify any type of substance that can produce or consume protons as an enzymatic reaction, thus providing a wide range of applications, including biosensors. In this work, we present

some concepts and theories that govern the functioning of an EGFET. The theoretical curves of current versus voltage obtained by the LTSpice® software are also presented, which were compared with experimental data obtained from a commercial CD4007UBE MOSFET.

KEYWORDS: EGFET; *pH* sensor.

1 | INTRODUÇÃO

Devido às aplicações dos biossensores no desenvolvimento dos mais variados segmentos, como processamento de alimentos, farmácia, medicina entre outros, e com o avanço exponencial da microeletrônica, esses sensores vêm se tornando cada vez mais compactos e baratos, possibilitando medidas confiáveis em tempo real; tão seguras quanto aquelas dos aparelhos empregados em laboratórios de análises. (Sugimoto, L. 2003).

Em geral, os sensores são dispositivos capazes de mensurar ou quantificar uma determinada grandeza – luminosidade, pressão, *pH* – a partir de um sinal físico ou químico. Eles são compostos também por um transdutor, o qual converte um sinal de entrada para um domínio desejável, geralmente um sinal elétrico, e um amplificador de sinal (Balbinot, A. et al, 2011).

Os biossensores baseados na técnica de potenciometria, proposta por Nernst, em 1888, constituem uma das técnicas mais aplicadas para medidas de *pH*: atividade fundamental nos mais diversos campos da ciência, uma vez que com estes é possível se fazer medidas indiretas de ureia, colesterol, glicose e etc. (Thévenot Daniel R., *at al.* 1999).

Com o advento dos transistores, muitos avanços vêm surgindo, a exemplo do ISFET (acrônimo do inglês *Ion Sensitive Field Effect Transistor*) e suas aplicações como biossensor (Bergveld, P. 2003 e Vadgama P. et al, 1992).

1.1 O EGFET

Em 1970, Bergveld (1970) (2003), propõem pela primeira vez um sensor baseado em FET, o ISFET, que é uma tecnologia cara e inflexível. (Silva, Gláucio R. 2009). Anos depois, um novo dispositivo similar ao ISFET foi criado, o *Extended-gate field effect transistor* (EGFET) (SPIEGEL V. 1983, p.291–298). Este consiste basicamente de um eletrodo de referência, um MOSFET comercial, com um eletrodo de trabalho ligado ao seu gate. Isto garante flexibilidade ao EGFET, uma vez que o eletrodo de trabalho pode ser substituído por qualquer outro, e os transistores usados são acessíveis e reutilizáveis, tornando-se um ótimo sensor de *pH*. Porém, muitas pesquisas ainda estão sendo realizadas na busca de membranas que respondam a uma ampla faixa de *pH*. Algumas características do material interferem na sensibilidade; uma delas é a cristalinidade. Nesse sentido, o *Fluorine Tin Oxide* (FTO) apresenta particularidades interessantes (Diniz, P. 2008).

Os sensores de pH do tipo EGFET têm a sua corrente modulada a partir do campo elétrico gerado pelos íons (H^+) da solução, os quais alteram o potencial entre a membrana seletiva e o eletrólito. O modelo que descreve este sistema é a teoria *electrolyte insulator semiconductor* (EIS), que leva em consideração a teoria *Site-bending model* e o funcionamento do ISFET, que também se aplica ao EGFET. Vale lembrar que o comportamento do EGFET só diverge do MOSFET em tensão de limiar (*Threshold*), V_{TH} , devido às contribuições do dipolo de superfície, χ_s , do potencial de superfície, ψ , definido pelo meio, e do potencial do eletrodo de referência, E_{ref} ou V_{ref} . Sendo assim, a corrente que flui do dreno ao source, I_{DS} , para o MOSFET na região não saturada (Resende, S. M. 1996) é dada por:

$$I_{DS} = \frac{\mu_n C_{OX} W}{L} \left[V_{DS} (V_{GS} - V_{TH}) - \frac{V_{DS}^2}{2} \right], \quad (1)$$

sendo V_{GS} tensão aplicada entre o *gate* e o *source*, e, V_{DS} , a tensão entre o dreno e o *source*. Para a região saturada, I_{DS} é dada por:

$$I_{DS} = \frac{\mu_n C_{ox} W}{2L} [(V_{GS} - V_{TH})^2], \quad (2)$$

onde μ_n , C_{ox} , W e L são parâmetros do dispositivo MOSFET, e V_{TH} (MOSFET) é o mesmo nas duas regiões, dada por:

Onde V_{FB} é a tensão de *float band* que depende da função trabalho do metal e do óxido, e Q_b é a carga na região de depleção. No EGFET todo o sistema contribui para uma variação de V_{TH} (EGFET), dado por:

$$V_{TH}(EGFET) = V_{TH}(MOSFET) + E_{ref} - \psi + \chi_s - \frac{\phi_s}{q}. \quad (3)$$

Onde ϕ_s é a função trabalho do dipolo de superfície.

1.2 Modelo *Site-bending*

A forma com a qual o potencial do *gate* é modulada a partir da atividade de H^+ é explicada pelo modelo de sítio de ligações (*site-bending model*). Este modelo foi proposto por Yates e generalizado por Fung em 1986. Neste modelo, a membrana sensível, um óxido, têm sítios de ligações anfóteros, e, dada a interação com os prótons da solução, formam-se também sítios neutros, ácidos e básicos, os quais podem ser descritos pelas constantes de equilíbrio ácido, K_a , e base, K_b .

Seja o pH_{pzc} ou pH no ponto de carga zero, dado por:

$$pH_{pzc} = -\log(K_b \times K_a)^{\frac{1}{2}} = \frac{1}{2} (pK_a + pK_b), \quad (4)$$

O potencial de superfície entre a camada sensível e interface eletrolítica, ψ , é:

$$2,303(pH_{pzc} - pH) = \frac{q\psi}{kT} + \sinh^{-1}\left(\frac{q\psi}{kT\beta}\right); \quad \beta = \frac{2q^2 N_s \left(\frac{K_a}{K_b}\right)^{-1/2}}{C_{dl} kT}. \quad (5)$$

Sendo k a constante de Boltzman, C_{DL} é capacitância da dupla camada, e o parâmetro β expressa a sensibilidade do óxido em função do pH . Sobretudo, a Eq.(6) é uma aproximação para superfícies nas quais o número de sítios é suficientemente grande, de modo que a densidade de carga não seja máxima na faixa de pH a se trabalhar. Para isso, $\Delta pK = pK_a - pK_b$ é grande o suficiente para garantir que $\frac{K_a}{K_b} \ll 1$. (Diniz, P. 2008)

2 | METODOLOGIA

Para caracterizar a membrana, no caso FTO, seguindo os procedimentos de literatura, escolhemos o CMOS (do inglês *Complementary Metal Oxide Semiconductor*) comercial, CD4007UBE. Para a caracterização do dispositivo foi selecionado um FET tipo N, que foi simulado no software livre LTSpice®¹. Experimentalmente, com fontes de 12 volts e divisores de tensão, variamos manualmente o V_{DS} com passos de 0,06 a 5 volts, mantendo valores fixos de V_{GS} . Dessa forma é possível observar variações de I_{DS} e graficar a curva característica, I_{DS} vs V_{DS} .

Com esta configuração, o comportamento das grandezas V_{GS} , V_{DS} e suas relações com I_{DS} , apresentadas nas Eq. (1 e 2), espera-se obter curvas que se modifiquem de acordo com a tensão no *gate*. No caso do EGFET, a tensão no *gate* será afetada indiretamente pelo pH da solução na qual a membrana seletiva estiver imersa, já que o potencial de superfície da mesma depende dos valores de pH da solução. A partir destes dados e equações, também é possível determinar a sensibilidade da membrana e o seu comportamento em uma determinada faixa de pH .

3 | RESULTADOS

Tendo em vista a caracterização do transistor, as figuras (1 e 2) apresentam simulações do dispositivo obtidas no software LTSpice®.

No gráfico da Figura (1) é apresentado o comportamento da corrente de saída do

¹ Disponível para download em <<http://www.analog.com/en/design-center/design-tools-and-calculators/LTSpice®-simulator.html>>, acesso em 01/08/2018.

transistor em função da tensão de entrada, V_{GS} , e sua dependência com o V_{TH} . Para esta simulação é necessário fixar V_{DS} e variar V_{GS} . A partir do esquema apresentado na Figura (1), variou-se V_{GS} de 0 a 5 volts, em passos de 0,01 Volts, e V_{DS} de 0 a 5 V, em passos de 1 V.

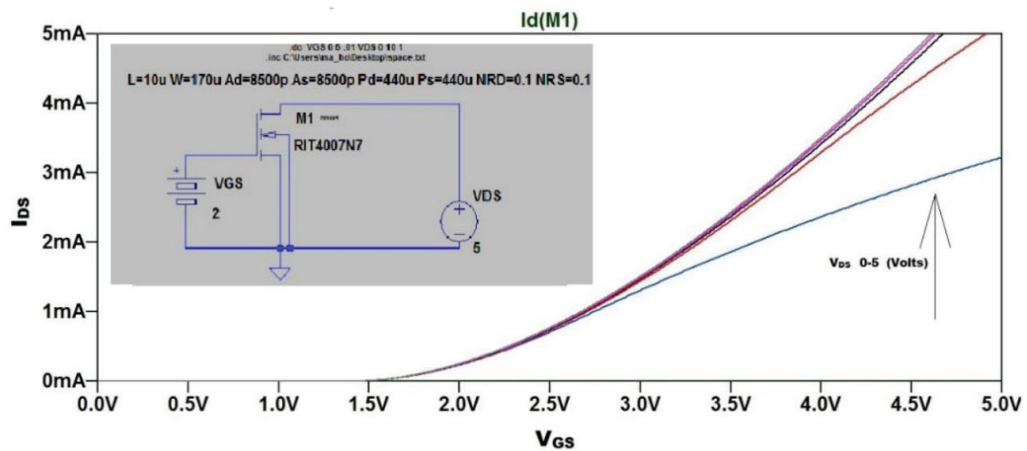


Figura 1- Simulação da curva de transcondutância do CD4007UBE e esquema do circuito para obtenção dos dados, no quanto superior esquerdo da figura.

Com o LTSpice® e os parâmetros do CD4007UBE, obtidos no Rochester Institute of Technology², foi possível plotar também a curva característica deste componente. Vide Figura (2).

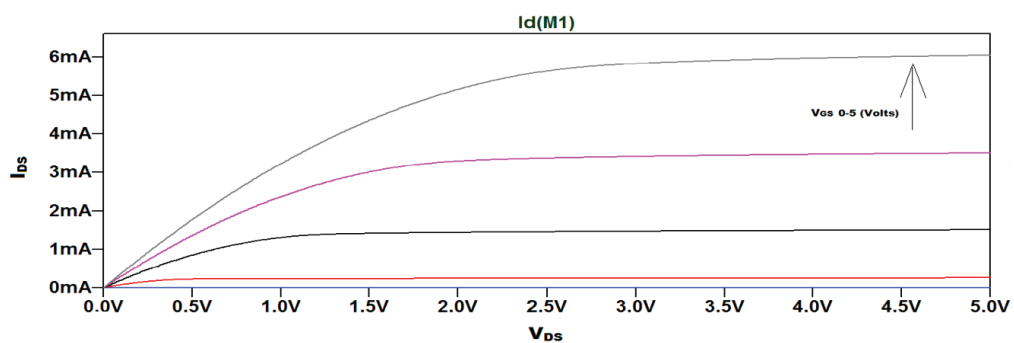
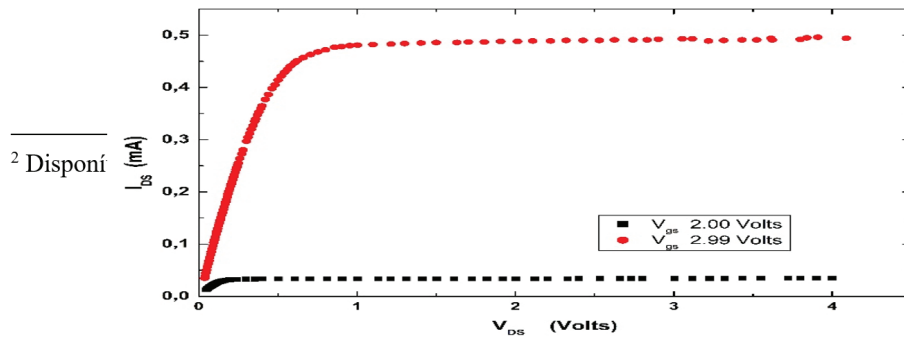


Figura 2- Simulação da curva característica do CD4007UBE e esquema.

O gráfico da Figura (3) apresenta a curva características do transistor. Nesta é fácil visualizar as zonas de saturação, de corte e de triodo. Esta última é uma zona de interesse neste trabalho. Tendo essas simulações como referência, torna-se viável uma melhor análise do gráfico da Figura (3).

² Disponível em < https://people.rit.edu/lffeee/CD4007_SPICE_MODEL.pdf>, acesso em 01/08/2018.



08/2018.

Figura 3- Curva característica experimental do CD4007UBE.

Esta curva apresenta um resultado aceitável, se observado seu comportamento. Deste modo, o próximo passo é montar o EGFET e caracterizar a membrana, para, assim, calibrar o sistema, possibilitando determinar a sensibilidade do eletrodo de trabalho, FTO. Para tal é necessário a utilização de um eletrodo de referência Ag/AgCl. Contudo, analisando a teoria é possível obter uma relação linear entre o pH e a raiz quadrada de I_{DS} . Tendo em vista a Eq.(2), basta aplicar a raiz quadrada em ambos os membros da equação. Assim, obtêm-se algo similar a uma função de primeiro grau. Garantindo-se isso, basta um valor de V_{DS} na zona de saturação e graficar uma curva de $\sqrt{I_{DS}}$ vs pH para se observar a relação de linearidade entre corrente e o pH .

Com a curva de transcondutância, para valores fixos de pH , é possível determinar a sensibilidade da membrana. Para isso, varia-se V_{ref} e, indiretamente, V_{GS} uma vez que $V_{GS} = V_{ref} + V_{ion}$; sendo V_{ion} a tensão referente aos íons que são atraídos ao FTO. Porém, mantêm-se o V_{DS} fixo, com valor próximo ao V_{TH} ou seja, próximo pH_{pzc} . Deste modo é possível graficar uma curva $I_{DS} \times V_{ref}$, que assume um comportamento similar à curva da Figura (1). Nestas condições, $\frac{q\psi_0}{kT} \ll \beta$. Observe que a Eq. (5) pode ser reescrita, considerando $(q\psi_0 / KT) \ll \beta$, de tal forma que, ao substituir Eq. (3) na Eq. (1), mantendo V_{DS} constante, tem-se:

$$I_{DS} = \alpha V_{GS} - S_{T,\beta} - S'_{V_{TH},V_{DS}}.$$

Reduzindo-se a uma função de comportamento linear, na qual α leva consigo o valor de V_{DS} . Deste modo, o método se apresenta confiável e funcional.

4 | CONCLUSÕES

Apresentamos de forma sucinta alguns conceitos e teorias presentes em um dos campos de sensores de pH . Mostramos que um transistor de efeito de campo comercial CD4007UBE pode ser utilizado como um componente essencial do sistema de medidas de pH por EGFET, no caso em que o gate do dispositivo é estendido a uma membrana

seletiva a íons de hidrogênio. Com o auxílio de software LTSpice® obtivemos as curvas característica de corrente versus tensão do dispositivo que são utilizadas no processo de medidas de pH de baixo custo. Os estudos realizados mostram a robustez teórica e o caráter interdisciplinar deste área do conhecimento, no qual se fazem presentes diversos campos da ciência, tais como química, física, matemática, computação e instrumentação científica.

REFERÊNCIAS

BALBINOT, A.; BRUSAMARELLO, V. J. **Instrumentação e Fundamentos de Medidas**. 2a ed. Rio de Janeiro:LTC, 2011. p.9-11.

BERGVELD, P. Development of an Ion-Sensitive Solid-State Device for Neurophysiological Measurements. **IEEE Transactions on Biomedical Engineering**, V. Bm 17, n.1, p.70-71,Jan. 1970.

BERGVELD, P. Thirty years of ISFETOLOGY: what happened in the past 30 years and what may happen in the next 30 years. **Sens. Actuators B: Chem.** v.88, p1–20, Ago. 2002.

DINIZ, Pablo Batista. **Dispositivos semicondutores a partir de óxidos de estanho e zinco**. 2008. 171 f. Tese (Doutorado em Ciências) - Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto da Universidade de São Paulo, São Paulo. 2008.

Thévenot, D. R., *at al.* Electrochemical Biosensors: Recommended Definitions and Classification. **Pure and Applied. Chemistry.**, V. 71, N.12, p. 232-348, 1999.

SILVA, Gláucio Ribeiro. **Materiais micro e nanoestruturados para sensores de íons do tipo EGFET**. 2009. 144 f. Tese (Doutorado em Ciências) - Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto da Universidade de São Paulo, São Paulo. p.6-33, 2009.

SUGIMOTO, L. Biossensores: de tão simples e baratos, as pessoas desconfiam. **Jornal da Unicamp**, Campinas. p.12, out. 2003. Disponível em: <https://www.unicamp.br/unicamp/unicamp_hoje/jornalPDF/232pag12.pdf>. Acesso em: 01 maio. 2020.

SPIEGEL, J V D. *at al.* The extended gate chemically sensitive field effect transistor as multi-species microprobe. **Sens. Actuators**. Philadelphia. v. 4, p.291–298, 1983. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0250687483850355>>. Acesso em: 01 maio. 2020.

OFICINA PEDAGÓGICA DE ELETROQUÍMICA: COMPREENDENDO CONCEITOS ABSTRATOS ATRAVÉS DA PRÁTICA

Data de aceite: 01/07/2020

Data de submissão: 16/04/2020

João Pedro de Carvalho Silva

Universidade Federal do Maranhão – UFMA
São Luís – Maranhão
<http://lattes.cnpq.br/0861882570608410>

Gilvana Pereira Siqueira

Universidade Federal do Maranhão - UFMA
São Luís – Maranhão
<http://lattes.cnpq.br/0585656250415444>

Rafael Wendel Rodrigues Santana

Universidade Federal do Maranhão - UFMA
São Luís – Maranhão
<http://lattes.cnpq.br/8271743621331611>

Matheus Barros Garcez

Universidade Federal do Maranhão - UFMA
São Luís – Maranhão
<http://lattes.cnpq.br/2214325892518262>

RESUMO: O presente trabalho discute a importância e mostra resultados acerca de uma metodologia alternativa de ensino em química, que consiste em uma oficina de eletroquímica com foco no funcionamento e construção de pilhas. Tem por objetivo estabelecer uma atividade dinâmica, na qual os alunos se mostrem estimulados a aprender química,

e mostrar que a tecnologia em química não é algo distante das escolas públicas. Foram desenvolvidos dois experimentos clássicos de eletroquímica, eletrodeposição de cobre e pilhas galvânicas naturais, paralelamente à abordagem de conceitos atrelados de maneira direta a eles. Como um produto físico foi construído uma pilha com os alunos de forma que sua avaliação de aprendizagem foi o desempenho e o uso dos conceitos abordados no decorrer da oficina para montá-la. Os alunos envolvidos na oficina demonstraram significativo desempenho e evolução passados as etapas dela, desenvolvendo habilidades para identificar cátodos e ânodos em uma reação de oxirredução, e estruturar conceitos mais elaborados, considerando seu nível de raciocínio de alunos de nível médio. Mostrou como é possível desenvolver uma atividade didática com o objetivo de fazer com que estudantes do ensino médio sejam capazes de compreender conceitos considerados complexos.

PALAVRAS-CHAVE: Oficina Pedagógica, Eletroquímica, Experimentação no ensino de Química, Pilhas.

ABSTRACT: The importance and results related to an alternative teaching methodology in Chemistry are discussed in this work. It is an electrochemistry workshop based on the operation and construction of batteries. The aim is to establish a dynamic activity in which students feel encouraged to learn Chemistry and also show students in the public school system that chemical technology is not far from their reality. Two classic Chemistry experiments were developed, copper electrodeposition and galvanic batteries associating with their concepts directly. A pile was built with the students so that the learning assessment consisted of the performance and use of the concepts covered during the workshop. The students involved in the workshop achieved a significant improvement in performance at the end of the stages, developing the ability to identify cations and anions in a redox reaction and to elaborate more complex concepts considering the level of understanding of high school students. It was shown how it is possible to develop a didactic activity with the objective that high school students are able to understand concepts considered complex.

KEYWORDS: Teaching Workshop, Electrochemistry, Experimentation in teaching chemistry, piles.

1 | INTRODUÇÃO

Uma oficina pedagógica deve ser um momento que se possa representar e refletir uma situação do cotidiano do aluno, de modo que os mesmos possam ter uma aprendizagem significativa de um determinado assunto ou conteúdo (SOUZA, 2016).⁵ Nesta perspectiva, observa-se as oficinas pedagógicas como uma potencial ferramenta para estimular estudantes, uma vez que tal metodologia retira a monotonia da aula convencional, na qual o aluno é um mero receptor de conhecimento transmitido pelo professor de maneira oral. “Podemos dizer que a oficina pedagógica possibilita a construção do conhecimento por meio de uma prática, levando em consideração também sua natureza teórica” (SOUZA, 2016).⁵

Dificuldades conceituais são apontadas por (BARRETO, 2017), e se dão principalmente pela aplicação da teoria sem a prática de química além da própria dificuldade proveniente do assunto em si, em razão disso percebe-se a necessidade de metodologias mais dinâmicas que viabilizem um ensino proveitoso para o aluno e para o professor.¹

As reações que envolvem o conteúdo eletroquímica estão presente em nosso cotidiano de forma ativa (WHARTA et al, 2007), e no processo evolutivo da tecnologia humana tais reações são imprescindíveis, pois estão ligados a própria geração de energia elétrica.⁶ Apesar de estar demasiadamente presente no cotidiano, transmitir tais conhecimentos não é uma tarefa fácil para professores de química, (KLEIN, 2017) aponta

três das principais dificuldades por parte dos alunos: “1) dificuldade em compreender a oxidação e a redução como reações complementares; 2) dificuldade em identificar os agentes oxidantes e redutores; 3) a compreensão que reações redox são definidas como perda e ganho de oxigênio”, compreende-se dessa forma que as dificuldades encontram-se na parte mais básica do assunto.²

A necessidade de passar tal conteúdo de forma que os alunos possam vivenciar na prática, vai além de cumprir o roteiro de conteúdos previstos pela BNCC em química, pois “em geral, o momento no qual o aluno tem o primeiro contato com a realidade tecnológica da Química é o 2º ano do Ensino Médio, quando a eletroquímica é apresentada aos alunos” (BARRETO, 2017), sendo assim esse ensino é fundamental para que os alunos enxerguem o âmbito tecnológico da química de forma mais natural e que está dentro do alcance de todos.¹ Visto que oficinas pedagógicas estimulam o interesse de alunos para participar mais ativamente das aulas seu uso em conteúdos em que os alunos de forma geral encaram com mais dificuldades alguns conteúdos de química nos propomos a abordar o conteúdo de eletroquímica por este apresentar dificuldade de compreensão pelos alunos (MARCONATO e BIDÓIA, 2003).³

2 | METODOLOGIA

O projeto foi desenvolvido com 23 alunos do Centro de ensino Integrado Deyse Galvão de Souza, situado em São Luís/MA, com alunos na faixa etária entre 15 e 17 anos no 2º ano do ensino médio. Para fazer uma avaliação prévia do que os alunos entendiam por eletroquímica, foi aplicado um questionário contendo as seguintes perguntas: 1) Conhece a relação entre química e eletricidade? 2) Qual a diferença entre tensão e intensidade decorrente? 3) Como uma pilha funciona? Ela gera ou armazena energia? 4) Quando um material metálico enferruja ou é corroído, qual a reação química presente? 5) O que você entende por química e eletricidade? Analisado o questionário pode-se perceber se o conhecimento sobre o conteúdo caso houvesse, possui traços científicos ou era totalmente baseado no empirismo.

No decorrer da oficina os experimentos utilizados foram a eletrodeposição do cobre e a produção de pilhas galvânicas empregando materiais alternativos. Para o primeiro experimento foi utilizado duas lâminas de cobre conectadas a uma fonte de 12V e submersas em solução de nitrato de cobre, e foi pedido para os alunos observarem e explicar o que tinham percebido.

Para o segundo experimento foram usados quatro limões, um tomate, eletrodos de ferro, cobre e alumínio e um multímetro digital, foi montado uma pilha galvânica natural utilizando os limões, e as duas combinações possíveis de eletrodos e em seguida foi medida a diferença de potencial da pilha, e foi solicitado aos os alunos fizessem suas observações. Em seguida utilizando eletrodos de ferro e cobre, foi montada uma pilha

com um tomate e outra com um limão, e determinada a sua tensão novamente os alunos fizeram suas observações. Por fim foi montado quatro pilhas com limões utilizando eletrodos de cobre e zinco, e mediu-se o potencial individual das pilhas usando limão, em seguida foi montada uma bateria ligada em série, novamente foi medida a voltagem, mas dessa vez do conjunto inteiro.

Todos os experimentos foram realizados de forma paralela a explicação dos fenômenos envolvidos. Passado a introdução dos conceitos para os alunos foi aplicado novamente o questionário para verificar a evolução de seus conhecimentos. Logo após, foi dado início a parte mais dinâmica do projeto, onde foi construída uma bateria com os alunos de forma que este foi o produto físico do projeto.

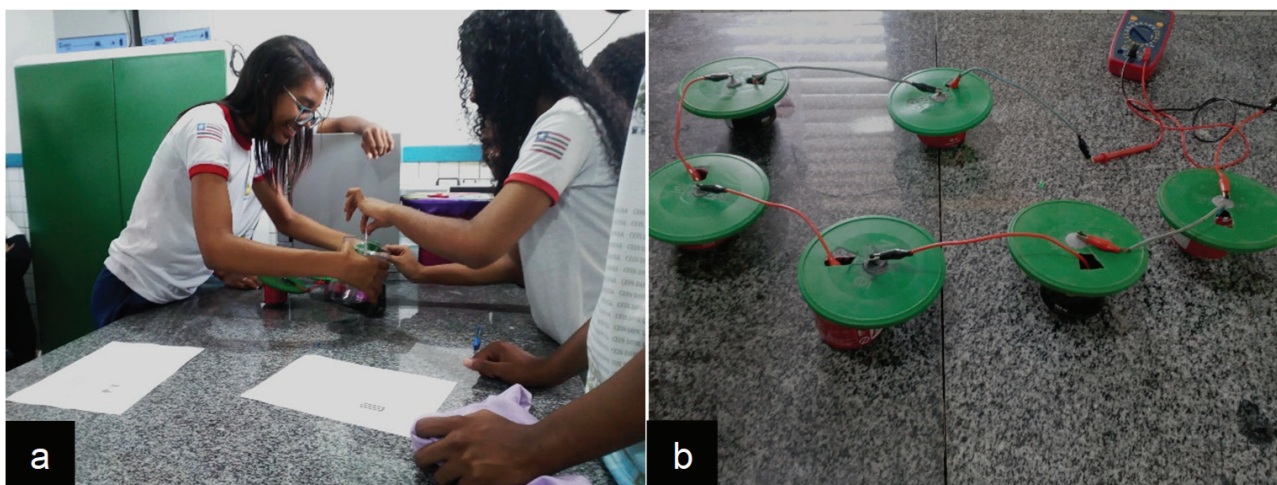


FIGURA 1. a) Alunos confeccionando a bateria a partir de materiais alternativos; b) Bateria confeccionada.

Fonte: Autores

A bateria consistiu em quatro recipientes de alumínio que receberam solução de óxido de manganês, quatro eletrodos de grafite acoplados a tampa plástica do recipiente de alumínio, e cada célula foi conectada as outras através de uma ligação em série com o auxílio de uma fiação de cobre devidamente isolada. Foi medida a tensão e amperagem da pilha, e foi utilizada para acender uma lâmpada de LED.

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

A turma do 2º ano, na qual o projeto foi aplicado não tiveram até então aulas sobre eletroquímica, sendo assim o primeiro contato com o assunto na escola foi por meio da oficina. A partir dos questionários foi analisado que 65% da turma não conheciam nenhum tipo de relação entre eletricidade e química, e os 35% que apresentaram conhecimento deram como exemplo a pilha galvânica empregando a batata, sendo este resultado já era esperado, visto que este experimento é bastante conhecido nas feiras e oficinas de

ciência.

Para a segunda questão nenhum aluno soube explicar a diferença entre tensão e intensidade de corrente, considerando que esse assunto não é exclusivo de química e é mais abordado pela disciplina de Física no 3º ano do nível médio não é um resultado surpreendente apesar, que se esperava que alguns alunos soubessem de uma maneira empírica. Na terceira questão foi observado que apesar de não conhecerem o funcionamento da pilha, 70% da turma respondeu que a pilha gerava energia, 20% que armazenava e 10% que ambos. Na quarta questão 70% da turma respondeu corretamente afirmando que oxidavam, os demais 30% não souberam responder, para a última questão não houve alunos que soubessem responder.

Para eletrodeposição do cobre foi identificado que os alunos não conheciam o processo, pelo qual os metais são folheados. O experimento clássico de eletroquímica foi utilizado para demonstrar na prática a reação de oxirredução a partir das seguintes equações:



O cobre proveniente do nitrato de cobre foi reduzido, e este revestiu a lâmina de cobre presente no cátodo, e o cobre proveniente da lâmina presente no ânodo liberou íons para a solução. Paralelamente ao experimento foi discutido com os alunos noções de eletrodo, eletrólito, redução, oxidação e reações não-espontâneas. Tal procedimento demonstrou-se efetivo em despertar o interesse dos alunos para o tema onde foi percebido que apesar de não conseguirem se expressar devidamente para responder o questionário, conseguiram fazer relações com o cotidiano a partir do observado, de modo que a maioria dos alunos conheciam processos que envolviam eletroquímica, porém não tinham informações aprofundadas.

No segundo experimento dois limões receberam a combinação de eletrodos Cu/Fe e Cu/Al foi medido com multímetro as seguintes ddp's e correntes.

As pilhas empregando eletrodos com limão eletrodos tiveram ddp diferente, Fe/Cu 0,4 V e Al/Cu 0,5. Estes valores foram bem próximos e esperados aos comparados com os valores encontrados na literatura (SILVA et al, 2015) empregando laranja como, 0,3 V para Fe/Cu e 0,5 V para Al/Cu. Na segunda parte foi explicada a função dos eletrólitos em um sistema eletroquímico.⁴ “Sem um meio eletrolítico adequado é criada uma barreira para a transferência de elétrons do ânodo para o cátodo da pilha, e a ddp pode ter seu valor diminuído” (SILVA et al, 2015).⁴ Os valores potenciais obtidos para o tomate foi 0,2 V, e o limão 0,4. Assim, compreende-se que o limão possui um meio eletrolítico mais eficiente que o tomate, uma vez que possui ácidos ascórbicos parcialmente dissociados em seu meio, e assim íons presentes em solução, e o tomate não possui íons naturalmente. Por fim foi discutida na última parte do experimento a diferença de uma pilha para baterias, a ligação elétrica em série e em paralelo.

A bateria quando ligada em série deve ter a voltagem de suas células somadas, o valor experimental foi abaixo do valor teórico de 1,6 V e o medido foi 1,3 V, mas ainda estava dentro do esperado, dada as condições da pilha uma vez que vários fatores de influência atuam, como as condições de cada limão, e cada eletrodo em si. Essa última parte foi muito significativa, pois nenhum dos alunos soube explicar corretamente a diferença de pilhas para baterias.

Os resultados para a segunda aplicação do questionário foram muito satisfatórios, 100% dos alunos responderam a primeira questão de forma elaborada, para a segunda questão verificou-se que 60% dos alunos compreenderam e souberam explicar corretamente. Já para terceira questão 85% responderam corretamente, e para as duas últimas questões responderam 100%.

Verificou-se então dificuldades com os conceitos físicos, e de maior necessidade de abstração, e para desconstruir certas ideias empíricas como a que baterias armazenam eletricidade. Na construção da pilha notou-se que todos os alunos souberam identificar cada parte da pilha, e explicar ainda que de forma não muito elaborada o funcionamento de uma pilha, mesmo não sendo exatamente parecida com as pilhas empregando materiais alternativos, mostrando que houve significativo interesse e absorção do conteúdo da oficina.

4 | CONSIDERAÇÕES FINAIS

Este trabalho mostrou como é possível desenvolver uma atividade didática com o objetivo de fazer com que estudantes do ensino médio sejam capazes de compreender conceitos considerados complexos, e desmistificando ideias que o tema possui muita dificuldade, pois está associado com a área industrial, paralelamente observando que uma atividade pratica é um método com potencial para avaliar alunos do nível médio juntamente com a avaliação convencional com finalidade de que alunos possam demonstrar de forma mais plena o conhecimento adquiridos, além do que formas alternativas de ministrar conteúdo estimulam alunos a se concentrar na aula. O educador deve buscar maneiras de ministrar o conteúdo de forma dinâmica, ao despertar o interesse dos alunos por temas tecnológicos presentes na química, não somente ocorre a formação de um aluno estimulado ao estudo da química, mas também de potenciais pesquisadores que venham enriquecer mais as áreas de educação, ciência e tecnologia levando melhorias para suas comunidades e a sociedade de forma ampla.

AGRADECIMENTOS

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES), pela concessão da bolsa de iniciação à docência através do Programa de Bolsas de

REFERÊNCIAS

1. BARRETO, B. S. J. et al. **Células Eletroquímicas, Cotidiano e Concepções dos Educandos**. Química Nova na Escola, São Paulo: v. 39, N° 1, p. 52-58, fev. 2017.
2. KLEIN S. G.; BRAIBANTE, M. E. F. **Reações de oxidação-redução e suas diferentes abordagens**. Química Nova na Escola, São Paulo: v. 39, N° 1, p. 35-45, fev. 2017.
3. MARCONATO, J. C.; BIDÓIA, E. D. **Potencial de Eletrodo: uma Medida Arbitrária e Relativa**. Química Nova na Escola, São Paulo: N° 17, mai. 2003.
4. SILVA, R. M. et al. **Conexões entre Cinética Química e Eletroquímica: A Experimentação na Perspectiva de Uma Aprendizagem Significativa**. Química Nova na Escola, São Paulo: v. 38, N° 3, p. 237-243, ago. 2016.
5. SOUZA, V. A. **Oficinas pedagógicas como estratégia de ensino: uma visão dos futuros professores de ciências naturais**. Planaltina: UnB Planaltina, 2016.
6. WARTHA, E. J. et al. **A maresia no ensino de química**, Química Nova na Escola, São Paulo: N° 26, nov. 2007.

SOBRE OS ORGANIZADORES

AMÉRICO JUNIOR NUNES DA SILVA - Professor do Departamento de Educação da Universidade do Estado da Bahia (Uneb - Campus VII) e docente permanente do Programa de Pós-Graduação em Educação, Cultura e Territórios Semiáridos - PPGESA (Uneb - Campus III). Doutor em Educação pela Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), Mestre em Educação pela Universidade de Brasília (UnB), Especialista em Psicopedagogia Institucional e Clínica pela Faculdade Regional de Filosofia, Ciências e Letras de Candeias (IESCFAC), Especialista em Educação Matemática e Licenciado em Matemática pelo Centro de Ensino Superior do Vale do São Francisco (CESVASF). Foi professor e diretor escolar na Educação Básica. Coordenou o curso de Licenciatura em Matemática e o Programa Institucional de Bolsas de Iniciação à Docência (PIBID) no Campus IX da Uneb. Foi coordenador adjunto, no estado da Bahia, dos programas Pró-Letramento e PNAIC (Pacto Nacional pela Alfabetização na Idade Certa). Participou como formador do PNAIC/UFSCar, ocorrido no Estado de São Paulo. Pesquisa na área de formação de professores que ensinam Matemática, Ludicidade e Narrativas. Integra o Grupo de Estudos e Pesquisas em Educação Matemática (CNPq/UFSCar), na condição de pesquisador e do Grupo Educação, Desenvolvimento e Profissionalização do Educador (Uneb/PPGESA), na condição de vice-líder.

ANDRÉ RICARDO LUCAS VIEIRA - Doutorando em Educação pela Universidade Federal do Sergipe - UFS/PPGED. Mestre em Educação de Jovens e Adultos pela Universidade do Estado da Bahia – UNEB/MPEJA. Especialização em Tópicos Especiais em Matemática; Ensino de Matemática; Educação de Jovens e Adultos; Matemática Financeira e Estatística; e Gestão Escolar. Licenciado em Matemática pela Universidade Nove de Julho. Atualmente é professor efetivo do Instituto Federal de Educação Ciência e Tecnologia do Sertão Pernambucano – IF Sertão/PE. Coordenou o Curso de Licenciatura em Matemática pelo Plano Nacional de Formação dos Professores da Educação Básica – *PARFOR* pela Universidade do Estado da Bahia – UNEB, campus XVI/Irecê-BA. Coordena o Núcleo de Educação Matemática – NEMAT na Universidade do Estado da Bahia – UNEB, campus VII/Senhor do Bonfim-BA. Membro do Grupo de Estudos e Pesquisas em Formação de Professores e Tecnologias da Informação e Comunicação (UFS/CNPq).

ÍNDICE REMISSIVO

A

Abordagem Termodinâmica 25, 26

Ácidos Graxos 27, 64, 65, 66, 67, 68, 69, 70, 111, 112, 115, 116, 117

Adsorção 46, 47, 48, 49, 50, 51, 52, 53, 54, 55, 56, 57, 124, 125, 127, 128, 129, 130, 133, 134, 135, 136, 137, 139

Aguardente 39, 40, 41, 42, 43, 44, 45

Alaranjado de Metila 46, 47, 48, 49, 52, 53, 54, 55, 56, 57

Antiacetilcolinesterase 58, 59, 61, 62, 63

Artemia Salina 58, 59, 60, 62, 63, 149, 151, 155, 156, 160, 163, 164, 165

Azo-Composto 73, 74, 75

B

Bioquiralidade 1, 2, 4, 8, 9, 11, 12, 13, 14

C

Canela 159, 160, 165, 167

Carvão Ativado 48, 49, 56, 123, 124, 126, 127, 128, 129, 130, 132, 137, 138, 139

Casca da Semente de Pinhão 124, 129, 131, 137

Ciclo de Refrigeração Por Absorção 100, 101, 102, 103, 104, 107, 108

Citrus Sinensis 148, 149, 150, 151, 153, 154, 155, 156, 157, 158

Coefficiente de Desempenho 100, 101, 103

Combustão 91, 92, 93, 94, 96, 97

Corante 46, 48, 49, 50, 51, 53, 54, 56, 57, 73, 74, 137

D

Delineamento Fatorial 124, 130

E

Egfet 169, 170, 171, 172, 174, 175

Eletroquímica 14, 176, 177, 178, 179, 180, 182

Energia 1, 2, 4, 8, 11, 18, 19, 21, 22, 23, 24, 27, 50, 51, 54, 70, 91, 93, 94, 101, 103, 107, 127, 141, 143, 144, 145, 146, 177, 178, 180

Energia Nuclear 141, 143, 145, 146

Equilíbrio Químico 30, 91, 93, 98

F

Fécula 40, 41

Fermentação 3, 39, 40, 42, 43, 44, 45

G

Gengibre 46, 47, 48, 49, 52, 53, 54, 55, 56, 57

Glicerol 25, 26, 28, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 37, 111, 112, 113, 116

I

Interações Fundamentais 2, 6, 11

L

Larvicida 155, 157, 159, 160, 162, 163, 165, 166, 167, 168

Laser Scanner Terrestre 79, 80

Limites de Inflamabilidade 91, 92, 93, 97, 98

M

Maximização de Entropia 25, 26, 29, 32

Medicina Nuclear 141, 143, 145, 146, 147

Modellus 18, 19, 20, 21, 22

Modelo Geológico 79, 81, 85

Momordica Charantia 58, 59, 63

N

N-Butano 100, 101, 102, 104, 105, 106, 108

N-Octano 100, 101, 102, 104, 105, 106, 108, 109

Núcleo Atômico 141, 143, 145, 146

O

Oficina Pedagógica 176, 177

Óleo Essencial 46, 48, 57, 148, 149, 150, 157, 158, 159, 160, 162, 167

Óleo Vegetal 110, 112, 113, 114, 115, 116, 117, 119

P

Pêndulo Simples 18, 19, 20, 21

Ph 169

Planejamento Mineiro 79, 84

Poliuretana 110, 117, 118

R

Radioisótopos 141, 142, 143, 144, 145, 146

Reposição Óssea 110, 117

S

Sacarificação 40, 42, 44

Sensor De 169, 170

T

Temperatura 25, 26, 27, 28, 29, 32, 33, 34, 35, 36, 41, 42, 47, 49, 50, 51, 53, 54, 55, 56, 64, 65, 67, 68, 69, 70, 73, 74, 75, 76, 77, 78, 91, 92, 93, 94, 95, 97, 98, 100, 101, 102, 104, 105, 106, 107, 108, 117, 123, 125, 126, 127, 129, 130, 131, 132, 133, 134, 135, 136, 137, 151, 153, 156

Temperatura Adiabática da Chama 91, 93, 94, 95, 97, 98

Temperatura Normal de Ebulição 64, 65, 67, 68, 69, 70

Termodinâmica Química 64

Toxicidade 58, 59, 60, 61, 62, 75, 100, 102, 111, 148, 149, 150, 151, 152, 155, 156, 157, 159, 160, 161, 162, 163, 164, 165, 166, 167

CIÊNCIAS TECNOLÓGICAS, EXATAS E DA TERRA E SEU ALTO GRAU DE APLICABILIDADE 2

www.atenaeditora.com.br 

contato@atenaeditora.com.br 

@atenaeditora 

www.facebook.com/atenaeditora.com.br 

Atena
Editora

Ano 2020

CIÊNCIAS TECNOLÓGICAS, EXATAS E DA TERRA E SEU ALTO GRAU DE APLICABILIDADE 2

www.atenaeditora.com.br 

contato@atenaeditora.com.br 

[@atenaeditora](https://www.instagram.com/atenaeditora) 

www.facebook.com/atenaeditora.com.br 

Atena
Editora

Ano 2020