

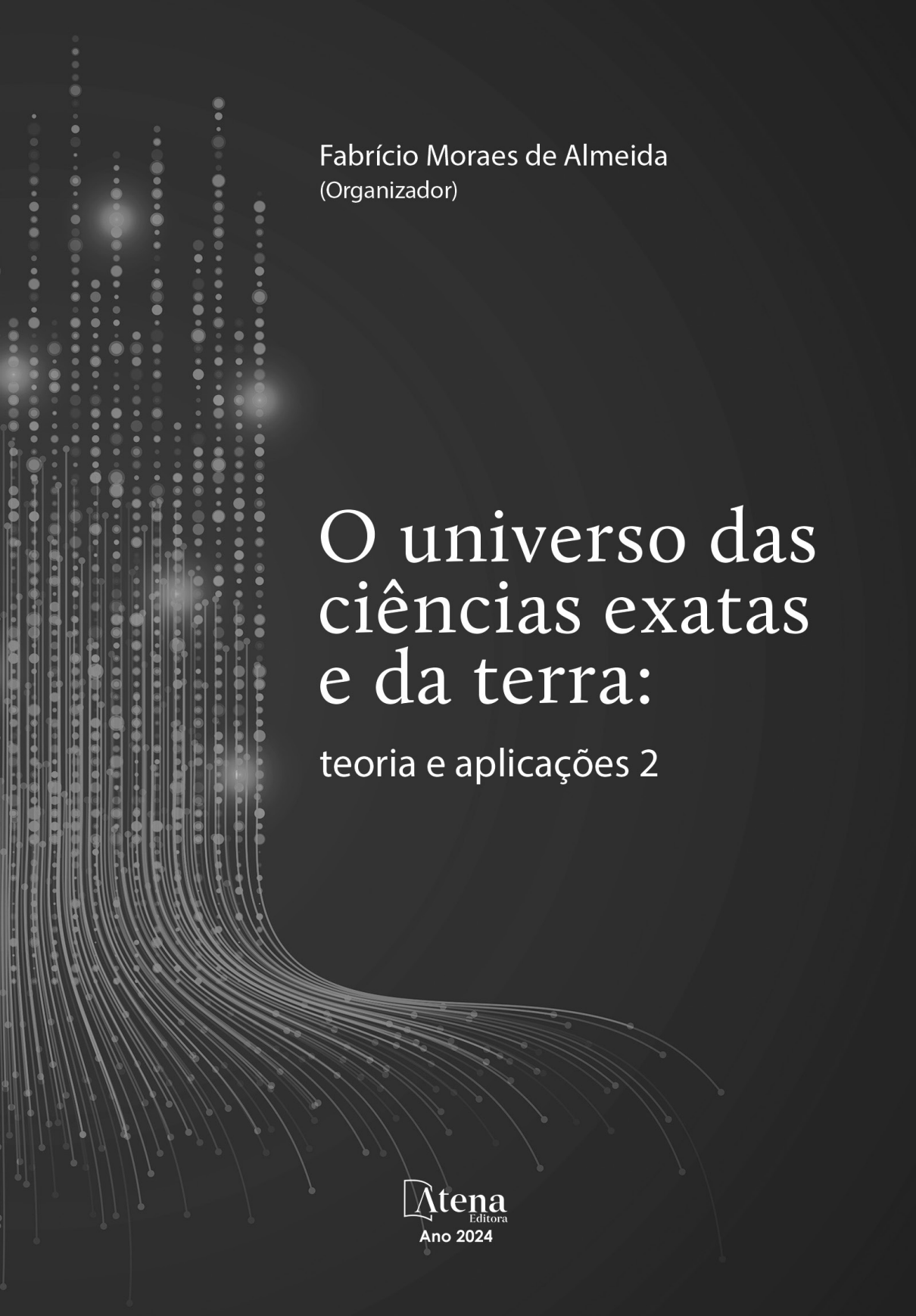


Fabrcio Moraes de Almeida
(Organizador)

O universo das ciências exatas e da terra:

teoria e aplicaçes 2

 **Atena**
Editora
Ano 2024



Fabrcio Moraes de Almeida
(Organizador)

O universo das ciências exatas e da terra:

teoria e aplicaçes 2

 **Atena**
Editora
Ano 2024

Editora chefe

Profª Drª Antonella Carvalho de Oliveira

Editora executiva

Natalia Oliveira

Assistente editorial

Flávia Roberta Barão

Bibliotecária

Janaina Ramos

Projeto gráfico

Ellen Andressa Kubisty

Luiza Alves Batista

Nataly Evilin Gayde

Thamires Camili Gayde

Imagens da capa

iStock

Edição de arte

Luiza Alves Batista

2024 by Atena Editora

Copyright © Atena Editora

Copyright do texto © 2024 O autor

Copyright da edição © 2024 Atena Editora

Direitos para esta edição cedidos à Atena Editora pelo autor.

Open access publication by Atena Editora



Todo o conteúdo deste livro está licenciado sob uma Licença de Atribuição *Creative Commons*. Atribuição-Não-Comercial-NãoDerivativos 4.0 Internacional (CC BY-NC-ND 4.0).

O conteúdo da obra e seus dados em sua forma, correção e confiabilidade são de responsabilidade exclusiva do autor, inclusive não representam necessariamente a posição oficial da Atena Editora. Permitido o *download* da obra e o compartilhamento desde que sejam atribuídos créditos ao autor, mas sem a possibilidade de alterá-la de nenhuma forma ou utilizá-la para fins comerciais.

Os manuscritos nacionais foram previamente submetidos à avaliação cega por pares, realizada pelos membros do Conselho Editorial desta editora, enquanto os manuscritos internacionais foram avaliados por pares externos. Ambos foram aprovados para publicação com base em critérios de neutralidade e imparcialidade acadêmica.

A Atena Editora é comprometida em garantir a integridade editorial em todas as etapas do processo de publicação, evitando plágio, dados ou resultados fraudulentos e impedindo que interesses financeiros comprometam os padrões éticos da publicação. Situações suspeitas de má conduta científica serão investigadas sob o mais alto padrão de rigor acadêmico e ético.

Conselho Editorial**Ciências Exatas e da Terra e Engenharias**

Prof. Dr. Adélio Alcino Sampaio Castro Machado – Universidade do Porto

Profª Drª Alana Maria Cerqueira de Oliveira – Instituto Federal do Acre

Profª Drª Ana Grasielle Dionísio Corrêa – Universidade Presbiteriana Mackenzie

Profª Drª Ana Paula Florêncio Aires – Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro

Prof. Dr. Carlos Eduardo Sanches de Andrade – Universidade Federal de Goiás

Profª Drª Carmen Lúcia Voigt – Universidade Norte do Paraná
 Prof. Dr. Cleiseano Emanuel da Silva Paniagua – Colégio Militar Dr. José Aluisio da Silva Luz / Colégio Santa Cruz de Araguaina/TO
 Profª Drª Cristina Aledi Felsemburgh – Universidade Federal do Oeste do Pará
 Prof. Dr. Diogo Peixoto Cordova – Universidade Federal do Pampa, Campus Caçapava do Sul
 Prof. Dr. Douglas Gonçalves da Silva – Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia
 Prof. Dr. Eloi Rufato Junior – Universidade Tecnológica Federal do Paraná
 Profª Drª Érica de Melo Azevedo – Instituto Federal do Rio de Janeiro
 Prof. Dr. Fabrício Menezes Ramos – Instituto Federal do Pará
 Prof. Dr. Fabrício Moraes de Almeida – Universidade Federal de Rondônia
 Profª Drª Glécilla Colombelli de Souza Nunes – Universidade Estadual de Maringá
 Prof. Dr. Hauster Maximiler Campos de Paula – Universidade Federal de Viçosa
 Profª Drª Iara Margolis Ribeiro – Universidade Federal de Pernambuco
 Profª Drª Jéssica Barbosa da Silva do Nascimento – Universidade Estadual de Santa Cruz
 Profª Drª Jéssica Verger Nardeli – Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho
 Prof. Dr. Juliano Bitencourt Campos – Universidade do Extremo Sul Catarinense
 Prof. Dr. Juliano Carlo Rufino de Freitas – Universidade Federal de Campina Grande
 Prof. Dr. Leonardo França da Silva – Universidade Federal de Viçosa
 Profª Drª 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. Dr. Marco Aurélio Kistemann Junior – Universidade Federal de Juiz de Fora
 Prof. Dr. Marcos Vinicius Winckler Caldeira – Universidade Federal do Espírito Santo
 Profª Drª Maria Iaponeide Fernandes Macêdo – Universidade do Estado do Rio de Janeiro
 Profª Drª Maria José de Holanda Leite – Universidade Federal de Alagoas
 Profª Drª Mariana Natale Fiorelli Fabiche – Universidade Estadual de Maringá
 Prof. Dr. Miguel Adriano Inácio – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais
 Prof. Dr. Milson dos Santos Barbosa – Universidade Tiradentes
 Profª Drª Natiéli Piovesan – Instituto Federal do Rio Grande do Norte
 Profª Drª Neiva Maria de Almeida – Universidade Federal da Paraíba
 Prof. Dr. Nilzo Ivo Ladwig – Universidade do Extremo Sul Catarinense
 Profª Drª Priscila Natasha Kinas – Universidade do Estado de Santa Catarina
 Profª Drª Priscila Tessmer Scaglioni – Universidade Federal de Pelotas
 Prof. Dr. Rafael Pacheco dos Santos – Universidade do Estado de Santa Catarina
 Prof. Dr. Ramiro Picoli Nippes – Universidade Estadual de Maringá
 Profª Drª Regina Célia da Silva Barros Allil – Universidade Federal do Rio de Janeiro
 Prof. Dr. Sidney Gonçalo de Lima – Universidade Federal do Piauí
 Prof. Dr. Takeshy Tachizawa – Faculdade de Campo Limpo Paulista

O universo das ciências exatas e da terra: teoria e aplicações 2

Diagramação: Camila Alves de Cremo
Correção: Maiara Ferreira
Indexação: Amanda Kelly da Costa Veiga
Revisão: Os autores
Organizador: Fabrício Moraes de Almeida

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)	
U58	<p>O universo das ciências exatas e da terra: teoria e aplicações 2 / Organizador Fabrício Moraes de Almeida. – Ponta Grossa - PR: Atena, 2024.</p> <p>Formato: PDF Requisitos de sistema: Adobe Acrobat Reader Modo de acesso: World Wide Web Inclui bibliografia ISBN 978-65-258-2891-6 DOI: https://doi.org/10.22533/at.ed.916242911</p> <p>1. Ciências exatas. 2. Ciências da terra. I. Almeida, Fabrício Moraes de (Organizador). II. Título.</p> <p style="text-align: right;">CDD 509</p>
Elaborado por Bibliotecária Janaina Ramos – CRB-8/9166	

Atena Editora
Ponta Grossa – Paraná – Brasil
Telefone: +55 (42) 3323-5493
www.atenaeditora.com.br
contato@atenaeditora.com.br

DECLARAÇÃO DO AUTOR

Para fins desta declaração, o termo 'autor' será utilizado de forma neutra, sem distinção de gênero ou número, salvo indicação em contrário. Da mesma forma, o termo 'obra' refere-se a qualquer versão ou formato da criação literária, incluindo, mas não se limitando a artigos, e-books, conteúdos on-line, acesso aberto, impressos e/ou comercializados, independentemente do número de títulos ou volumes. O autor desta obra: 1. Atesta não possuir qualquer interesse comercial que constitua um conflito de interesses em relação à obra publicada; 2. Declara que participou ativamente da elaboração da obra, preferencialmente na: a) Concepção do estudo, e/ou aquisição de dados, e/ou análise e interpretação de dados; b) Elaboração do artigo ou revisão com vistas a tornar o material intelectualmente relevante; c) Aprovação final da obra para submissão; 3. Certifica que a obra publicada está completamente isenta de dados e/ou resultados fraudulentos; 4. Confirma a citação e a referência correta de todos os dados e de interpretações de dados de outras pesquisas; 5. Reconhece ter informado todas as fontes de financiamento recebidas para a consecução da pesquisa; 6. Autoriza a edição da obra, que incluem os registros de ficha catalográfica, ISBN, DOI e demais indexadores, projeto visual e criação de capa, diagramação de miolo, assim como lançamento e divulgação da mesma conforme critérios da Atena Editora.

DECLARAÇÃO DA EDITORA

A Atena Editora declara, para os devidos fins de direito, que: 1. A presente publicação constitui apenas transferência temporária dos direitos autorais, direito sobre a publicação, inclusive não constitui responsabilidade solidária na criação da obra publicada, nos termos previstos na Lei sobre direitos autorais (Lei 9610/98), no art. 184 do Código Penal e no art. 927 do Código Civil; 2. Autoriza e incentiva os autores a assinarem contratos com repositórios institucionais, com fins exclusivos de divulgação da obra, desde que com o devido reconhecimento de autoria e edição e sem qualquer finalidade comercial; 3. A editora pode disponibilizar a obra em seu site ou aplicativo, e o autor também pode fazê-lo por seus próprios meios. Este direito se aplica apenas nos casos em que a obra não estiver sendo comercializada por meio de livrarias, distribuidores ou plataformas parceiras. Quando a obra for comercializada, o repasse dos direitos autorais ao autor será de 30% do valor da capa de cada exemplar vendido; 4. Todos os membros do conselho editorial são doutores e vinculados a instituições de ensino superior públicas, conforme recomendação da CAPES para obtenção do Qualis livro; 5. Em conformidade com a Lei Geral de Proteção de Dados (LGPD), a editora não cede, comercializa ou autoriza a utilização dos nomes e e-mails dos autores, bem como quaisquer outros dados dos mesmos, para qualquer finalidade que não o escopo da divulgação desta obra.

As ciências exatas e da terra contém o conhecimento fundamental para resolver os mistérios dos fenômenos naturais, do desenvolvimento para otimização da ciência, da tecnologia e da inovação. De forma geral, as aplicações das ciências exatas e da terra, podem atuar para estimular os negócios e para melhorar a qualidade de vida.

Usualmente, no livro, são demonstradas diversas óticas teórico-práticos nos resultados obtidos pelos vários autores na elaboração de cada capítulo. Verdade seja dita, a Atena Editora oferece a divulgação técnico-científica com qualidade, vital para garantir o destaque entre as melhores editoras do Brasil.

Fabício Moraes de Almeida

CAPÍTULO 1	1
SECURITY OF INFORMATION AND IPSEC VPN	
Izan Fabrício Neves Calderaro	
Paulo Henrique Guyss	
Fabrício Moraes de Almeida	
doi https://doi.org/10.22533/at.ed.9162429111	
CAPÍTULO 2	18
ADSORPTION OF METHYL ORANGE ONTO YELLOW PASSION FRUIT PEEL (PASSIFLORA EDULIS SIMS) MODIFIED WITH NITRIC ACID AND SODIUM HYDROXIDE	
Suzana Modesto de Oliveira Brito	
Larissa da Cunha Ramalho	
José Luiz Cunha Cordeiro	
doi https://doi.org/10.22533/at.ed.9162429112	
CAPÍTULO 3	51
AVALIAÇÃO DA QUALIDADE DE VINHOS APREENDIDOS PELA RECEITA FEDERAL DO BRASIL POR MEIO DE ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS	
Bruna Claudia Lourenção	
Hellen Franciane Gonçalves Barbosa	
Alexsandro Nunes Colim	
Yasmyn Samara Souza	
Leilane Vitoria Braga Silva Borges	
doi https://doi.org/10.22533/at.ed.9162429113	
CAPÍTULO 4	67
SEQUÊNCIA DIDÁTICA PARA O ENSINO DE COSMOLOGIA NOS ANOS FINAIS DO ENSINO FUNDAMENTAL	
Thiago Corrêa Almeida	
Manoela Lopes Carvalho	
doi https://doi.org/10.22533/at.ed.9162429114	
SOBRE O ORGANIZADOR	76
ÍNDICE REMISSIVO	77

SECURITY OF INFORMATION AND IPSEC VPN

Data de submissão: 25/10/2024

Data de aceite: 01/11/2024

Izan Fabrício Neves Calderaro

Masters in Regional Development and Environment (PGDRA), Brazil. Member – Technology Development and Systemic - the Research Group GEITEC/UFRO.

Paulo Henrique Guys

Graduate in Analyses of System(UFRO), Brazil.

Fabrício Moraes de Almeida

PhD in Physics (UFC), with post-doctorate. Specialist in Systems Analysis and Development (FUNIP). Researcher of the Doctoral Program and a Masters Degree in Regional Development and Environment (PGDRA - UNIR). Leader - Technology Development and Systemic -the Research Group GEITEC-UFRO.

ABSTRACT: The objective of the chapter is: with the rapid evolution of technology, the Internet has become an indispensable tool of contemporary times, and is seen as a world encyclopedia, source of information from various fields of knowledge. It is noteworthy that, as shown by studies, this network is not secure because the present protocols have vulnerabilities to attacks (Denial of Service Attack, DNS poisoning, IP spoofing, etc.).

For this security happens, network security protocols are used, such as SSL, SSH, TLS, and between these protocols is the IP Security (known as IPSec), which has stood out more and more for the safety of proof provided, so that will become the standard security protocol, a fact already proposed by US agencies. The main objective is the implementation of IPSec using Ubuntu OS, since it is more flexible for the installation of free codes (as Openswan).

KEYWORDS: VPN; IPSec Protocol; Internet Security; Cryptography; Ubuntu; Operational System.

1 | INTRODUCTION

The leak of information and intelligence on the largest network of all is a fact that is becoming common, although it is worrying. Of millions data has already been proven hacked on the Internet Writing (2014).

Assuming a company has huge data bank with registration through millions of users with names, passwords, emails, short, relevant data. It may seem banal if these data are delivered to those who do

not know what to do with them. However, just as there are experts to defend the Internet, there are experts in attack. Are able to use thousands of email accounts to make attacks on websites, send emails with viruses, use the passwords and users to try to invade other sites Writing (2014).

Hypothetically, imagine that not only are these types of data and the responsibility that the company brings to save them. Imagine also financial data, inventory data, products, targets, plans. All this information in the hands of those who know what to do with them would become a gold mine.

Possible forms of security breach: Destruction of information; Codification or misrepresentation of information; Theft, removal or loss of resources and disruption of services.

The present attacks are varied, but some basic care should be taken not to be totally at the mercy on the Internet: keep the OS updated, keep updated anti-virus and firewalls, create difficult passwords to crack, disable the sharing of resources between computers in unknown networks Cert (2014). These settings can easily block network attacks made by not very experienced users because although they seem basic, obloquy many doors and loopholes that could be used by a hacker.

All this only reaffirms the importance of Network Security in the current context of communications.

And there are many technologies available for this defense, as: SSL: Allows client / server applications can exchange information safely through authentication of the parties involved, Martins (2009). SSL is a widely used type of defense because its implementation is a medium complexity and provides effective defense. SSH: allows virtual access to a server through a terminal, Cybernetx (2011). It can be observed as a secure telnet, since all communication is encrypted. VPN: are point to point connections in private or public networks by the use of tunneling protocols, Microsoft (2014). Although IPsec requires a VPN to work, it is worth noting that both do not mix: are different concepts, because one includes the other. And the IPsec discussed in this case study.

2 | THEORETICAL REFERENCE

At the beginning of the creation of the Internet, there was not much concern for network security issue. While the internet was restricted to scientific and academic circles, security problems were not as boring because there was based control in the ethical use of the network codes, Huitema (1998).

However, the internet turned out to expand, making it the largest union of networks and equipment globally. The main step to the top of network security concerns began when the network was also directed to the private sector, where they began to be attacks and targets of interest.

IP Security is a security platforms developed by the IP Security Protocol Working Group (IPSec) of the IETF (Internet Engineering Task Force) in response to network security challenges.

For understanding the IPSec protocol, one must have the foundation of a whole range of information, from the operation of a computer network, to the communication between devices that use this protocol.

2.1 INTERNET AND CRYPTOGRAPHY

The internet can be defined as a global network (union of several smaller networks), able to reach even the most remote distances, causing a connection is established between all the equipment present in it, no matter the distance, Tanenbaum (2003).

For the connection of such a large scale can be made, we cannot ignore the protocols in no time. Among the major internet protocols, have the TCP / IP protocol (known by that name, but it is a protocol stack). Basically, the idea of this protocol is to assign each computer a different IP address, thus making each single device in their identification.

On the way between the devices over the internet, there are many other elements that can be cited: Network Card (each NIC has a MAC address, thus making impossible the presence of a copy that is undetectable). Modem and Router (The first is capable of processing the signal sent / received from the company that gives Internet services. The second is responsible for understanding what the possible paths for the delivery of data across the network). Dealership Internet service is the company that rents the services to its customers, both domestic and commercial. This is the company that will address the issue of unique addresses for each of which is present on the network. There are many elements that make the Internet work, but the main have been cited. Therefore, all network devices are made by standards and protocols being followed rigidly.

Encryption can be understood as the combination of the Greek words *Kryptos* and *graphein*, meaning “Hidden” and “Write”, respectively, Romagnolo (2007). Accordingly, it is a set of rules to be followed by the sender and receiver so that a message can be sent on one hand and be understood by the other. The last idea through it is to protect sensitive data stored on a computer and / or communications made by the internet. The features sought by encryption are well fixed and defined based on Information Security: Integrity, Confidentiality, Authenticity, Availability - Alencar (2011) and In addition, replacement, transposition, Running Key Cipher, Concealment Cipher, Steganography - Fernando (2007).

In addition, a major part of cryptography, algorithms, also has interesting models: DES, AES and 3DES. Recalling that the three algorithms presented are all symmetric key, Oliveira (2006), is now worth highlighting the asymmetric key: Diffie-Hellman, RSA and ElGamal.

2.2 VPN

A prerequisite for understanding the IPSec protocol is how to operate the networks or VPN Virtual Private.

VPNs work with peer to peer connection, whether in private or public networks. In this technique, special protocols are used which is based on TCP / IP, known as tunneling protocols. The idea is really simulate a tunnel, where only the sender and the receiver will know the existing connection.

The motivation behind the VPN is security interests. Large companies that need to communicate with their branch offices need the assurance that their data traveling over the network are not exposed and vulnerable. When used as a kind of “improved firewall” VPNs are known as extranet. Other VPN usage mode is when a user, say the head of the company wants to connect to the network of the same. To virtualize communication with the company, to create a single channel.

To create new connections dedicated to all existing companies and users, the cost is high, so the idea is to use a ready-made infrastructure is feasible. The internet is the cheapest existing means and it is the center for the use of VPNs. Since VPNs do not require special platforms, all already present equipment may be used for its implementation; only installing any software required One Linea (2009).

To emulate this connection, the data is encapsulated with a header. This header is responsible for routing contain important information that is needed to make the data transmission from start to finish. The data that is sent is encrypted, keeping confidentiality.

2.3 IPSEC PROTOCOL

This is a set of standards can ensure secure communication between two computers, even if the information submitted by both are in a medium non-insurance, such as the internet, Battisti (2013). But why use IPSec rather than other security protocols?

IPSec is proving to be the most complete structure to be used in VPNs. While it is true that the other protocols that are evolving are increasingly approaching its features. This causes it to be taken as a reference to equipment manufacturers and will eventually become a standard, Martins (2000). Currently, the Internet, uses the IPv4 standard that has no safety feature. This protocol then, is able to restrict the machines applied to communicate only when it is present. That is, in a given instance, the transfer of a message between two devices will only be possible if both are enabled with IPSec and no one knows the message exchange.

IPSec works with the IP datagrams, characteristic of internet communication by TCP / IP model, it is necessary to understand the structure of this datagram, as the following picture:

Version (4 bits)	Header length (4 bits)	Type of service (8 bits)	Total length (16 bits)	
ID (16 bits)			Flag (3 bits)	Fragment lag (13 bits)
Time life (8 bits)		Protocol (8 bits)	Header checksum (16 bits)	
IP source address (32 bits)				
Destination IP address (32 bits)				
Data (32 bits)				

Figure 1: The IP Datagram

Source: Kioskea (2014)

IPSec has several features, among which is worth mentioning: It has various forms of implementation, from the server to routers and firewalls. It can be integrated the TCP/IP through changes on the server. Implementation has BITS (Bump-In-The-Stack), being created on the TCP / IP stack already present. This is the technique commonly used in servers. Implementation features BITW (bump-in-the-Wire) using a dedicated device for encryption. Usually the device is connected to gateways and servers. Diffie-Hellman protocol used to exchange passwords between the pair of devices. For identity assurance those involved, uses public key cryptography to sign the exchanges. For encryption uses DES or 3DES generally. For package authentication, uses MD5 or SHA-1. And to validate the key, uses digital certificates.

Also, IPsec is divided into principal components. AH or Authentication Header, ESP or Encapsulating Security Payload and The IKE or Internet Key Exchange.

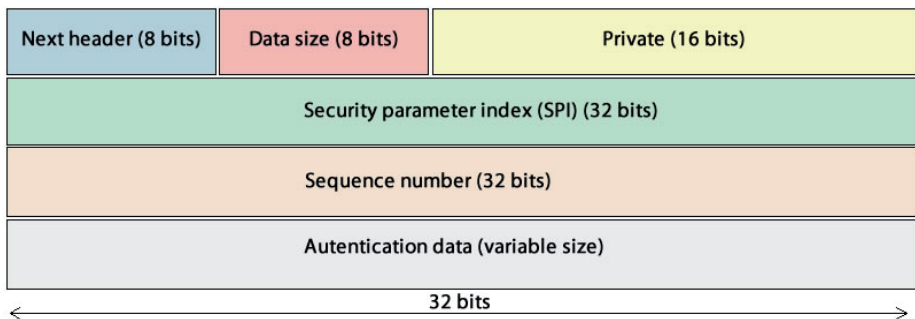


Figure 2: Authentication Header

Source: Andreoli (2008)

The Authentication Header is responsible for authentication, checking which computers will communicate using IPSec. It is also used to verify data integrity, realizing that the data has not been altered or corrupted during transport. It is also your responsibility

to prevent replay attacks, which is the attack in which captured packets are sent to the destination, trying a form of entry. His form of defense is the header itself, as it contains important information such as the status of the package has been received or not. The information contained in the header is the following: ID, size, security parameters, sequence number and data authentication. The AH is not encrypted.

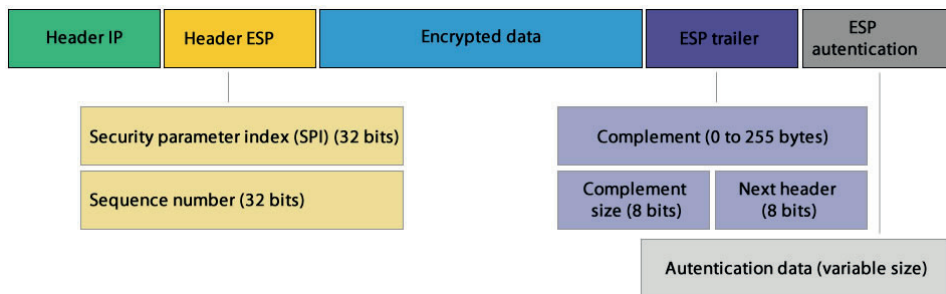


Figure 3: Encapsulating Security Payload

Source: Andreoli (2008)

The Encapsulating Security Payload is responsible for encryption, and does so with the packets before transmission. Therefore, even if the package is intercepted, nothing will be revealed. Only the equipment with the cryptographic key is to be able to read the packages and understand them. The information is divided into blocks and each block is encrypted by a block cipher. Therefore, it is almost impossible to find only tentatively.

The Internet Key Exchange is responsible for negotiating the connection parameters, such as session keys. Provides means for the parties to negotiate what protocols or algorithms are used to ensure the customer's identity on server. Ensures the exchange of messages that have keys securely Battisti (2013).

Soon after adding the functions of AH and ESP, sure there are changes in the structure of IP packets, which would then follow this pattern:

IPSec is also the issue of Security Association, Security Association. This association is an agreement between the connections of the entities on how they transmit the safety information. Therefore, every connection is from one side to the other, or both at the same time require an AS for each action.

Finally, IPSec works in two modes: Transport and Tunnel.

In transport mode, it is mainly used to provide service to upper-layer protocols. Its use is generally made to client-server. The information of the transport layer is encrypted by entering a new IP header. It is widely used in structures that already implement IPSec.

In tunnel mode, it provides a lot of protection to IP packet. To do this, each packet is individually applying headers, and encryption rules. Widely used in structures that do not implement IPSec, such as the Internet (in the case of this study), Andreoli (2008).

And this is how IPSec is able to make a statement that would be vulnerable in a safe and away from concerns connection.

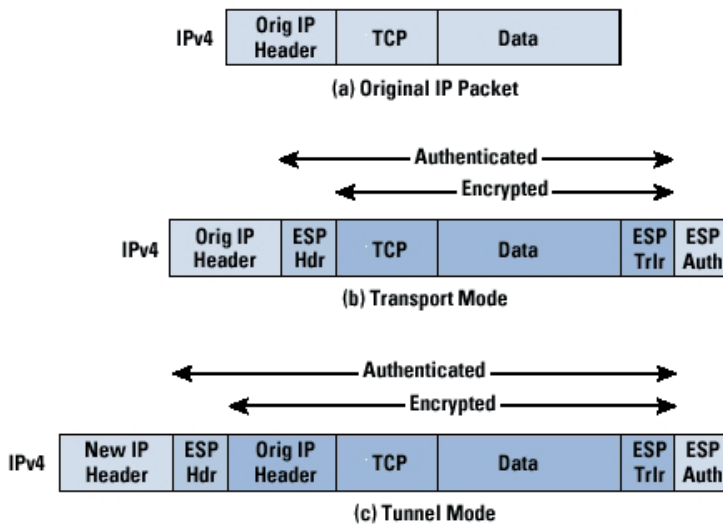


Figure 4: The new package IPSEC

Source: Andreoli (2008)

3 | METHODOLOGY

To achieve the goals specified in this project, the following steps will be taken into consideration:

The case study: The case study method or monographic method allows, through the analysis of isolated cases or small groups, to understand certain facts, Rodrigues (2005). The case study it is a methodological approach especially proper research when trying to understand, explore or describe events and complex contexts in which are simultaneously involved several factors. In this case is to show the efficiency of IPSec VPN Protocol in protecting a host-host connection with Ubuntu version 4.14.

The literature: According to Rodrigues (2005) "is the production from already published material, consisting mainly of books, journal articles and currently of material available on the Internet." Therefore, it uses materials already developed in the area under study or deepen. Likewise can be done independently or compose a greater part of research. The literature "is the basic procedure for monographic studies for which one seeks the state of the field of art on a given theme." Wire (2010). In this study, shown a brief history of events that led to the existence of IPSec on the Internet and makes use of knowledge already explored in previous implementations.

Experimental research: Consists of determining an object of study, select the variables that would be able to influence it, define the forms of control and observation of the

effects that can produce variable object in Rodrigues (2005). Therefore, the goal is to build hypotheses from the analysis of the problem and understand the factors that influence the result. Analyzing the possible problems and linking to their possible solutions, establishing the relationships of cause and effect. From this it is possible to evaluate the results. The present study attempts to test from the implementation that IPsec is an extremely safe and effective protocol, able to meet the required demand on the Internet through the Ubuntu system.

4 | INSTALATION OF THE IPSEC

To understand the IPsec will in communication, here are some concepts, then.

The study was conducted considering the client as branches (smaller) and the server as an array (highest). The idea for the progress of the company always grow, is the exchange of information, both of subsidiaries to the parent (sales quantity, necessary items, cancellations, profit, etc ...) as the matrix for affiliates (new products, change price targets, new formulas, etc ...). The information that travels, then, are valuable because the company's own life depends on this information. And that is exactly what many seek on the Internet. With the current growth of companies that come to dominate the world market, many others want the secret of success, trying to illicit means to achieve. One alternative is to attack by computer networks.

As explained earlier, it would be impossible for a company with dozens of branches have to create its own network, for the very infrastructure would be too costly. This company may be spread across the globe. However, the internet also has the feature of this company: is spread across the globe.

IPsec provides, then, that companies use the Internet to make the exchange of information between their equipment and may transfer the information more smoothly as possible, ensuring the safety and integrity.

Combined with these understandings, it is possible to proceed to the IPsec configuration itself.

For the implementation of IPsec within the Ubuntu version 14.04 system, the installation of Openswan platform is required. Openswan is a production staff apart, formalizing an IPsec standard to be used. Among the productions that exist, Openswan to fit better in the case study, it is easier to pass through NAT and Firewall, and has an important feature: the data compression.

For the full operation of the Protocol, both parties (client and server), need Openswan installed because it will deal with certificates and files needed for correct communication.

Its installation in Ubuntu system is simple, using the system default:

```
~$ sudo apt-get -y install openswan
```

After confirming the files and procedures, installation of Openswan is complete.

5 | CONFIGURATION OF THE IPSEC

With that done both at headquarters and in its subsidiaries, the first step has been taken: find a standard IPsec.

From there, IPsec becomes a gift service in Ubuntu 14.04 system. This service can be checked with the command:

```
~$ sudo ipsec verify
```

This command will show the current state of the IPsec service in the system. An example is the following image, withdrawal of implementation made:

```
Checking your system to see if IPsec got installed and started correctly:
Version check and ipsec on-path [OK]
Linux Openswan U2.6.23/K2.6.32-318-ec2 (netkey)
Checking for IPsec support in kernel [OK]
NETKEY detected, testing for disabled ICMP send_redirects [FAILED]

Please disable /proc/sys/net/ipv4/conf/*/send_redirects
or NETKEY will cause the sending of bogus ICMP redirects!

NETKEY detected, testing for disabled ICMP accept_redirects [FAILED]

Please disable /proc/sys/net/ipv4/conf/*/accept_redirects
or NETKEY will accept bogus ICMP redirects!

Checking for RSA private key (/etc/ipsec.secrets) [OK]
Checking that pluto is running [OK]
Pluto listening for IKE on udp 500 [OK]
Pluto listening for NAT-T on udp 4500 [OK]
Two or more interfaces found, checking IP forwarding [FAILED]
Checking for 'ip' command [OK]
Checking for 'iptables' command [OK]
Opportunistic Encryption Support [DISABLED]
```

Figure 5: Test of the service IPsec

Source: The Author

It can be noticed that the service was identified as installed, however some checks without error. *NETKEY detected, testing is disabled ICMP accept_redirects*: This error indicates the inability of the IP address routing in front of one interface to another (private to public or public to private). To correct this multiplicity of interfaces, there is a file created with *Openswan* called *sysctl.conf (system control)*. This file contains a number of settings for the direction of the IP address. Four lines need to be added in this document for the IP

routing work properly.

```
net.ipv4.conf.all.send_redirects = 0
net.ipv4.conf.all.accept_redirects = 0
net.ipv4.conf.default.send_redirects = 0
net.ipv4.conf.default.accept_redirects = 0
```

The installation of *Openswan* makes several files are installed. All are important, but it is worth noting that some are essential and need to be configured so that the connection is established: *ipsec.conf*: this is the main file where the basic settings such as IP type of class, type of NAT, among others; *ipsec.d/nameofconnection.conf*: file with settings for the connection to be established, encryption, mode, etc; *ipsec.secrets*: this file is set to pre-shared key. This key is the minimum requirement for the two machines know to identify, ie, is the “password” connection; *Security Group*: For the connection to be established IPsec, some ports need to be addressed and released by the firewall. These doors can be opened in the Security Group. The doors need to be opened are the UDPs 500 and 4500. In the case of our implementation, Ubuntu 14.04 has left those liberated doors.

For the IPsec service to work with the changes, you must control it in Ubuntu through the commands:

```
~$ sudo service ipsec stop
~$ sudo service ipsec start
```

And the first for the IPsec service and the second begins again.

The main configuration file *ipsec.conf* brings a number of interesting parameters for the connection: *Config setup* - command that starts the document setup.

Virtual_private = %v4:172.16.0.0/12, %v4:192.168.0.0/16, %v4:10.0.0.0/8, %v4!10.1.1.0/24: this command shows the possibility of acceptance of connections. It is very important that the IP class types to be specified accurately. In the above case, applied to the study, is covering the IP that the branches will be able to own.

Protostack=auto: specify the type of “core” protocol to be used. The self is the pattern that is usually the most used because it is able to handle with ease firewalls.

Nat_transversal=yes: is important to have the characteristic of “transpose” connections through the firewall. When one of the two ends is behind a firewall, it is important that the NAT is enabled, as it is able to convert local and public IP addresses and vice versa (MICROSOFT, 2014).

The file *ipsec.d/nameofconnection.conf* is the connection configuration file created specifically for an address. The server, for example, will have several files of this, one for each branch. Already the branch only keep the array configuration.

Conn *%nameofconnection*: is the connection name that you want to put. Is not very important at the time of connection, although it is important for the matrix, especially, record the name of each connection of its branches, as if existing in large quantities, is dangerous cause confusion.

Type = tunnel: as IPsec tunneling works with, this must be specified in this file, so that the connection is established tunnel.

Authby = secret:.. Various types of authentication are supported by IPsec However, in this case, the secret sets the authentication type to Pre-Shared Key, or pre-shared key (explained below).

Auto = start: this is only a specification so that the routes are created automatically when the IPsec tunnel is created.

IKE: sets out the types of algorithms used in phase 1 communication (establishment). In our example, the standard to which was ike = aes256-sha1. The encryption used will be explained later.

Phase2alg: establishes the algorithms used in phase 2 communication (packet switching), which was also followed the pattern phase2alg = aes256-sha1.

Left = EndereçolPDaFilial: the left side or left, down the IP address of one of the branches. It is important that this address is correct, because the connection is impossible without it.

Right = EndereçolPDaMatriz: the right hand or right, down the public IP address (the address is the Matrix).

Leftsubnet and rightsubnet: it is important to know the sub-network covered the tunnel. Often, this value is arbitrary, although it needs to be cohesive (no use putting the subnet that does not cover its own IP address). Here are placed subnetworks. Left indicating the branch and Right indicating the Matrix.

The *ipsec.secrets* file is responsible for keeping the pre-shared keys, previously mentioned in connection configuration file (just above). The structure of your setting is to store IP pairs and the keys to the communication of each pair. For the matrix it is a very interesting structure, because although you can use the same key for all communications with the command:

```
%ANY %ANY : PSK: "SecretKeyToCommunication"
```

In terms of communication, this is not so sure. The main idea is to put the IP pairs for each branch and put each key individually. Thus one example would be:

```
%IPDaFilial1 %IPDaMatriz : PSK: "SecretKeyToBranch1AndMatrix"  
%IPDaFilial2 %IPDaMatriz : PSK: "SecretKeyToBranch2AndMatrix"
```

It is also worth noting that the branch must have the same key of the matrix, because otherwise, when the tunnel is closed, the branch will not be able to see the matrix and no other network equipment.

After establishing these settings, everything is almost ready.

For all parameters to be actually established, you must restart the IPsec service in branches and in the matrix. For this we use the sudo command *service ipsec restart*.

Now that everything is restarted, it is necessary to establish the connection. To do so, the command is used:

```
~$ sudo ipsec auto -up %nameofconnection
```

This command starts the branch connection in particular to the Matrix. The message displayed after establishing the connection is:

```
"apd" #3: STATE_QUICK1: initiate
```

```
"apd" #3: STATE_QUICK2: sent QI2, IPsec SA established tunnel mode
```

This indicates a successful connection. IPsec has been properly set up and ready for the transfer of files you want.

6 | CONNECTION TEST

After the tunnel established branch to the Matrix, becomes clearly visible IPsec protocol efficiency To test if there is a branch with the established IPsec service can ping other machines on the network except the Matrix.:

```
Ping %AddressIPOfAnotherHostOnTheNetworkOnTheInternet
```

Clearly this test after the reply packets that will improve the response time. This is because the tip Branch will try to get the equipment with the same pre-shared key. How not find this equipment, the packages will be jumping router in router, until the maximum number of hops is reached.

Any other established test show that the branch machine with the active IPsec connection cannot be found unless one making the search has pre-shared key.

Conclusive implementation of images;

There have been changes in the outcome of IPsec Verify command:

```

Checking your system to see if IPsec got installed and started correctly:
Version check and ipsec on-path [OK]
Linux Openswan U2.6.38/K3.13.0-24-generic (netkey)
Checking for IPsec support in kernel [OK]
  SAREf kernel support [N/A]
  NETKEY: Testing XFRM related proc values [OK]
  [OK]
Checking that pluto is running [OK]
  Pluto listening for IKE on udp 500 [OK]
  Pluto listening for NAT-T on udp 4500 [OK]
Checking for 'ip' command [OK]
Checking /bin/sh is not /bin/dash [WARNING]
Checking for 'iptables' command [OK]
Opportunistic Encryption Support [DISABLED]

```

Figure 6: Output for command IPsec Verify

Source: The Author

The *SystemControl.conf* file has its public-private IP fixed redirection:

```

net.ipv4.ip_forward=1

net.ipv4.conf.all.accept_redirects = 0

net.ipv4.conf.all.send_redirects = 0

net.ipv4.conf.default.send_redirects = 0
net.ipv4.conf.eth0.send_redirects = 0

net.ipv4.conf.default.accept_redirects = 0
net.ipv4.conf.eth0.accept_redirects = 0

```

Figure 7: File sysctl.conf

Source: The Author

The *Ipssec.conf* file has all the appropriate adjustment commands and covering the network and correct subnets:

```

config setup
    nat_traversal=yes
    virtual_private= %v4:172.16.0.0/12,%v4:192.168.0.0/16,%v4:10.0.0.0/8,%v4!10.1.1.0/24:
    protostack=auto

include /etc/ipsec.d/*.conf

```

Figure 8: File ipsec.conf

Source: The Author

The individual connection handled by *ipsec.d /nameofconnection.conf* brings all the correct parameters used in the implementation of server and local client:

```
conn Filial1

    type=tunnel
    authby=secret
    auto=start
    ike=aes256-sha1
    phase2alg=aes256-sha1
    left=10.0.106.45
    right=10.0.106.82
    leftsubnet=10.0.106.1/18
    rightsubnet=10.0.106.1/18
```

Figure 9: File *ipsec.d/connection_name.conf*

Source: The Author

The *Ipsec.secrets* file covers symmetric encryption password used in the connection:
is:

```
%10.0.106.45 %10.0.106.82 : PSK: "chavesecreta2014"
```

Figure 10: File *ipsec.secrets*

Source: The Author

This is, without authorization for network monitoring tests, the power of the ping command has become the savior of equipment in connection test:

```
sudo ipsec auto -- up Filial1
117 "apd" #3: STATE_QUICK1: initiate
004 "apd" #3: STATE_QUICK2: sent QI2, IPsec SA established tunnel mode

ping 10.0.106.30
response from 10.0.106.30: packet loss, destination unreachable host

ping 10.0.106.82
response from 10.0.106.82: bytes=32 time=3ms TTL=64
response from 10.0.106.82: bytes=32 time=2ms TTL=64
response from 10.0.106.82: bytes=32 time=3ms TTL=64
response from 10.0.106.82: bytes=32 time=1ms TTL=64
```

Figure 11: Output of test for ping

Source: The Author

Thus, the IPsec protocol is active and ready to work. As seen in the picture above, when the ping command is used in equipment outside the network or do not have the communication key, packets cannot be delivered to the recipient.

In addition, however, it is necessary to understand some cryptographic concepts mentioned above. AES256: is the current standard advanced content encryption using symmetric key. The bytes are represented by polynomials. The operations for encryption are complex and require high throughput. And SHA1: Standard US government to hash encryption (header) that uses 160 bits and is considered strong Lambert (2004).

7 | CONCLUSION

It is shown, after implementation, the IPSec protocol efficiency in communication activity. Companies can take advantage of the protocol reliability in communications. Insecure networks such as the internet or go through little-known structure, could no longer be targets or to be feared by companies for use with full assurance that communication would produce the desired results. IPSec achieves all the objectives to what is proposed. So is chosen among others to be set as the default protocol of the future.

Although it looks like only a temporary fix while IPv6 is not enough, is not the way IPSec should be seen as it is a great power solution to be implemented. While the market has yet to decide the actual date of implementation of IPv6, IPSec becomes the largest support rod for a reliable connection. It is also important to note that IPSec will not be forgotten when IPv6 become the standard as it is implemented in this course, and the knowledge you still need to understand how it works.

In addition, it is recommended to host-gateway and gateway-gateway attempt. The implementation made in this study proved that IPSec is an important shield for a well protected on the Internet work. This implementation was done using the notions point-to-point. It is suggested that the next attempt to prove the usefulness and reliability of a host-gateway - talking mother with a network, where there is more than one branch equipment (equipment vs local network - LAN) and also in a gateway-gateway - various equipment Mother in talking to various equipment in branch (LAN vs LAN).

REFERENCES

ALENCAR, André. (2011) 'Princípios Básicos da Segurança da Informação' [online] www.vestcon.com.br/artigo/principios-basicos-da-seguranca-informacao-mnemonico-dica.aspx (Accessed 20 Setember 2014).

ANDREOLI, Andrey Vedana. (2008) 'IP Security (IPSEC)' [online] <http://www.pop-rs.rnp.br/~berthold/etcom/redes2-2000/trabalhos/ipsec.html> (Accessed 01 October 2014).

BATTISTI, Julio. (2013) TCP/IP – Teoria e Prática em Redes. Alpha Institute, Saint Maria, Brazil.

BATISTA, Thais, et al. (2010) 'Segurança em Redes de Computadores – Aula 10 – IPSEC e SSL' [online] http://www.metroledigital.ufrn.br/aulas_avancado/web/disciplinas/seg_redes/aula_10.html (Accessed 01 October 2014).

- BEZERRA, Romildo Martins. (2008) A Camada de Rede. Version 0.3, Cefet, Bahia, Brazil.
- BORGES, Fábio, et al. (2011) VPN: Protocolos e Segurança. National Laboratory for Scientific Computing, Rio de Janeiro, Brazil.
- CERT. (2014) 'Cartilha de Segurança para Internet' [online] <http://cartilha.cert.br/redes> (Accessed 09 Setember 2014).
- COUTINHO, Antônio Abílio da Costa, et al. (2011) IPsec (Internet Protocol Security). Niterói: School of Engineering – Federal University Fluminense, Brazil.
- CYBERNETX. (2011) 'O que é e como usar SSH' [online] <http://www.cybernetfx.com/clientes/knowledgebase.php?action=displayarticle&id=71> (Accessed 25 Setember 2014).
- DAS, Kaushik. (2012) 'IPv6 – The Next Generation Internet' [online] <http://ipv6.com/articles/general/ipv6-the-next-generation-internet.htm> (Accessed 01 October 2014).
- DIGITAL, Olhar. (2013) 'Brasil é líder em computadores infectados por vírus que roubam dados bancários' [online] <http://olhardigital.uol.com.br/olhar2013/?m=bus-brasil-e-o-lider-em-computadores.html> (Accessed 18 December 2014).
- FERNANDO, Rubens. (2007) 'Criptografia de Dados – Origem e Evolução' [online] <http://imasters.com.br/artigo/6360/seguranca/criptografia-de-dados-parte-01-origem-e-evolucao> (Accessed 29 Setember 2014).
- FIGUEIREDO, Iria Luppi. (2013) 'História das redes de computadores.' [online] <http://www.oficinadanet.com.br/post/10123-historia-das-redes-de-computadores> (Accessed 18 Setember 2014).
- FIO, Faculdades Ourinhos. (2010) 'Manual de Normas para Elaboração de Projetos e Monografias' [online] http://fio.edu.br/manualtcc/co/7_Material_ou_Metodos.html (Accessed 20 Setember 2014).
- GLOBO, Jornal O. (2014) 'Internet em Explosão' [online] <http://oglobo.globo.com/sociedade/tecnologia/internet-em-explosao-13441261> (Accessed 18 December 2014).
- GODINHO JUNIOR, L. (2004) Análise da Utilização do IPsec como Garantia de Segurança na Comunicação em Redes TCP/IP. Palmas, São Paulo, Brazil.
- HUITEMA, Christian. (1998) IPv6: The New Internet Protocol. Upper Saddle River: Prentice Hall.
- KIOSKEA, Et all. (2014) 'O protocolo IP' [online] <http://pt.kioskea.net/contents/276-o-protocolo-ip> (Accessed 24 Setember 2014).
- LAMBERT, Jorge De Albuquerque. (2004) Cifrador Simétrico de Blocos. Master's degree thesis, course of master's degree in system of computation. Institute Military of Engineering, Rio de Janeiro, Brazil.
- MARTINS, Dêner Lima Fernandes. (2000) Redes Privadas Virtuais com IPsec. UNB, Brasília, Brazil
- MARTINS, Elaine. (2009) 'O que é SSL' [online]. <http://www.tecmundo.com.br/seguranca/1896-o-que-e-ssl-.htm> (Accessed 29 Setember 2014).

MICROSOFT. (2014) 'O que é NAT?' [online] [http://technet.microsoft.com/pt-br/library/cc753373\(v=ws.10\).aspx](http://technet.microsoft.com/pt-br/library/cc753373(v=ws.10).aspx) (Accessed 29 Setember 2014).

MICROSOFT. (2014) 'O que é VPN?' [online] <http://technet.microsoft.com/pt-br/library/cc731954%28v=ws.10%29.aspx> (Accessed 29 Setember 2014).

NASCIMENTO, Edmar. (2010) 'Introdução à Redes de Computadores' [online] http://www.univasf.edu.br/~edmar.nascimento/redes/Introducao_Redex.pdf (Accessed 20 Setember 2014).

OLIVEIRA, Ronielton Rezende. (2006) Criptografia tradicional simétrica de chave privada e criptografia assimétrica de chave pública: análise das vantagens e desvantagens. Graduate work in Cryptography and Security Network, Niterói, Federal University Fluminense, Brazil.

ONE LINEA. (2009) 'O que é VPN?' [online] <http://www.onelinea.com.br/pdfs/bto-vpn.pdf> (Accessed 29 Setember 2014).

REDAÇÃO. (2014) 'Especialistas preveem aumento de riscos de segurança com chegada de 4G no Brasil' [online] <http://corporate.canaltech.com.br/noticia/4g/Especialistas-preveem-aumento-dos-riscos-com-chegada-do-4G-no-Brasil> (Accessed 01 October 2014).

REDAÇÃO. (2013) 'Relembre os maiores vazamentos de informação de 2013' [online] <http://corporate.canaltech.com.br/materia/seguranca/Relembre-os-maiores-vazamentos-de-informacao-de-2013> (Accessed 01 October 2014).

RODRIGUES, Maria das Graças Villela. (2005) Metodologia da Pesquisa. EsAO, Rio de Janeiro, Brazil.

ROMAGNOLO, Cesar Augusto. (2007) 'O que é criptografia?' [online] www.oficinadanet.com.br/artigo/443/o_que_e_criptografia (Accessed 25 Setember 2014).

SANTOS, Luiz Carlos. (2002) 'Redes de Computadores e TCP/IP – modelo OSI e TCP/IP' [online] 2002. http://www.abusar.org.br/ftp/pitanga/Aulas/a01_modelos.pdf (Accessed 20 Setember 2014).

SOUZA, Wendley. (2010) 'Segurança em Redes de Computadores' [online] <http://www.brasilecola.com/informatica/seguranca-redes.htm> (Accessed 01 October 2014).

TANENBAUM, A. S. (2003) Redes de Computadores, 4th ed., Campus, São Paulo, Brazil.

ADSORPTION OF METHYL ORANGE ONTO YELLOW PASSION FRUIT PEEL (PASSIFLORA EDULIS SIMS) MODIFIED WITH NITRIC ACID AND SODIUM HYDROXIDE

Data de submissão: 02/10/2024

Data de aceite: 01/11/2024

Suzana Modesto de Oliveira Brito

Universidade Estadual de Feira de Santana – Programa de Pós-graduação em Modelagem em Ciências da Terra e do Ambiente, Av. Transnordestina, SN - Novo Horizonte, Feira de Santana - BA, Brazil, 44036-900
<https://orcid.org/0000-0002-1845-2326>

Larissa da Cunha Ramalho

Universidade Estadual de Feira de Santana – Programa de Pós-graduação em Modelagem em Ciências da Terra e do Ambiente, Av. Transnordestina, SN - Novo Horizonte, Feira de Santana - BA, Brazil, 44036-900
<https://orcid.org/0000-0002-4385-3359>

José Luiz Cunha Cordeiro

Laboratório de Catálise e Materiais (LABCAT), Instituto de Química, Departamento de Química Geral e Inorgânica, Universidade Federal da Bahia, Trav. Barão de Jeremoabo, 147, Campus de Ondina, 40170-280, Salvador, Bahia, Brasil.
<https://orcid.org/0000-0002-1437-7664>

This material is rich in pectin, which, when removed by acid or basic treatments, leaves behind a lignocellulosic residue that can be utilized as an adsorbent. In this study, we examined the utilization of passion-fruit peel treated with nitric acid and sodium hydroxide as an adsorbent for acidic dyes. The adsorption of methyl orange was studied in batch, varying the initial concentration of dye from 100 to 1000 mg L⁻¹ and the temperature from 298 to 348 K. The passion fruit peel proved to be a promising adsorbent for the methyl orange dye, with adsorption capacities ranging from 263.16 to 322.58 mg of dye per gram of adsorbent. Treating the sample with either acid or base enhanced the adsorption capacity, with the basic treatment proving more effective. The adsorption process follows the Langmuir model, and its kinetics can be mathematically described by the pseudo-second order equation. Diffusion studies revealed that the diffusion within the solution influences the results, serving as the rate-limiting step of the process. The adsorption of methyl orange onto passion fruit peel is an exothermic process. It occurs with decreasing entropy, and the Gibbs free energies obtained indicate that the process is spontaneous at temperatures near room

ABSTRACT: Brazil is the world's largest producer of passion fruit, and its peel is a residue of the juice production industries.

temperature. The enthalpy values indicate that the adsorption of methyl orange over passion fruit peel is a physical process.

1 | INTRODUCTION

Synthetic dyes have played a significant role in various industries, including textiles, cosmetics, food, and pharmaceuticals, due to their ability to impart vibrant colors and enhance product appeal. Efforts to mitigate the environmental impact of synthetic dyes included advancements in wastewater treatment technologies. Adsorption, photocatalysis, and advanced oxidation processes were studied for their effectiveness in removing synthetic dyes from industrial effluents [1,2].

Adsorption is a widely studied phenomenon in the field of environmental science and engineering, as it offers a promising method for removing pollutants from water and other liquids using various adsorbents, including agricultural waste materials like fruit peels [3,4].

Brazil is the world's largest producer of passion fruit, and its peel is a residue of the juice production industries. This material is rich in pectin, which, when removed by acid or basic treatments, leaves behind a lignocellulosic residue that can be utilized as an adsorbent [5]. Passion fruit peel (PFP) is a type of agricultural waste that has gained attention as a potential adsorbent due to its abundant availability, low cost, and high surface area. The porous structure of PFP contains various functional groups such as hydroxyl, carboxyl, and phenolic groups, which can facilitate adsorption processes

In the literature, there are studies on adsorption systems using passion fruit peel as the adsorbent and different dyes as adsorbates. Pavan and colleagues [6, 7, 8] tested yellow passion fruit peel for the adsorption of methylene blue and found an adsorption capacity of $44.70 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$. Lin and colleagues [9] studied the adsorption of methylene blue and methyl violet on passion fruit peel, finding adsorption capacities of 324.7 and $485.4 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, respectively, for these cationic dyes. Brito and colleagues studied the adsorption of eriochrome black on modified passion fruit peel, obtaining adsorption capacities ranging from 196 to $303 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, depending on the type of modification performed [3].

Passion fruit peel has also been used as an adsorbent for toxic metals in aqueous solutions. Jacques and colleagues [10] studied the adsorption of Cr(III) and Pb(II), finding maximum adsorption capacities of $85.1 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ and $151.6 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ for Cr(III) and Pb(II), respectively. Chao and colleagues [11] studied the adsorption of heavy metals on various adsorbents in fixed-bed columns and found that the optimal adsorption condition occurred when the pH of the solutions was equal to 6. For passion fruit peel, adsorption capacities of $80 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ for Pb(II) and $60 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ for Cd(II) were found. Campos-Flores and colleagues [12] investigated the adsorption of Cr(III) onto untreated passion fruit peel and obtained a maximum adsorption capacity of $29.933 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, considering passion fruit peel as an effective adsorbent for this metal. They noted that it can remove over 50% of the Cr(III)

present in solution.

In addition to the use in its natural state, some studies make modifications to passion fruit peel with the aim of improving its adsorption capacity. Gerola and colleagues [13] studied the adsorption of Pb(II) on passion fruit peel modified with sodium hydroxide and citric acid, observing an increase in the adsorption capacity for the peel modified with citric acid. Modification of passion fruit peel through amination reaction produced a material capable of adsorbing $675.65 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ of Cr(VI) in a batch process, reaching equilibrium in 90 minutes. This adsorption capacity was sufficient to reduce the metal levels in effluents to permissible levels in the experimental solution [14].

In the adsorption of cationic dyes, the modification of passion fruit peel with sodium hydroxide [15] resulted in a more efficient adsorbent for methylene blue adsorption compared to untreated material. Passion fruit peel was modified through carboxylation reaction and tested for methylene blue adsorption in aqueous solution. The material exhibited a significant increase in adsorption capacity, with a maximum adsorption of $1775.76 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ for methylene blue [16]. The material showed high selectivity for the dye and excellent reusability, even after six cycles of adsorption-desorption.

This study presents an investigation into the adsorption of the acid dye Methyl Orange onto modified yellow passion fruit peel using nitric acid or sodium hydroxide. Methyl Orange, whose IUPAC name is sodium 4-[[4-(dimethylamino)phenyl]azo]benzenesulfonate, is an anionic azo-type dye, water-soluble, utilized as a textile dye for various fibers, and employed as a colorant in the cosmetic and food industries [17, 18]. Dyes containing aromatic and azo groups, $-\text{N}=\text{N}-$, are extremely toxic, carcinogenic, and teratogenic, posing risks to the environment and organisms [19].

2 | MATERIALS AND METHODS

2.1 Preparation of Adsorbent

The passion fruit peel samples were ground, washed with deionized water, and dried in a circulating air oven at 150°C for 24 hours to remove more volatile essential oils. A portion of this material was treated with $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ nitric acid for 90 minutes at 100°C , and another portion was treated with $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ sodium hydroxide under the same time and temperature conditions to remove pectin (adapted from KULKARNI et al. [20]). The resulting material was filtered, washed with deionized water, and dried at 105°C for 24 hours in a circulating air oven. The samples were labeled as MF02 (untreated), MF03 (acid-treated), and MF04 (base-treated).

Each sample underwent particle size separation for further evaluation. The samples were sieved on a vibrating table using 40, 60, 100, and 200 mesh screens, corresponding to particle sizes of 0.420; 0.250; 0.149; and 0.074 mm, respectively.

2.2 Physical Characterization of the Adsorbent

The X-ray diffraction patterns of the samples were obtained using a Shimadzu XRD-6000 instrument, operating with CuK α radiation at a voltage of 40 kV, a current of 30 mA, and a graphite monochromator in the 5 – 80° 2 θ region at a scanning rate of 2°.min⁻¹.

Morphological analysis was performed using a Hitachi S-3400N scanning electron microscope under low vacuum conditions to eliminate the need for metallization.

Thermogravimetric (TG) and differential thermal analysis (DTA) were conducted using a Shimadzu TGA-60H instrument, from 25 to 1000°C at a heating rate of 10°C.min⁻¹ under a synthetic air flow of 50 mL.min⁻¹.

2.3 Determination of Extractives, Hemicellulose, Cellulose, and Lignin

The method for extractives determination was developed adapting the existing methodology in the literature [21, 22, 23]. To determine the amount of extractives, 1g of biomass was placed in contact with 60 mL of analytical grade acetone under reflux at a temperature of 60°C for 6 hours. After this time, the sample was filtered and dried in an oven at 105°C until a constant mass was achieved. The difference in mass before and after extraction was considered as the amount of extractives.

For hemicellulose content determination, 1g of biomass, after the removal of extractives, was placed in contact with 150 mL of 0.5 mol.L⁻¹ sodium hydroxide under reflux at 80°C for 3.5 hours. After this time, the sample was washed with deionized water until the solution's pH reached 7. The sample was dried in an oven at 105°C until a constant mass was achieved. The difference between the sample's mass before and after treatment corresponds to the hemicellulose content.

The lignin content was determined by using 1g of dried biomass, after the removal of extractives, in contact with 30 mL of 98% sulfuric acid. After 24 hours of contact at room temperature, the mixture was heated to 100°C for 1 hour, cooled, and filtered. The filtrate was dried in an oven at 105°C until a constant mass was achieved. The mass of the residue is recorded as the lignin content.

The cellulose content is calculated by difference, considering that extractives, hemicellulose, lignin, and cellulose are the only components of all the studied materials.

2.4 pH of Adsorbent Suspensions

The procedure followed the method adopted by Al-Degs et al. [24]. The samples were agitated in distilled water at a proportion of 10% (w/v) for 3 hours at room temperature, and the pH was measured using a MARTE MB-10 potentiometer with a glass electrode.

2.5 Surface Acidity and Basicity

Surface acidity and basicity studies were conducted according to Al-Degs et al. [24]. For the determination of surface acidity, the samples were agitated in 10 mL of a 0.01 mol.L⁻¹ sodium hydroxide solution for 24 hours at room temperature. After this period, the samples were filtered, and the remaining NaOH in the solution was titrated with 0.01 mol.L⁻¹ hydrochloric acid using a MARTE MB-10 potentiometer and a glass electrode. Surface basicity was determined similarly, using a 0.01 mol.L⁻¹ HCl solution for agitation. The remaining acid was titrated with 0.01 mol.L⁻¹ NaOH. The results were expressed in mmol of H⁺ or OH⁻ per gram of adsorbent.

2.6 Point of Zero Charge (PZC)

The pH of the point of zero charge of the samples was determined using the solid addition method, as described in Brito et al. [3,4]. Twelve vials containing pH solutions ranging from 2 to 13 (pH₀) and 0.1 g of adsorbent were agitated for 24 hours at room temperature, and the final pH was measured using a MARTE MB-10 potentiometer and a glass electrode. The difference between the final pH and the initial pH (ΔpH) was plotted against the initial pH, and the point where $\Delta\text{pH} = 0$ was taken as the point of zero charge pH (pHPZC).

2.7 Effect of Mass and Granulometry of Adsorbent

To determine the appropriate mass for kinetic and thermodynamic studies, a preliminary test was conducted using methyl orange solutions with a concentration of 100 mg.L⁻¹ at room temperature, with the four granulometries obtained for this study. The adsorbent mass ranged from 50 to 1500 mg. The samples were agitated in 100 mL Erlenmeyer flasks containing 25 mL of the dye solution for 24 hours. The sample used for this test was the ground, washed, and dried peel at 150°C (MF02), and the pH used was 6.76, which was the pH of the solution prepared with deionized water. Final concentrations were measured using a UV/VIS FEMTO 700 Plus spectrophotometer.

2.8 Effect of Solution pH on Adsorption

To study the effect of pH on adsorption, the pH of the methyl orange solutions was adjusted within the range of 2 to 12 by adding 0.1 mol.L⁻¹ NaOH or 0.1 mol.L⁻¹ HCl. The solutions, with an initial concentration of 100 mg.L⁻¹, were then agitated with 0.1 g of adsorbent at room temperature for 24 hours. Final concentrations were measured using a UV/VIS FEMTO 700 Plus spectrophotometer, and pH was measured using a MARTE MB-10 potentiometer with a glass electrode. The sample used in this test was MF02. As methyl orange changes color within the pH range of 3.1 to 4.4, new calibration curves were created

for solutions at different pH levels.

2.9 Kinetic, Thermodynamic, and Adsorption Isotherm Experiments

To evaluate kinetic models and adsorption isotherms, batch studies were conducted using 100 mL Erlenmeyer flasks containing 25 mL of the dye test solution with initial concentrations ranging from 100 to 1000 mg.L⁻¹. The adsorbent mass was approximately 0.1 g based on other experiments, and the pH of the experiments was always the same as the initial solution, varying between 6.7 and 6.8. The mixture was agitated at room temperature for different contact times. After agitation, the solutions were filtered using filter paper, and the final dye concentration was determined using a UV/VIS FEMTO 700 Plus spectrophotometer. Contact times varied from 15 to 240 minutes, and experiments with 24 hours of agitation were taken as equilibrium time. Adsorption isotherms were constructed with a 24 hours contact time. The effect of temperature on adsorption was investigated within the range of 298 – 348 K (25 to 75°C) using the same batch experiment approach.

3 | RESULTS AND DISCUSSION

3.1 X-ray diffractograms

The X-ray diffractograms of the passion fruit peel samples are shown in Figure 1.

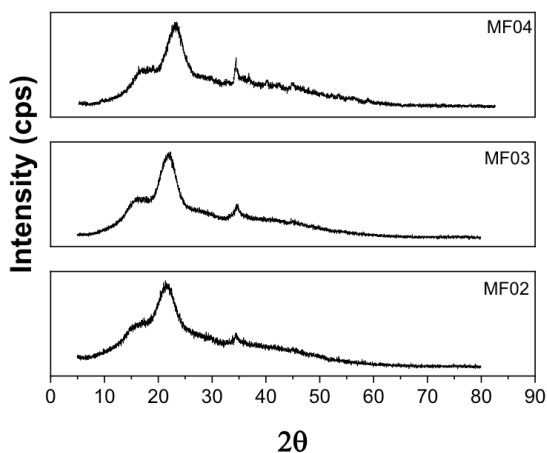


Fig.1 X-ray diffractograms of the passion fruit peel samples

The X-ray diffractograms of the passion fruit peel samples are shown in Figure 1. The three samples exhibited similar diffraction profiles, indicating that the chemical treatment did not significantly alter their structure. The observed peaks correspond to the cellulose diffraction planes in the presence of amorphous material [25] and are characteristic of low

crystallinity lignocellulosic materials.

The shoulder at around $16^{\circ}2\theta$ can be attributed to the overlap of peaks corresponding to the (1,-1,0) and (1,1,0) planes of cellulose in samples with high content of non-crystalline materials such as lignin and hemicellulose, as previously reported by Tserki et al (2005) and Ghali et al (2009). The peaks at $22^{\circ}2\theta$ and $34.9^{\circ}2\theta$ correspond to the (0,0,2) and (0,4,0) planes of cellulose, respectively [26,27]. The crystallinity of the samples was calculated according to equation 1 [27]:

$$CI = \frac{I_{002} - I_{AM}}{I_{002}} \times 100 \quad (1)$$

Where $I_{(002)}$ is the intensity of the peak corresponding to the crystalline material ($2\theta = 22^{\circ}$) and $I_{(AM)}$ is the intensity of the peak corresponding to the amorphous material ($2\theta = 18^{\circ}$). The obtained values are presented in Table 1.

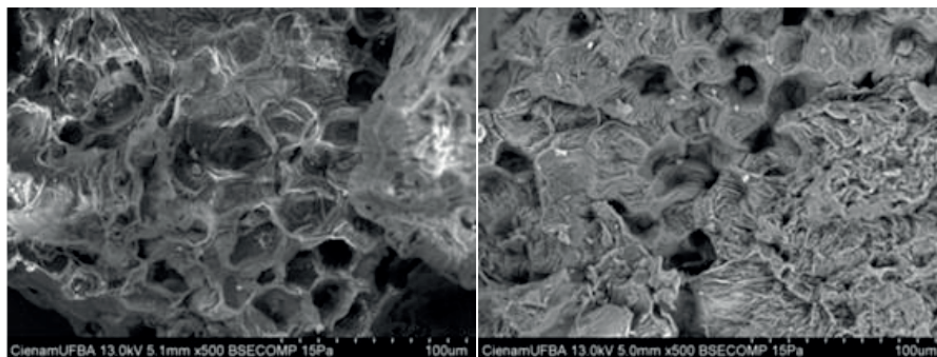
Sample	Cristallinity index (%)
MF02	38.2
MF03	46.3
MF04	45.2

Table 1 – Crystallinity of the passion fruit peel samples

The chemical treatments increased the crystallinity index of the sample. Ghali et al. [28] reported that alkaline treatments of lignocellulosic materials remove amorphous material such as lignin, increasing the cellulose concentration and consequently the crystallinity of the sample. Acidic treatments remove pectin and hemicellulose from the material [20] as well as other amorphous materials. Thus, the concentration of crystalline material increases in relation to amorphous material, leading to an increase in the crystallinity index.

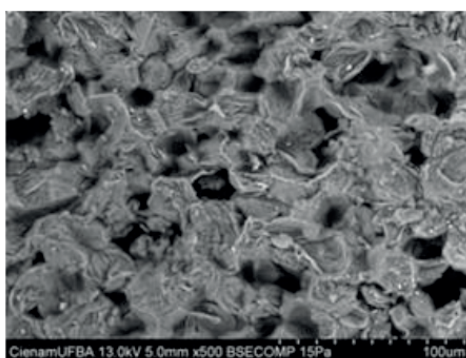
3.2 Morphological analysis by scanning electron microscopy

The surface morphology of yellow passion fruit peel was studied by SEM and is shown in Figure 2.



(a)

(b)



(c)

Fig. 2 - Micrographs of samples (a) MF02, (b) MF03, and (c) MF04.

The material exhibits a cellular structure with cavities measuring approximately 20 μm , suggesting its potential effectiveness as an adsorbent. Under 500x magnification, the material's surface does not show significant alterations due to the various treatments. However, samples MF03 and MF04, treated with acid and base respectively, display the presence of clustered material, likely resulting from the removal of pectin and lignin.

3.3 Analysis of extractives, hemicellulose, cellulose, and lignin

Lignocellulosic biomasses consist mainly of lignin, cellulose, and hemicellulose. Understanding the original composition of these materials and how it can be modified through chemical treatments is crucial for their effective use as adsorbents. The results detailing the composition of passion fruit peel samples are summarized in Table 2.

Contents	Results (%)		
	MF02	MF03	MF04
Extractives	21.41	14.64	14.63
Hemicellulose	14.42	10.70	12.00
Lignin	25.05	18.19	10.24
Cellulose	39.12	56.47	63.13

Table 2 – Analysis of passion fruit peel samples.

These findings highlight the cellulose-rich nature of passion fruit peel biomass, likely exhibiting a certain degree of crystallinity, as evidenced by the XRD results. The data in Table 2 reveal that both acidic and alkaline treatments significantly reduced the extractives content. These extractives encompass pectin, essential oils, and other components inherent in passion fruit peel, removable by both acidic and alkaline methods [20, 29]. Acidic treatment primarily removed hemicellulose, whereas alkaline treatment led to a higher removal of lignin. Consequently, the sample treated with sodium hydroxide exhibited a higher cellulose concentration.

BECKERMANN and PICKERING [30] assert that alkaline treatment removes the materials acting as binders in biomass, namely lignin, pectin, and hemicellulose. Consequently, the remaining material from these treatments had its cellulose content increased, a fact confirmed by the rise in crystallinity index. Therefore, passion fruit peel, after pectin extraction (a high-value-added product), yields a residue suitable for low-cost adsorbent use.

3.4 Thermogravimetric Analysis

Throughout the adsorbent preparation process, the passion fruit peels were not exposed to thermal treatments exceeding 150°C. Nevertheless, chemical treatments might have induced alterations in the material's properties. Several of these changes can be discerned through thermal analysis. The thermogravimetric analysis of the passion fruit peel samples is depicted in Figure 3.

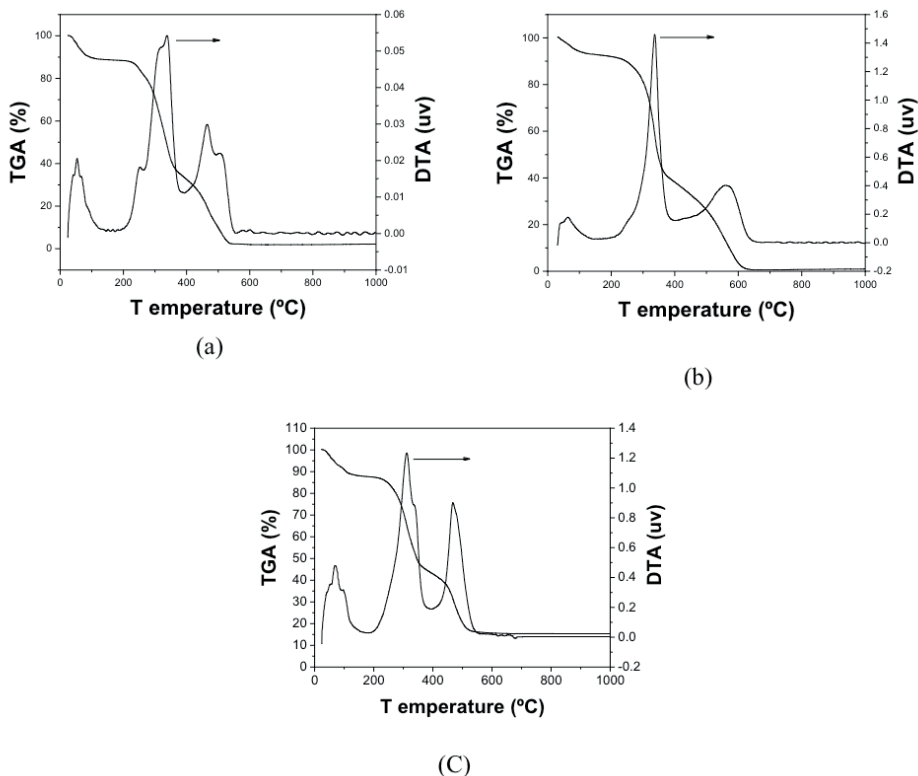


Fig. 3 – Thermogravimetric Analysis of passion fruti peel samples:(a) MF02; (b) MF03; (c) MF04

The mass loss up to around 150°C can be attributed to the evaporation of water and more volatile essential oils from the passion fruit peel. Sample MF02 (Fig. 3-a), which did not undergo chemical treatment, exhibits a broad peak between 200 and 400°C, appearing to be the overlap of three peaks at 200, 300, and 340°C, respectively, corresponding to the decomposition of pectin, hemicellulose, and cellulose. Niu et al. [31] and Orozco et al. [32] investigated the pyrolysis of fruit peels and attributed the mass loss events between 200 and 400°C to the decomposition of pectin (up to 200°C), hemicellulose (200 – 300°C), and cellulose (350 – 400°C).

Sample MF03 (Figure 3-b), treated with nitric acid, presents only one peak in the 200 – 400°C range, at around 350°C, attributed to cellulose decomposition. The pectin decomposition peak was not expected in this sample because, as previously discussed, the acidic treatment should have removed this material from the passion fruit peel. The acid treatment also removed hemicellulose from the sample, which might have contributed to the decrease in the corresponding peak of its decomposition, possibly overlapping with the cellulose decomposition peak due to the reduced quantity of this component in the sample.

Sample MF04 (Figure 3-c), treated with sodium hydroxide, exhibits peaks between

200 and 400°C, which can be attributed to residual pectin, hemicellulose, and cellulose decomposition, indicating that the acidic treatment is more effective in removing pectin and hemicellulose than the basic treatment. These results corroborate the values found in Table 2.

3.5 Acid-base properties of the material

After 3 hours of agitation at room temperature, the pH of the aqueous suspensions of the adsorbent samples (Table 3) remained stable, showing no significant variation. This stability suggests that there was no release of acidic or basic components from the adsorbent into the solution. Additionally, the treatments performed on samples MF03 and MF04 did not leave any surface residues that might leach into the solution.

Sample	pH
Deionized water	6.74
MF02	6.40
MF03	6.10
MF04	6.82

Table 3 – pH of the aqueous suspensions of the adsorbents

Table 4 presents the surface acidity and basicity results for the adsorbents, determined using the titration method.

Sample	Acidity (mmol/g)	Basicity (mmol/g)	B/A ratio*
MF02	4.71	1.24	0.26
MF03	3.33	0.31	0.09
MF04	2.37	0.79	0.33

*The ratio of basic sites to acidic sites

Table 4 – Surface acidity and basicity of the adsorbents

All samples exhibit a higher quantity of acidic sites, suggesting their potential as good adsorbents for cationic pollutants [33]. However, since Methyl Orange is an anionic dye, this characteristic might diminish the adsorption capacity of the material used in this study.

Surface acidity and basicity are significantly altered by chemical treatments. The sample treated with nitric acid (MF03) experienced a slight reduction in acidity compared to the untreated sample, possibly due to the removal of acidic compounds present in the passion fruit peel, perhaps through their solubilization during treatment in an acidic medium

at 100°C. These species could have contributed to the surface acidity of the samples if they had not been removed. The decrease in acidity also suggests that no residual acid from the treatment remained on the sample surface.

The decline in acidity in the sample treated with NaOH (MF04) may be a result of the reaction between acidic surface groups and hydroxyl ions from the strong base, rendering these groups unsuitable for adsorption. Additionally, the previous discussion suggests the potential solubilization of surface acidic species.

Moreover, the basicity of the samples decreased after the chemical treatments, signifying neutralization or destruction of basic surface groups due to reactions with nitric acid (MF03) or sodium hydroxide (MF04), respectively.

The ratio between the quantity of basic sites and acidic sites (B/A) serves as an indicator of surface acid-base characteristics [33]. At $B/A > 1$ indicates more basic sites on the surface with a negative charge. $B/A = 1$ suggests an equal number of basic and acidic sites, reflecting a neutral surface. $B/A < 1$ signifies a prevalence of acidic sites and a positive charge. Considering Methyl Orange's acidic nature, a less acidic surface is preferable for this study.

All samples demonstrated $B/A < 1$, confirming the predominance of acidic sites. However, the MF03 sample, treated with HNO_3 , exhibited the lowest B/A ratio, indicating increased surface acidity post-treatment. In contrast, the MF04 sample (treated with NaOH) displayed reduced acidity compared to the untreated sample that underwent no chemical treatment.

3.6 pH of Point of Zero Charge (PZC)

The pH of point of zero charge provides indications regarding the degree of surface ionization of the adsorbent and its potential interaction with the adsorbate [33]. Generally, the adsorbent surface becomes positive if it accepts protons from the solution or negative if it releases protons into the solution. The pH at which the adsorbent surface is neutral is referred to as pH_{PZC} (point of zero charge). Figure 4 presents the results of determining the pH of PZC for the passion fruit peel samples used in this study. Table 5 displays the values found for each sample.

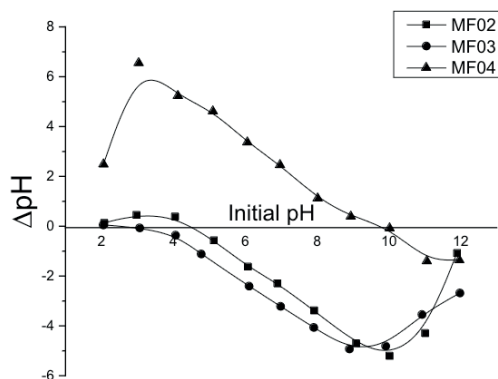


Fig. 4 – pH of PZC for passion fruit peel samples

SAMPLE	pH _{PZC}
MF02	4.50
MF03	2.45
MF04	9.84

Table 5 – pH of PZC for passion fruit peel samples

The pH_{PZC} values of samples MF02 and MF03 are below 7, indicating predominantly acidic surfaces. Sample MF04, on the other hand, displayed a pH_{PZC} higher than 7, suggesting that the NaOH treatment made the surface more basic. Furthermore, the pH_{PZC} of sample MF03 indicates an increase in surface acidity after the treatment with HNO₃. These results align with the B/A ratio shown in Table 4 and the pH of the aqueous suspensions of the adsorbents (Table 3). They suggest that samples MF02 and MF03 would serve as effective adsorbents for basic pollutants, while sample MF04 would be suitable for adsorbing acidic pollutants.

3.7 Effect of adsorbent mass and particle size

Figure 5 illustrates how varying the adsorbent mass impacts the percentage of dye removal across different particle sizes obtained in this study.

It is observed that the removal percentage increases with decreasing particle size, as expected. Smaller particles minimize diffusion limitations and provide greater contact between the adsorbent and the dye, enhancing the adsorption rate.

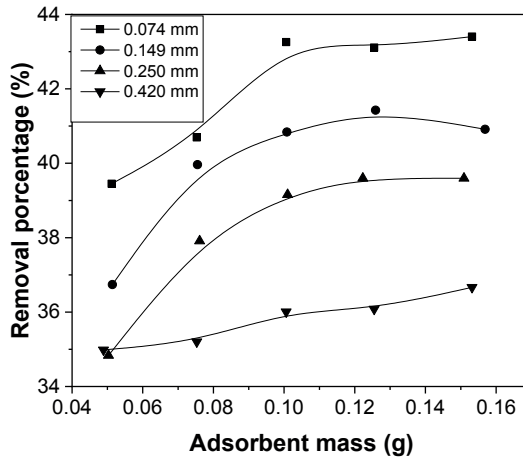


Fig. 5 - Variation in the percentage of Methyl Orange removal with the adsorbent mass for different particle sizes obtained. Initial concentration (C_i) = 100 mg.L⁻¹, pH = 6.70; Temperature (T) = 298K, sample MF02.

The removal percentage increases with the rise in adsorbent mass up to approximately 0.1 g. However, for larger masses, there is no further increase in dye removal.

Based on the results of these preliminary tests, the kinetic and thermodynamic experiments were conducted using an adsorbent mass of approximately 0.1 g with a particle size of 0.074 mm, for 25 mL of Methyl Orange solution at concentrations ranging from 100 to 1000 mg L⁻¹.

3.8 Effect of solution pH on adsorption

The adsorption of dye molecules strongly relies on pH due to the surface functional groups of the adsorbent, responsible for interacting with these molecules, which can become protonated or deprotonated, leading to different surface charges in solutions at distinct pH values [34, 35]. Figure 6 shows the impact of pH variation on the adsorption of Methyl Orange.

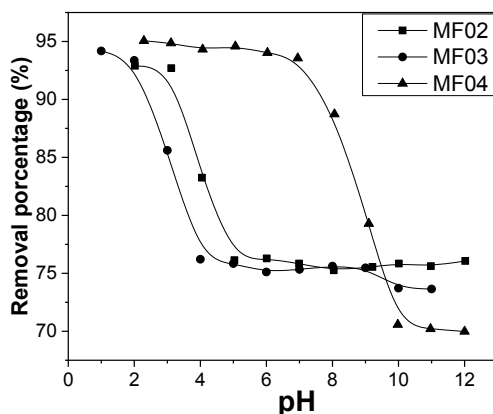


Fig. 6 - Influence of pH on the adsorption of Methyl Orange. $T = 298\text{K}$, $C_i = 100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

As anticipated from the pH_{PZC} results (Table 5), the adsorption is favorable for pH values ≤ 4.0 , except for sample MF04, which showed a pH_{PZC} of 9.84. Srivastava et al. [36] mentioned that cation adsorption is enhanced at $\text{pH} > \text{pH}_{\text{PZC}}$, as the surface becomes negatively charged, whereas anion adsorption is favored at $\text{pH} < \text{pH}_{\text{PZC}}$ due to the positively charged surface.

The findings in this study support this assertion and indicate the influence of polarization effects on Methyl Orange anion adsorption. Similar trends were observed by Kim et al. [37] in Congo Red adsorption on orange peel and by Mokhtari et al. [38] in Methyl Orange adsorption on CuS-impregnated activated carbon.

Figure 6 demonstrates that pH does not substantially affect adsorption within the pH range from 5.0 to 8.0, with a decline in dye removal noted for samples MF02 and MF03 within the pH range of 2.0 to 4.0. Sample MF04 exhibited the highest removal rates, displaying a reduction only beyond $\text{pH} = 8.06$.

Considering that between $\text{pH} = 5.0$ and $\text{pH} = 8.0$, adsorption remains relatively unaffected despite the decline in the removal percentage, the kinetic and thermodynamic experiments were conducted at the original pH of the aqueous solutions, consistently close to the pH of deionized water, ranging from 6.5 to 6.8. This choice simplifies the adsorption system and reduces costs associated with adjusting the solution's pH.

3.9 Adsorption Isotherms

The adsorption isotherms of Methyl Orange on passion fruit peel samples are depicted in Figure 7, for a contact time of 24 hours, $\text{pH} = 6.8$, and room temperature (298K). The adsorption process was studied by fitting the obtained data to Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich, and Temkin equations to identify the model that best describes the

adsorption process. Models with linear regression coefficient (R^2) values closest to unity were deemed suitable for describing the Methyl Orange adsorption system on passion fruit peel.

The isotherm graph illustrates that saturation has not been reached for samples MF03 and MF04, implying that more concentrated solutions than those used in this study could be employed. Sample MF02 appeared closer to saturation, suggesting a lower adsorption capacity.

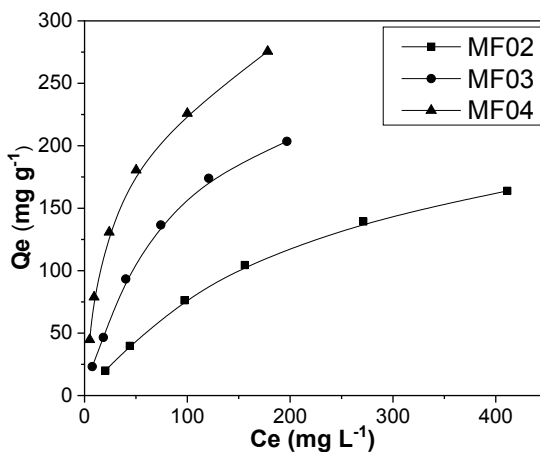
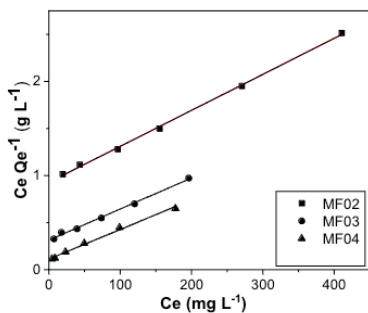
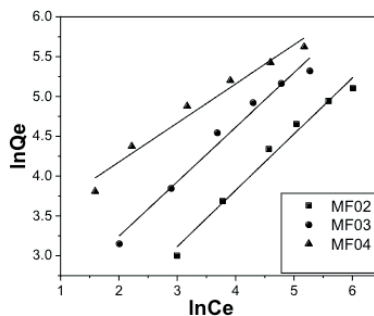


Fig.7 – Adsorption isotherms for methyl orange. T = 25°C; pH = 6,8; t = 24 hours

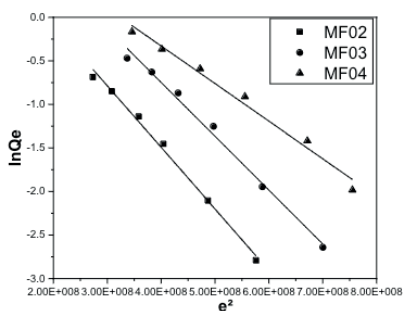
Figure 8 shows the linearization of the isotherms according to the studied models. The parameters obtained for each model are displayed in Table 7. The mathematical models used to study the isotherms are described in the supplementary material.



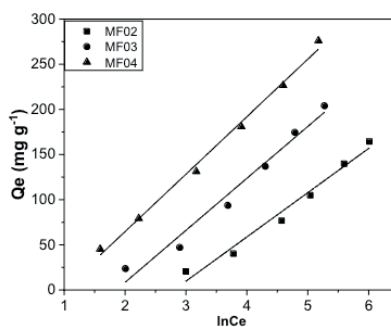
(a)



(b)



(c)



(d)

Fig. 8 - Linearization of the isotherms according to the (a) Langmuir, (b) Freundlich, (c) Dubinin-Radushkevich, and (d) Temkin models. T = 298K, pH = 6.8, t = 24 hours.

The Langmuir model displayed the most favorable linear correlation coefficients. According to the Q_{\max} values derived from the Langmuir isotherm (Table 6), treating the passion fruit peel with HNO_3 or NaOH enhances its adsorption capacity for Methyl Orange. Particularly, the base treatment yields a material with a higher adsorption capacity. R_L values obtained from the Langmuir isotherm fall within the range of $0 < R_L < 1$, indicating the favorable nature of Methyl Orange adsorption on passion fruit peel across all samples.

The values of n from the Freundlich isotherm also correspond to favorable adsorption. These values also suggest that the interaction between the adsorbate and the adsorbent is not very strong, indicating a potential occurrence of dye desorption in the process. This aspect of the system was not studied in this work.

Isotherm model	Parameters	MF02	MF03	MF04
Langmuir	Q_{\max} (mg.g ⁻¹)	263.16	303.03	322.58
	K_L (L.mg ⁻¹) x 10 ³	4.1	10.8	29.6
	R_L	0.71	0.48	0.25
	R^2	0.9989	0.9982	0.9986
Freundlich	n	1.01	2.23	2.04
	K_F (mg g ⁻¹). (L mg ⁻¹) ^{1/n}	1.01	0.53	0.31
	R^2	0.9832	0.9603	0.9617
Dubinin- Radushkevich	B_{DR} x 10 ⁹ (mg ² kJ ⁻²)	7.06	6.18	4.31
	Q_s (mmol g ⁻¹)	3.78	5.6	4.02
	Q_s (mg g ⁻¹)	1238	1834	1318
	E (kJ mol ⁻¹)	8.41	8.99	10.77
	R^2	0.9939	0.9913	0.9838
Temkin	B (J mol ⁻¹)	36.9	45.8	58.3
	a_T (L mg ⁻¹)	0.039	0.046	0.145
	R^2	0.9808	0.9765	0.9809

Table 6 - Parameters derived from the isotherms for the adsorption of Methyl Orange. Temperature (T) = 298K, pH = 6.8; time (t) = 24 hours

Although the correlation coefficients obtained for the Dubinin-Radushkevitch model are high, the maximum adsorption capacity values obtained are much higher than the experimental values, leading us to conclude that this model is not the most suitable for describing this adsorption system. However, we can analyze the obtained values for the energy E from the Dubinin-Radushkevich equation and consider that they indicate, for all samples, a process of physical adsorption. This is confirmed by the values of the B factor from the Temkin equation, even though this model also has lower correlation coefficients for the linearization of the isotherms.

The results of the adsorbed quantity obtained for samples MF03 and MF04 are higher than for the untreated sample. Hot acidic fruit peel treatment is one of the methods for pectin extraction found in the literature [39]. Thus, the increased adsorption capacity for sample MF03 could be attributed to surface modification by pectin extraction, which might have increased the access of molecules to adsorption sites. The increased adsorption capacity for sample MF04 could be attributed to the increased basicity of the surface, favoring the adsorption of acidic dyes.

The pH used in the adsorption experiments may have influenced the Q_{\max} results because samples MF02 and MF03 present negatively charged surfaces for pH above 4.50

and 2.45, respectively (Table 5). As the adsorption experiments were conducted at pH = 6.8, the surfaces of these materials would be negatively charged, reducing the efficiency of adsorption for anionic dyes. Since sample MF04 has a $pH_{pzc} = 9.84$, its surface would be positively charged at the pH used in the adsorption experiments, thus increasing the amount of Methyl Orange adsorbed by this sample.

However, adjusting the solution pH would introduce additional costs to the process, requiring the use of more reagents, thus not meeting the requirements of low-cost adsorption processes. Based on material and reagent cost data, it is estimated that it is more advantageous to invest solely in treating the adsorbent to increase adsorption capacity rather than adjusting the pH of the adsorption process itself.

Furthermore, treating the adsorbent involves the use of environmentally less harmful reagents than adjusting the solution pH. pH adjustment would generate residues to remove the dye, which is not desirable from the perspective of environmentally friendly processes.

Table 7 presents a comparison of the maximum adsorption capacity from Langmuir for the adsorption of Methyl Orange on various adsorbents under conditions similar to those used in this study. The yellow passion fruit peel used in this study exhibited the best adsorption capacities.

There aren't many comparative studies available in the literature to relate to the adsorption system discussed here. The studies presented in Table 8 are the ones that most closely resemble the experimental conditions of this study, suggesting that the adsorbent derived from passion fruit peel could be considered a viable alternative for water purification. However, it is still necessary to evaluate the kinetic and thermodynamic data to gain a more comprehensive understanding of these materials' behavior as adsorbents.

Adsorbent	Q_{max} (mg.g ⁻¹)	Ref.
Halloysite nanotubes	13.56	[40]
Chrysotile nanotubes	31.46	[40]
Poppy leaves treated with L-arginine	90.44	[41]
NiO nanoparticles	121.95	[42]
CuO nanoparticles	188.68	[42]
Tangerine peel activated carbon	196.08	[43]
MF02	263.16	This work
MF03	303.03	This work
MF04	322.58	This work

Table 7 - Comparison among various adsorbents for Methyl Orange adsorption

3.10 Adsorption Kinetics

The adsorption of Methyl Orange was studied as a function of contact time to determine the kinetic model that best describes the process. The results of the variation in the amount adsorbed over time are shown in Figure 9.

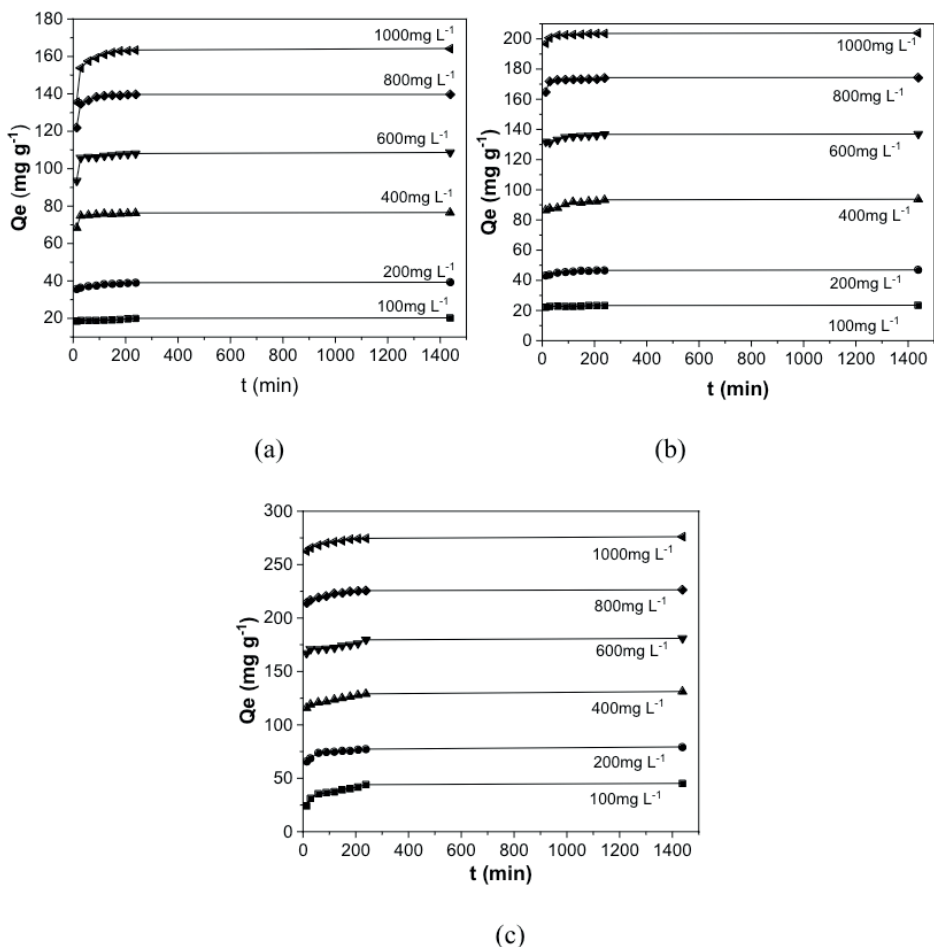


Fig. 9 - Effect of contact time on Methyl Orange adsorption for samples (a) MF02, (b) MF03, and (c) MF04. $T = 25^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 6.8$, and $C_i = 100$ to 1000 mg L^{-1} .

The results showed that the adsorption of Methyl Orange reaches equilibrium in about 60 minutes for all passion fruit peel samples. The amount adsorbed increases with the increase in the initial concentration for all samples.

The kinetics of the adsorption process was studied using the pseudo-first order, pseudo-second order, Elovich, Boyd, and intraparticle diffusion (Weber-Morris) models. The kinetic modeling of adsorption is presented here for the initial concentration of Methyl Orange of 1000 mg L^{-1} [44 – 47]. The mathematical models used to study the kinetics of

adsorption are described in the supplementary material.

Figure 10 shows the graph obtained for the pseudo-first-order modeling at room temperature and an initial concentration of Methyl Orange of 1000 mg L⁻¹.

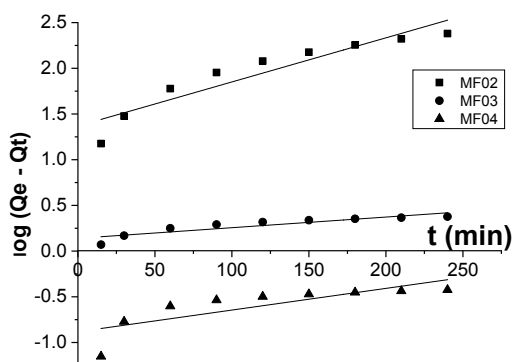


Fig.10 - Pseudo-first-order model for Methyl Orange adsorption on passion fruit peel. $C_i = 1000 \text{ mg L}^{-1}$, $T = 298\text{K}$, $\text{pH} = 6.7$

The graphs of $\log_{10}(Q_e - Q_t)$ versus t presented very low linear correlation coefficients, indicating that this model does not describe the kinetics of Methyl Orange adsorption on different passion fruit peel samples. Furthermore, the results presented in Table 8 have no chemical significance as the rate constants calculated (from equation 13, supplementary material) were negative. It can also be observed in Table 8 that the calculation of the adsorbed amount at equilibrium (Q_e) showed results significantly distant from the experimentally obtained values, confirming that the pseudo-first-order model is not suitable to describe the obtained results.

Figure 11 shows the graphs obtained for the pseudo-second-order model, for an initial concentration of 1000 mg L⁻¹, at room temperature, and with deionized water at pH 6.8.

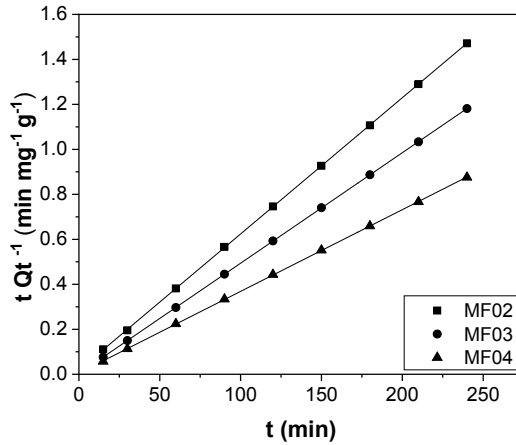


Fig. 11 - Pseudo-second-order model for the adsorption of methyl orange on passion fruit peel. $C_i = 1000 \text{ mg L}^{-1}$, $T = 298\text{K}$, $\text{pH} = 6,8$

The obtained correlation coefficients were greater than 0.999 for all tested samples, indicating that the pseudo-second-order model describes well the adsorption of methyl orange on passion fruit peel. This model is considered more empirical than theoretical [47,48], being applicable to systems where experimental simulation closely resembles real conditions, as in our experiments (room temperature, without pH adjustment, batch experiments). The pseudo-second-order model also assumes the possibility of ion exchange between the adsorbate and adsorbent. However, the thermodynamic data, presented in the next section, do not suggest that chemical interactions are occurring in this system. Thus, the pseudo-second-order model is a good mathematical description of the process but does not provide an indication of the adsorption mechanism taking place (whether physical or chemical).

In Figure 12, we observe the graph obtained for the Elovich kinetic model under the same conditions used for the other models.

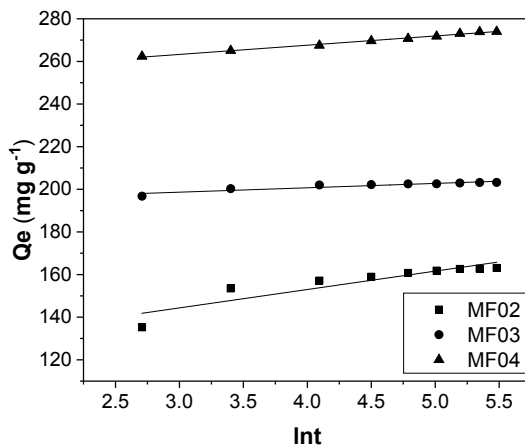


Fig. 12 – Elovich model for methyl orange adsorption onto passion fruit peel. $C_i = 1000 \text{ mg L}^{-1}$, $T = 298\text{K}$, $\text{pH} = 6,8$

The R^2 values for the Elovich modeling were very low compared to the pseudo-second-order model, indicating that this equation is not suitable for describing the kinetics of methyl orange adsorption on passion fruit peel. The α values were extremely high, suggesting an initial rapid adsorption, which was confirmed by the low t_0 values. However, results obtained for other initial concentrations showed that the expected increase in α and β constants with increasing initial concentration, as reported in the literature [45], did not occur; instead, values varied randomly. Furthermore, the Elovich constants obtained in this study do not agree with values from similar conditions in other studies [49, 50]. Based on these considerations, we conclude that the Elovich model does not describe the kinetics of the adsorption process studied in this work.

KINETIC MODEL	PARAMETERS	MF02	MF03	MF04
PSEUDO-FIRST ORDER	$k_{ad} (\text{min}^{-1}) \times 10^3$	-11.05	-2.76	-5.53
	$Q_e (\text{mg g}^{-1})$	23.37	1.38	0.13
	$Q_e \text{ EXP } (\text{mg g}^{-1})$	163.88	203.59	275.58
	R^2	0.8814	0.8151	0.6408
PSEUDO-SECOND ORDER	$k_2 (\text{g mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}) \times 10^3$	2.0	8.6	2.5
	$Q_e (\text{mg g}^{-1})$	163.9	206.1	277.8
	$Q_e \text{ EXP } (\text{mg g}^{-1})$	163.88	203.59	275.58
	R^2	0.9998	1	0.9997

Table 8 – Parameters obtained for the kinetic modeling of methyl orange adsorption on passion fruit peel. $C_i = 1000 \text{ mg L}^{-1}$, $T = 298\text{K}$, $\text{pH} = 6,8$

The mechanism of the adsorption process is not always clear from the models used

in this study. Moreover, liquid-phase adsorption is always subject to rate-limiting steps, such as film diffusion and intra-particle diffusion. To study the rate-limiting step of this process, the Boyd, and Weber-Morris models were employed [47, 50 – 53].

Figure 13 displays the graph obtained for the application of the Boyd equation to the experimental data, for an initial concentration of 1000 mg.L⁻¹. Table 9 summarizes the values found for B and for the diffusion coefficient (Di), calculated from the expression:

$$B = \frac{\pi^2 D_i}{r^2} \quad (2)$$

Where r is the molecule radius (m) [54] assuming that it has spherical shape.

The plot of Bt versus t for the adsorption of methyl orange on passion fruit peel exhibited reasonable linearity, especially for sample MF04, but does not pass through the origin. This behavior indicates that adsorption is controlled by external mass transfer and not by pore diffusion within the particle, as expected since passion fruit peel particles do not present a well-defined pore structure. This observation is reinforced by the low values of B found, resulting in very low values for the diffusion coefficient, Di, indicating that the molecule diffusion in the solution is slow and likely the process controlling the adsorption rate.

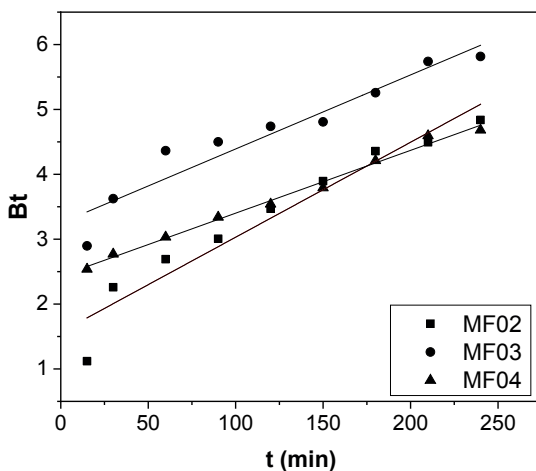


Fig.13 – Plot of Boyd for the adsorption of methyl orange onto passion fruit peel, Ci = 1000 mg L⁻¹, T = 298 K, pH = 6,6.

The diffusion processes can also be investigated using the Weber-Morris model [55], described in supplementary material.

Figure 14 displays the Weber-Morris plots for the adsorption process of methyl orange on the tested samples at an initial concentration of 1000 mg L⁻¹, pH = 6.7, and room

temperature (298K).

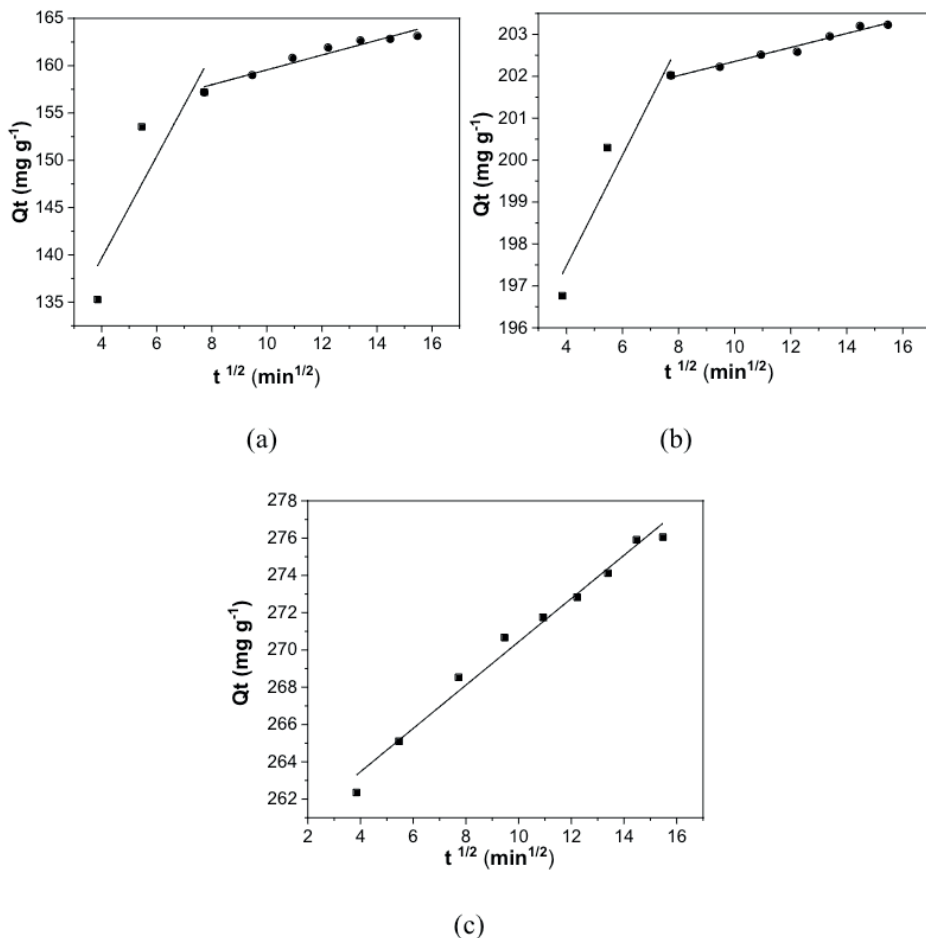


Fig. 14 – Weber-Morris plots for adsorption of methyl orange onto passion fruit peel. (a) MF02, (b) MF03, (c) MF04

The Weber-Morris model suggests that if the first linear segment (initial stages of adsorption) has a zero linear coefficient (meaning the line segment intersects the origin), then intraparticle diffusion controls the adsorption process. However, if the linear coefficient is not zero, the process governing adsorption might be the diffusion in the film surrounding the particle, where the thickness is assigned to the linear coefficient in $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$.

It can be observed that the plots are linear but do not pass through the origin, indicating that intraparticle diffusion is not the main determining factor for the adsorption rate. For samples MF02 and MF03, the plots show two diffusion stages, which can be attributed to diffusion in the solution and diffusion in the liquid film surrounding the particle. For sample MF04, only one stage is observed, attributed to film diffusion. The values of

'c' were consistently high, indicating the film effect's importance in the diffusion process. The results suggest that the limiting step of the process was likely diffusion in the solution, followed by diffusion in the film surrounding the particle, and no diffusion occurred in the pores, as expected for the non-porous particles of this material."

MODEL	PARAMETERS	MF02	MF03	MF04
BOYD	B	0.015	0.011	0.0097
	D_i ($m^2 \text{ min}^{-1}$)	1.01×10^{-20}	7.90×10^{-21}	6.70×10^{-21}
	R^2	0.9370	0.9180	0.9915
WEBER & MORRIS	$k_{i,1}$ ($mg \cdot g^{-1} \cdot \text{min}^{-1/2}$)	5.38	1.32	1.04
	C_1 ($mg \text{ g}^{-1}$)	117.91	192.17	259.10
	R^2_1	0.7980	0.9157	0.9883
	$k_{i,2}$ ($mg \cdot g^{-1} \cdot \text{min}^{-1/2}$)	0.78	0.17	-
	C_2 ($mg \text{ g}^{-1}$)	151.64	200,66	-
	R^2_2	0.9411	0.9734	-

Table 9 – Parameters for Boyd and Weber – Morris modelling

The results obtained with the various kinetic models indicate that the adsorption process of methyl orange on passion fruit peel can be mathematically described by the pseudo-second-order model. However, there are diffusional limitations in the solution, possibly due to the agitation speed used in the experiments, which are influencing the process.

3.11 Effect of Temperature and Thermodynamic Variables

Figure 15 shows the adsorption isotherms of methyl orange for samples MF02 to MF04, at the temperatures studied in this work.

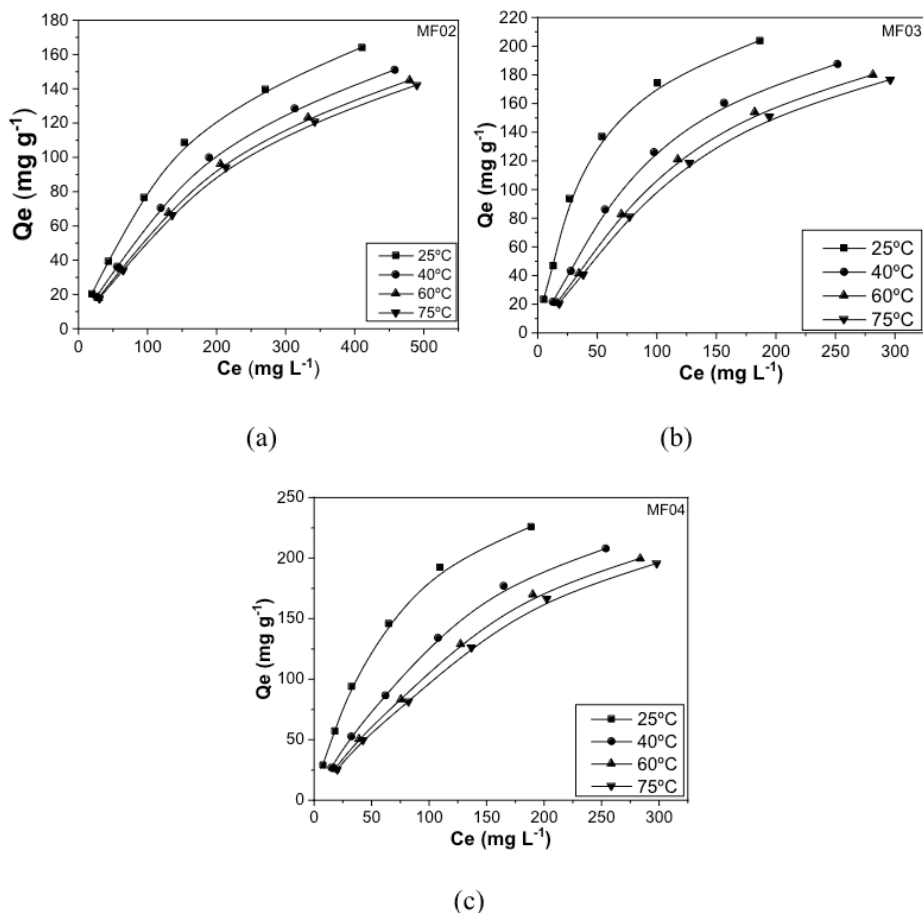


Fig. 15– Adsorption isotherms at various temperatures, pH = 6,8; t = 24 horas. (a) MF02; (b) MF03; (c) MF04

The adsorbed amount decreases with increasing temperature, as expected for an exothermic process. The values of the thermodynamic parameters - enthalpy, entropy, Gibbs free energy, as well as the equilibrium constants - were determined using equations 3 to 5 [3, 4] and are summarized in Table 10.

$$\log K_C = -\frac{\Delta H^0}{2.303RT} + \frac{\Delta S^0}{2.303R} \quad (3)$$

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_C \quad (4)$$

$$K_C = \frac{C_{ads}}{C_e} \quad (5)$$

The thermodynamic study results indicate an exothermic nature of the adsorption

process across all tested samples, aligning with the depicted decrease in adsorption capacity as the temperature rises, as seen in Figure 16. This process occurs with a reduction in entropy, as anticipated, given that molecules exhibit greater organization when adsorbed onto a surface compared to when in a solution.

The obtained Gibbs free energy values suggest that the adsorption of methyl orange on the various samples is spontaneous at near-ambient temperatures but becomes gradually less spontaneous with increasing temperature. These free energy and enthalpy values affirm the assumption that the process primarily involves physical adsorption.

SAMPLE	T (K)	K_c	ΔH° (kJ mol ⁻¹)	ΔS° (J K ⁻¹ .mol ⁻¹)	ΔG° (kJ.mol ⁻¹)
MF02	298	1.43	-5.35	-15.28	-0.89
	313	1.18			-0.44
	333	1.08			-0.23
	348	1.04			-0.12
MF03	298	4.36	-10.06	-22.17	-3.64
	313	2.97			-2.84
	333	2.55			-5.59
	348	2.37			-2.51
MF04	298	4.29	-9.97	-21.99	-3.61
	313	2.94			-2.81
	333	2.52			-2.56
	348	2.36			-2.48

Table 10. Thermodynamic parameters obtained for the adsorption of methyl orange on passion fruit peels

4 | CONCLUSION

The passion fruit peel has emerged as a promising adsorbent for the dye methyl orange, displaying adsorption capacities ranging from 263.16 to 322.58 milligrams of dye per gram of adsorbent. Treatment of the sample with acid or base has shown an overall improvement in adsorption capacity, yet the base treatment exhibited more effectiveness in enhancing the adsorption capacity.

The kinetics of the process can be accurately described mathematically by the pseudo-second-order equation. Studies on diffusion indicate that solution diffusion significantly influences the results, acting as the rate-limiting step of the process.

The adsorption of methyl orange onto passion fruit peel is an exothermic process, resulting in a decrease in entropy. The obtained Gibbs free energies suggest that the process is spontaneous at temperatures close to room temperature (298 K).

Comparative analysis with other methyl orange adsorption processes reported in the literature highlights that passion fruit peel can serve as an effective adsorbent for this

dye, with the base treatment yielding the most favorable material for adsorption at room temperature. Moreover, the results imply that passion fruit peel might also serve as a viable adsorbent for other acidic dyes besides methyl orange. Nonetheless, further studies are required to refine our understanding of the kinetics involved in the adsorption process.

DECLARATIONS

Funding: this work was supported by grants from CNPq – Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico and FAPESB – Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado da Bahia

REFERENCES

- [1] KYZAS, GZ; FU, J.; MATIS, KA. The Change from Past to Future for Adsorbent Materials in Treatment of Dyeing Wastewaters. *Materials*. 2013. <https://doi.org/10.3390/ma6115131>.
- [2] KHARAT, DS. Preparing agricultural residue-based adsorbents for removal of dyes from effluents - A review. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*. 2015. <https://doi.org/10.1590/0104-6632.20150321s00003020>.
- [3] BRITO, SMO; CORDEIRO, JLC; RAMALHO, LC; OLIVEIRA, JFR Eriochrome black adsorption on yellow passion fruit peel (*Passiflora edulis* f. *Flavicarpa*) treated with sodium hydroxide and nitric acid: study of adsorption isotherms, kinetic models and thermodynamic parameters. *SN Applied Sciences*. 2019. <https://doi.org/10.1007/s42452-019-1266-x>.
- [4] BRITO, SMO; ANDRADE, HMC.; SOARES, LF; AZEVEDO, RP. Brazil nut shells as a new biosorbent to remove methylene blue and indigo carmine from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials*. 2010. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.09.020>.
- [5] FREDO, CE; BEZERRA, LMC; PURQUERIO, LF; PELEGRINI, DF; MELETTI, LMM; BIN, A; SACHS, RCC; CAMPAGNUCI, BCG. Adoção e difusão de cultivares de maracujá-azedo desenvolvidas pelo IAC no Brasil. *Informações Econômicas*, 2021. <http://www.iea.sp.gov.br/out/LerRea.php?codTexto=14882>.
- [6] PAVAN, FA; GUSHIKEM, Y; MAZZOCATO, AC; DIAS, SLP; LIMA, EC. Statistical design of experiments as a tool for optimizing the batch conditions to methylene blue biosorption on yellow passion fruit and mandarin peels. *Dyes and Pigments*. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2005.09.001>.
- [7] PAVAN, FA; GUSHIKEM, Y; MAZZOCATO, AC. Removal of methylene blue dye from aqueous solutions by adsorption using yellow passion fruit peel as adsorbent. *Bioresource Technology*. 2008. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2007.05.067>.
- [8] PAVAN, FA; MAZZOCATO, AC; LIMA, EC; DIAS, SLP. Methylene blue biosorption from aqueous solutions by yellow passion fruit waste. *Journal of Hazardous Materials*. 2008. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.05.023>.
- [9] LIN, H; CHEN, K; DU, L; GAO, P; ZHENG, J LIU, Y; MA, L. Efficient and selective adsorption of methylene blue and methyl violet dyes by yellow passion fruit peel. *Environmental Technology*. 2021. <https://doi.org/10.1080/09593330.2021.1924288>.

- [10] JACQUES, RA; LIMA, EC; DIAS, SLP; MAZZOCATO, AC; PAVAN, FA. Yellow passion-fruit shell as biosorbent to remove Cr(III) and Pb(II) from aqueous solution. *Separation and Purification Technology*. 2007. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2007.01.018>.
- [11] CHAO, HP; CHANG, CC; NIEVA, A. Biosorption of heavy metals on Citrus maxima peel, passion fruit shell, and sugarcane bagasse in a fixed-bed column. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2014. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2013.12.027>.
- [12] CAMPOS-FLORES, G; GURREONERO-FERNÁNDEZ, J; VEJARANO, R. Passion-fruit shell biomass as adsorbent material to remove chromium III from contaminated aqueous mediums. *Materials Science and Engineering*. 2019. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/620/1/012110>.
- [13] GEROLA, GP; VILAS BOAS, N; CAETANO, J; TARLEY, CRT.; GONÇALVES Jr, AC; DRAGUNSKI, DC. Utilization of Passion Fruit Skin By- Product as Lead(II) Ion Biosorbent. *Water, Air, & Soil Pollution*. 2013. <https://doi.org/10.1007/s11270-013-1446-z>.
- [14] ZHAO, X; ZHENG, J; YOU, S; DU, L; LIU, C; CHEN, K; LIU, Y; MA, L. Selective Adsorption of CR (VI) onto Amine-Modified PassionFruit Peel Biosorbent. *Processes*, 2021. <https://doi.org/10.3390/pr9050790>.
- [15] GAN, JL; CHEOK, CY. Enhanced removal efficiency of Methylene blue and water hardness using NaOH-modified Durian and Passion fruit peel adsorbents. *Progress in Energy and Environment*. 2021. <https://akademiabaru.com/submit/index.php/progee/article/view/2951>.
- [16] CHEN, K; DU, L; GAO, P; ZHENG, J; LIU, Y; LIN, H. Super and Selective Adsorption of Cationic Dyes onto Carboxylate-Modified Passion Fruit Peel Biosorbent. *Frontiers in Chemistry*. 2021. <https://doi.org/10.3389/fchem.2021.646492>.
- [17] BEN MANSOUR, H; CORROLER, D; BARILLIER, D; GHEDIRA, K; CHEKIR, L; MOSRATI, R. Evaluation of genotoxicity and pro-oxidant effect of the azo dyes: Acids yellow 17, violet 7 and orange 52, and of their degradation products by *Pseudomonas putida* mt-2. *Food and Chemical Toxicology*. 2007. <https://doi.org/10.1016/j.fct.2007.02.033>.
- [18] MITTAL, A; MALVIYA, A; KAUR, D; MITTAL, J; KURUP, L. Studies on the adsorption kinetics and isotherms for the removal and recovery of Methyl Orange from wastewaters using waste materials. *Journal of Hazardous Materials*. 2007. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.02.028>.
- [19] MITTAL, J. Permissible Synthetic Food Dyes in India. *Resonance*. 2020. <https://doi.org/10.1007/s12045-020-0970-6>.
- [20] KULKARNI, SG; VIJAYANAND, P. Effect of extraction conditions on the quality characteristics of pectin from passion fruit peel (*Passiflora edulis* f. *flavicarpa* L.). *LWT - Food Science and Technology*. 2010. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2009.11.006>.
- [21] YANG, H; YAN, R; CHEN, H; ZHENG, C; LEE, DH; LIANG, DT. In-Depth Investigation of Biomass Pyrolysis Based on Three Major Components: Hemicellulose, Cellulose and Lignin. *Energy Fuels*. 2006. <https://doi.org/10.1021/ef0580117>.
- [22] YANG, H; YAN, R; CHEN, H; LEE, DH; ZHENG, C. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. *Fuel*. 2007. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2006.12.013>.

- [23] YANG, L; LU, M; CARL, S; MAYER, JA; CUSHMAN, JC; TIAN, E; LIN, H. Biomass characterization of Agave and Opuntia as potential biofuel feedstocks. *Biomass and Bioenergy*. 2015. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2015.03.004>.
- [24] AL-DEGS, Y; KHRAISHEH, MAM; ALLEN, SJ; AHMAD, MN. Effect of carbon surface chemistry on the removal of reactive dyes from textile effluent. *Water Research*. 2000. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(99\)00200-6](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(99)00200-6).
- [25] TSERKI, V; ZAFEIROPOULOS, NE; SIMON, F; PANAYIOTOU, C. A study of the effect of acetylation and propionylation surface treatments on natural fibres. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2005. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2005.01.004>.
- [26] MARTIN, AR; MARTINS, MA; MATTOSO, LHC; SILVA, ORRF. Caracterização química e estrutural de fibra de sisal da variedade Agave sisalana. *Polímeros*. 2009. <https://doi.org/10.1590/S0104-14282009000100011>.
- [27] PARK, S; BAKER, JO; HIMMEL, ME; PARILLA, PA; JOHNSON, DK. Cellulose crystallinity index: measurement techniques and their impact on interpreting cellulase performance. *Biotechnology for Biofuels*. 2010. <https://doi.org/10.1186/1754-6834-3-10>.
- [28] GHALI, L; MSAHLI, S; ZIDI, M; SAKLI, F. Effect of pre-treatment of Luffa fibres on the structural properties. *Materials Letters*. 2009. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2008.09.008>.
- [29] KUMAR, S. et al. Current progress in valorization of food processing waste and by-products for pectin extraction. *International Journal of Biological macromolecules*. 2023. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2023.124332>.
- [30] BECKERMANN, GW; PICKERING, KL. Engineering and evaluation of hemp fibre reinforced polypropylene composites: Fibre treatment and matrix modification. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2008. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2008.03.010>.
- [31] NIU, H; LIU, N. Thermal decomposition of pine branch: Unified kinetic model on pyrolytic reactions in pyrolysis and combustion. *Fuel*. 2015. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.07.108>.
- [32] OROZCO, RS; HERNÁNDEZ, PB; MORALES, GR; NÚÑEZ, FU; VILLAFUERTE, JO; LUGO, VL; RAMÍREZ, NF; DÍAZ, CEB; VÁZQUEZ, PC. Characterization of Lignocellulosic Fruit Waste as an Alternative Feedstock for Bioethanol Production. *BioResources*. 2014. https://ojs.cnr.ncsu.edu/index.php/BioRes/article/view/BioRes_09_2_1873_San_chez_Lignocellulosic_Fruit_Waste.
- [33] PATHAK, PD; MANDAVGANE, SA; KULKARNI, BD. Characterizing fruit and vegetable peels as bioadsorbents. *Current Science*. 2016. <https://www.jstor.org/stable/24908141>.
- [34] DURAN, C; OZDES, D; GUNDOGDU, A; SENTURK, HB. Kinetics and Isotherm Analysis of Basic Dyes Adsorption onto Almond Shell (*Prunus dulcis*) as a Low-Cost Adsorbent. *Journal of Chemical & Engineering Data*. 2011. <https://doi.org/10.1021/jf101204j>.
- [35] ALKAN, M; DOĞAN, M; TURHAN, Y; DEMIRBAŞ, Ö; TURAN, P. Adsorption kinetics and mechanism of maxilon blue 5G dye on sepiolite from aqueous solutions. *Chemical Engineering Journal*. 2008. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2007.07.080>.

- [36] SRIVASTAVA, VC; MALL, ID; MISHRA, IM Characterization of mesoporous rice husk ash (RHA) and adsorption kinetics of metal ions from aqueous solution onto RHA. *Journal of Hazardous Materials*. 2006. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.11.052>.
- [37] MUNAGAPATI, VS.; KIM, DS. Adsorption of anionic azo dye Congo Red from aqueous solution by Cationic Modified Orange Peel Powder. *Journal of Molecular Liquids*. 2016. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2016.04.119>.
- [38] MOKHTARI, P; GHAEDI, M; DASHTIAN, K; RAHIMI, MR; PURKAIT, MK. Removal of methyl orange by copper sulfide nanoparticles loaded activated carbon: Kinetic and isotherm investigation. *Journal of Molecular Liquids*. 2016. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2016.03.022>.
- [39] OLIVEIRA, CF; GIORDANI, D; CLADERA-OLIVERA, F; MARCZAK, LDF; GURAK, PD. Extraction of pectin from passion fruit peel using moderate electric field and conventional heating extraction methods. *Food Science & Emerging Technologies*. 2015. <https://doi.org/10.1016/j.ifset.2015.02.005>.
- [40] WU, L; LIU, X; LV, G; ZHU, R; TIAN, L; LIU, M; LI, Y; RAO, W; LIU, T; LIAO, L. Study on the adsorption properties of methyl orange by natural one- dimensional nano-mineral materials with different structures. *Scientific Reports*. 2021. <https://doi.org/10.1038/s41598-021-90235-1>.
- [41] SHAH, SS; SHARMA, T; DAR, BA; BAMEZA, RK. Adsorptive removal of methyl orange dye from aqueous solution using populus leaves: Insights from kinetics, thermodynamics, and computational studies. *Environmental Chemistry and Ecotoxicology*. 2021. <https://doi.org/10.1016/j.enceco.2021.05.002>.
- [42] DARWISH, AAA; RASHAD, M; AL-AOH, HA. Methyl orange adsorption comparison on nanoparticles: Isotherm, kinetics, and thermodynamic studies. *Dyes and Pigments*. 2019. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2018.08.045>.
- [43] UNUGUL, T; NIGIZ, FU. Preparation and Characterization an Active Carbon Adsorbent from Waste Mandarin Peel and Determination of Adsorption Behavior on Removal of Synthetic Dye Solutions. *Water, Air, & Soil Pollution*. 2020. <https://doi.org/10.1007/s11270-020-04903-5>.
- [44] HO, YS; MCKAY, G. Kinetic Models for the Sorption of Dye from Aqueous Solution by Wood. *Process Safety and Environmental Protection*. 1998. <https://doi.org/10.1205/095758298529326>.
- [45] HO, YS; CHIANG, CC; HSU, YC Sorption kinetics for dye removal from aqueous solution using activated clay. *Separation Science and Technology*. 2001. <https://doi.org/10.1081/SS-100106104>.
- [46] HO, YS; CHIANG, CC. Sorption Studies of Acid Dye by Mixed Sorbents. *Adsorption*. 2001. <https://doi.org/10.1023/A:1011652224816>.
- [47] TAN, KL; HAMEED, BH. Insight into the adsorption kinetics models for the removal of contaminants from aqueous solutions. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. 2017. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2017.01.024>.
- [48] PLAZINSKI, W; RUDZINSKI, W; PLAZINSKA, A Theoretical models of sorption kinetics including a surface reaction mechanism: A review. *Advances in Colloid and Interface Science*. 2009. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2009.07.009>.
- [49] AHMAD, MA; AHMAD, N; BELLO, OS. Adsorption Kinetic Studies for the Removal of Synthetic Dye Using Durian Seed Activated Carbon. *Journal of Dispersion Science and Technology*. 2015. <https://doi.org/10.1080/01932691.2014.913983>.

[50] FIDELES, RA; FERREIRA, GMD; TEODORO, FS; ADARME, OFH; SILVA, LHM; GIL, LF; GURGEL, LVA. Trimellitated sugarcane bagasse: A versatile adsorbent for removal of cationic dyes from aqueous solution. Part I: Batch adsorption in a monocomponent system. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2018. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2018.01.025>.

[51] HO, YS. Removal of copper ions from aqueous solution by tree fern. *Water Research*. 2003. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(03\)00002-2](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(03)00002-2).

[52] BOYD, GE; ADAMSON, AW; MYERS JR., LS. The Exchange Adsorption of Ions from Aqueous Solutions by Organic Zeolites. II. Kinetics. *Journal of the American Chemical Society*. 1947. <https://doi.org/10.1021/ja01203a066>.

[53] HAMEED, BH; EL-KHAIARY, MI. Malachite green adsorption by rattan sawdust: Isotherm, kinetic and mechanism modeling. *Journal of Hazardous Materials*. 2008. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.02.054>.

[54] DANISH, M; HASHIM, R; IBRAHIM, MNM.; SULAIMAN, O. Characterization of Physically Activated Acacia mangium Wood-Based Carbon for the Removal of Methyl Orange Dye. *BioResources* [Online]. 2013 https://ojs.cnr.ncsu.edu/index.php/BioRes/article/view/BioRes_08_3_4323_Dani_sh_Acacia_mangium_Removal_Methyl_Orange.

[55] WEBER, WJ, MORIS, JC, Kinetics of Adsorption on Carbon from Solution. *J. San Eng Div.* 1963. <https://doi.org/10.1061/JSEDAI.0000430>

AVALIAÇÃO DA QUALIDADE DE VINHOS APREENDIDOS PELA RECEITA FEDERAL DO BRASIL POR MEIO DE ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS

Data de submissão: 01/10/2024

Data de aceite: 01/11/2024

Bruna Claudia Lourenção

Departamento de Ciências Exatas e da Terra, Universidade do Estado de Minas Gerais, Ituiutaba – MG.
<http://lattes.cnpq.br/0205548799348406>

Hellen Franciane Gonçalves Barbosa

Departamento de Ciências Exatas e da Terra, Universidade do Estado de Minas Gerais, Ituiutaba – MG.
<http://lattes.cnpq.br/8799063050335983>

Alexsandro Nunes Colim

Departamento de Ciências Exatas e da Terra, Universidade do Estado de Minas Gerais, Ituiutaba – MG.
<http://lattes.cnpq.br/3625853714790767>

Yasmyn Samara Souza

Departamento de Ciências Exatas e da Terra, Universidade do Estado de Minas Gerais, Ituiutaba – MG.
<http://lattes.cnpq.br/4841223573209701>

Leilane Vitoria Braga Silva Borges

Departamento de Ciências Exatas e da Terra, Universidade do Estado de Minas Gerais, Ituiutaba – MG.
<http://lattes.cnpq.br/1304630912918041>

RESUMO: O presente estudo visa avaliar a qualidade físico-química de vinhos apreendidos pela Receita Federal do Brasil, verificando sua conformidade com as normas do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA). As amostras foram selecionadas a partir de apreensões de vinhos que entraram no país de forma irregular e sem rotulagem adequada, durante operações de combate ao contrabando e descaminho na região do Triângulo Mineiro. As análises foram realizadas na Universidade do Estado de Minas Gerais (UEMG) Unidade Acadêmica Ituiutaba, utilizando métodos físico-químicos consagrados, como a determinação de teor alcoólico, acidez total, pH, cloretos, sulfatos, açúcares redutores, extrato seco e cinzas. Os resultados mostram que, embora a maioria das amostras estivessem dentro dos limites estabelecidos pela legislação, irregularidades foram detectadas. As amostras C e F apresentaram teor alcoólico superior ao permitido para vinhos finos, enquanto a amostra F excedeu o limite de sulfatos em 42%, sugerindo possíveis adulterações ou práticas inadequadas na correção de acidez. Esses desvios ressaltam a importância de uma fiscalização rigorosa para garantir a conformidade dos vinhos

com a legislação vigente e proteger a saúde do consumidor. Além disso, evidenciam que a análise físico-química tem um papel fundamental na detecção de fraudes e irregularidades, contribuindo para a melhoria dos processos de controle de qualidade no setor vinícola brasileiro.

PALAVRAS-CHAVE: Controle de Qualidade Vinícola, Análise de Vinhos Tinto Seco, Métodos Físico-Químicos, Adulteração de Bebidas.

EVALUATION OF THE QUALITY OF WINES SEIZED BY THE FEDERAL REVENUE OF BRAZIL THROUGH PHYSICAL-CHEMICAL ANALYSES

ABSTRACT: This study aims to assess the physicochemical quality of wines seized by the Brazilian Federal Revenue Service, ensuring their compliance with the regulations established by the Ministry of Agriculture, Livestock, and Supply (MAPA). The samples were obtained from seizures of wines that entered the country illegally, without proper labeling, during operations targeting smuggling and tax evasion in the Triângulo Mineiro region. The analyses were conducted at the University of the State of Minas Gerais (UEMG) – Ituiutaba Academic Unit, using standardized physicochemical methods, including the determination of alcohol content, total acidity, pH, chlorides, sulfates, reducing sugars, dry extract, and ash content. The results revealed that, although most samples were within the legal limits, certain irregularities were detected. Samples C and F exhibited alcohol content exceeding the permissible threshold for fine wines, while sample F exceeded the sulfate limit by 42%, suggesting potential adulteration or improper acidity correction practices. These findings highlight the need for stringent regulatory oversight to ensure wine compliance with current legislation and safeguard consumer health. Moreover, they underscore the critical role of physicochemical analysis in detecting fraud and irregularities, contributing to the enhancement of quality control measures in the Brazilian wine industry.

KEYWORDS: Wine Quality Control, Dry Red Wine Analysis, Physicochemical Methods, Beverage Adulteration.

1 | INTRODUÇÃO

O vinho é uma das bebidas alcoólicas mais antigas e apreciadas no mundo, produzido a partir da fermentação do mosto da uva. Sua composição é complexa, envolvendo uma vasta gama de compostos químicos, como ácidos orgânicos, taninos, antocianinas e álcool, que juntos, determinam suas propriedades organolépticas, como aroma, sabor e cor. Esses componentes não apenas definem a qualidade e tipicidade de cada vinho, mas também são influenciados por fatores como a variedade da uva, o terroir (clima e solo) e os métodos de vinificação. Assim, a harmonia de todos os componentes de um vinho é que define a sua excelência na qualidade. Vinhos de elevada qualidade apresentam harmonia na relação álcool/acidez e níveis de adstringências e amargor baixos (MORAES, 2010).

De acordo com a definição do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA), o vinho é uma bebida obtida pela fermentação alcoólica do mosto de uvas frescas e maduras (BRASIL, 2014).

No Brasil, a viticultura tem se expandido significativamente, com destaque para variedades como Cabernet Sauvignon e Merlot, onde o reconhecimento crescente dos vinhos brasileiros no mercado internacional reflete a qualidade das vinhas e a evolução das técnicas de vinificação (MORO, 2020). Além disso, o enoturismo e o crescente interesse pelo vinho como parte da cultura alimentar têm impulsionado a produção local, atraindo consumidores e turistas em busca de experiências autênticas.

Com o crescente mercado de vinhos no Brasil, tanto de produção nacional quanto de importação, um controle rigoroso da qualidade desses produtos torna-se essencial. As irregularidades frequentemente encontradas nos vinhos apreendidos, como a ausência de rotulagem adequada, levantam dúvidas sobre sua autenticidade e conformidade com as normas de qualidade estabelecidas pelos órgãos regulamentadores.

1.1 Controle de qualidade dos vinhos

A produção de vinho é um processo complexo que enfrenta desafios significativos, demandando práticas rigorosas de cultivo e vinificação para assegurar a qualidade e a segurança do produto. O aumento da demanda por vinhos de qualidade não só apresenta oportunidades de mercado, mas também propicia o surgimento de fraudes, como a adulteração de produtos. (KARAGIANNIS et al., 2020).

Assim, um sistema de controle de qualidade é vital para garantir que os vinhos disponíveis no mercado estejam em conformidade com as normas e regulamentos estabelecidos. Esse processo envolve uma série de análises clássicas do vinho, como a determinação do teor alcoólico, acidez total, pH, concentração de cloretos, sulfatos, açúcares redutores e extrato seco, as quais atuam como importantes indicadores para detectar inconsistências na produção ou adulterações intencionais (FERREIRA et al., 2021). Essas análises são conduzidas por meio de métodos físicos, químicos e físico-químicos (SKOOG et al., 2015; LUTZ, 2008) e são cruciais não apenas para a conformidade com a legislação, mas também para garantir a segurança do consumidor e a integridade do mercado. (JACKSON, 2018). Portanto, é necessária uma análise que avalie a qualidade em conformidade com as leis e regulamentos que regem a produção e comercialização dos vinhos.

O Decreto nº 14/2018, que regulamenta a Lei nº 7.678/1988 e os decretos do MAPA (nº 14/2018 e nº 48/2018) e da Anvisa (nº 160/2022), estabelecem valores máximos e mínimos para diversos parâmetros analíticos dos vinhos. Dessa forma, o controle de qualidade torna-se uma atividade contínua, não apenas garantindo a conformidade legal, mas também promovendo a confiança do consumidor, essencial para o crescimento do mercado de vinhos (SILVA et al., 2021).

1.2 Legislação brasileira vigente

No Brasil, o MAPA é responsável pela criação e fiscalização das normas que regulam a elaboração e circulação de vinhos. De acordo com o MAPA, vinho fino é aquele com teor alcoólico entre 8,6% e 14% (v/v) a 20°C, elaborado exclusivamente a partir de variedades de *Vitis vinifera* do grupo Nobres. A Instrução Normativa nº 75 de 2019 estabelece os critérios e parâmetros analíticos que devem ser utilizados para a fiscalização e controle de bebidas, incluindo vinhos e derivados da uva, tanto nacionais quanto importados.

Para obter o licenciamento de vinhos, o MAPA exige que a rotulagem individual de cada garrafa importada inclua a identificação do importador e o número de registro no órgão, os quais devem ser obtidos antes do registro da declaração de importação (BRASIL, 2014). Segundo Souza, Pereira e Silva (2020), a ausência ou inadequação das informações obrigatórias na rotulagem compromete a confiança do consumidor e facilita a entrada de produtos adulterados. Assim, uma fiscalização rigorosa é essencial para garantir o cumprimento das normas e a proteção da saúde pública.

A rotulagem inadequada, falta de informações obrigatórias, indica inconsistências que podem sugerir adulterações no produto, as quais devem ser confirmadas por análises químicas detalhadas para assegurar a qualidade do vinho. Assim, as análises físico-químicas não só identificam vinhos que não atendem aos padrões legais, como a adição de açúcar ou água, a presença de conservantes proibidos e o uso inadequado de sulfatos. Desta forma, a fiscalização pela Receita Federal do Brasil (RFB), em parceria com órgãos como o MAPA, desempenha um papel crucial para coibir a entrada de produtos adulterados no mercado de vinhos nacional.

Neste contexto, o presente estudo teve como objetivo avaliar a qualidade físico-química de amostras de vinhos apreendidos RFB, verificando sua conformidade com as normas de rotulagem e os parâmetros de qualidade estabelecidos pelo MAPA. A análise visa detectar possíveis adulterações e irregularidades, contribuindo para o fortalecimento dos processos de fiscalização e controle de qualidade no setor vinícola, além de fornecer subsídios para a proteção dos consumidores e o combate à comercialização de produtos fora dos padrões legais.

2 | MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Amostras

As amostras utilizadas neste estudo foram fornecidas através de uma parceria entre a Universidade do Estado de Minas Gerais (UEMG) – Unidade Acadêmica Ituiutaba e a RFB. Os vinhos foram apreendidos em operações de combate ao contrabando e descaminho na região do Triângulo Mineiro. Parte das apreensões ocorreu em transportadoras, onde as notas fiscais apresentavam inconsistências em relação às mercadorias despachadas, além

disso, as empresas envolvidas não apresentavam habilitação para realizar importação ou apresentaram discrepâncias nos registros de entrada e saída de mercadorias, indicando vendas irregulares. Outra parte dos vinhos foi apreendida em veículos que transitavam pelas rodovias da região, desacompanhadas de sua documentação fiscal. Todas as garrafas apreendidas estavam sem a rotulagem com identificação do importador e número de registro no MAPA, item obrigatório.

Dentre todas as garrafas recebidas, foram selecionadas seis amostras de vinhos finos tintos secos, de nacionalidade argentina e chilena, com safras variando entre 2017 e 2019. A composição das amostras e outras características estão descritas na Tabela 1. Todas as amostras apresentaram coloração vermelho-rubi com reflexos violáceos e amadurecimento em barricas de carvalho, conforme as informações descritas nos rótulos.

AMOSTRA	ANO	UVAS	PAÍS
A	2019	50% Cabernet Sauvignon e 50% Carmenere	Chile
B	2019	50% Cabernet Sauvignon e 50% Malbec	Argentina
C	2018	60% Malbec, 20% Syrah, 20% Cabernet Franc	Argentina
D	2018	70% Cabernet Sauvignon, 15% Malbec, 7% Carménère, 5% Petit Verdot e 3% Cabernet Franc	Chile
E	2017	65 % Cabernet Sauvignon e 35% Malbec	Argentina
F	2018	32% Cabernet Sauvignon, 25% Syrah, 18% Malbec, 15% Cabernet Franc, 7% Grenache e 3% Mourvedre	Chile

Tabela 1 – Composição das amostras de vinhos avaliadas

Para avaliar a qualidade dos vinhos, foram determinadas as seguintes propriedades físico-químicas: densidade, teor alcoólico, acidez total, pH, teores de sulfato, cloreto e açúcares redutores totais. Além disso, foram quantificados o extrato seco, o extrato seco reduzido e o teor de cinzas. As análises seguiram metodologias consagradas na literatura, e cada teste foi executado em triplicata, exceto para o pH e teor alcoólico, cujas análises foram realizadas em duplicata. As análises mais sensíveis ao contato com oxigênio (pH, teor alcoólico, densidade e acidez total) foram realizadas dentro de 48 horas após a abertura das garrafas. Após esse período, as amostras foram armazenadas em refrigerador a 4°C, em posição horizontal, utilizando rolhas de borracha reutilizáveis capazes de criar vácuo para minimizar a oxidação.

2.2 Soluções

Para as análises foram preparadas algumas soluções como, Ácido etilenodiamino tetraacético 4% (EDTA, Êxodo Científica), Açúcar invertido 1% (m/v) a partir de sacarose (C₁₂H₂₂O₁₁, Anidrol), Cloreto de bário di-hidratado (BaCl₂·2H₂O, Neon), Cloreto de sódio 0,1 mol L⁻¹ (NaCl, Dinâmica), Cromato de potássio 10% (m/v) (K₂CrO₄, Synth), Fehling

A (Solução de sulfato de cobre II, Synth) e Fehling B (Solução de tartarato de sódio e potássio (Synth) em solução alcalina), Hidróxido de sódio $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ (NaOH, Synth), Nitrato de prata $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ (AgNO_3 , Synth). A solução de nitrato de prata foi padronizada por titulação com cloreto de sódio e a solução de hidróxido de sódio foi padronizada com biftalato de potássio (Synth). As soluções de Fehling foram padronizadas utilizando uma solução de açúcar invertido 2% (m/v).

2.3 Teor alcoólico e densidade

O teor alcoólico foi determinado utilizando o ebuliômetro de Dujardin Salleron, com base no princípio de que a temperatura de ebulição de soluções alcoólicas é inferior à da água. A densidade do vinho foi determinada a partir dos valores da literatura devido a correlação da densidade da solução hidroalcoólica com o teor alcoólico a 20°C (JACOBSON, 2006).

2.4 Acidez total e pH

A acidez total foi determinada por titulação potenciométrica, acompanhada com o uso de um pHmetro (Gehaka PG200) e um eletrodo de vidro (Digimed). O ponto final da titulação foi identificado graficamente (SKOOG, 2015). A acidez total (meq L^{-1}) foi obtida conforme preconizado pela metodologia 235/IV do Instituto Adolfo Lutz (2008).

2.5 Cloretos

Os cloretos foram determinados por volumetria de precipitação, conforme a metodologia 238/IV descrita pelo Instituto Adolfo Lutz (2008). A titulação foi realizada em pH levemente alcalino (6,5 – 10,5), utilizando nitrato de prata como titulante e cromato de potássio como indicador. A formação de um precipitado vermelho-tijolo de cromato de prata marcou o ponto final da titulação. O preparo da amostra foi realizado utilizando 50 mL de vinho para cada análise. A amostra foi carbonizada e, posteriormente, incinerada em mufla a 550°C por um período de 3 horas. O material carbonizado foi disperso em água quente e aferido para volume final de 100mL. Dessa solução, utilizou-se 10mL para proceder à titulação com solução de nitrato de prata. Vale ressaltar, que para essa determinação foi realizada a adição de 300 μL de uma solução padrão de NaCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ para facilitar a visualização do precipitado.

2.6 Sulfatos

A quantificação dos sulfatos foi realizada de acordo com a metodologia gravimétrica descrita pelo método internacional OIV-MA-AS321-05A do *Compendium of International*

Methods of Analysis da International Organisation of Vine and Wine (OIV, 2021). Para a determinação, em 40 mL da amostra foi adicionado 2 mL de ácido clorídrico 2 mol L⁻¹ e 2 mL de cloreto de bário (200 g L⁻¹). A mistura foi centrifugada por 5 minutos, e o precipitado lavado com ácido clorídrico e água destilada. O precipitado foi seco em banho-maria e calcinado a 550°C até atingir um resíduo branco. O teor de sulfatos foi expresso em mg L⁻¹ de K₂SO₄.

2.7 Açúcares redutores totais

A quantificação dos açúcares redutores foi realizada pelo método de Lane-Eynon, adaptado do manual de métodos analíticos do Centro de Tecnologia Canavieira (CTC, 2005). Assim, 70 mL de amostra foi aquecida em banho maria até atingir 75°C. Utilizou-se uma alíquota de 50 mL desta e realizou-se a adição de 10 mL de HCl 6,34N. A mistura foi agitada e deixada em repouso por 30 min. Após esse período, adicionou-se 20 mL de açúcar invertido, a solução foi neutralizada com NaOH para pH em torno de 7. Em seguida, adicionou-se 4 mL de EDTA e transferiu-se para um balão volumétrico de 200mL e completou-se com água destilada. Em seguida, adicionou-se 8g de celite e fez-se a filtração em papel filtro, obtendo assim as amostras para a titulação. Todo o tratamento da amostra foi realizado a fim de converter todos os açúcares presentes em açúcares redutores. Para a realização da titulação utilizou-se um Redutec (Tecnal TE-088) acompanhado por um eletrodo de platina, desprezando-se o uso de indicador visual redox. Neste caso, utilizou-se para a construção da curva de titulação a primeira derivada (SKOOG, 2015), assim obteve-se o volume gasto para atingir o ponto final da titulação. A partir de valores tabelados determinou-se o valor de açúcar total reduzido (ARRT) na amostra em g/g, porém para comparação, este valor foi convertido em g L⁻¹ utilizando-se o valor de densidade de cada amostra.

2.8 Extrato seco, extrato seco reduzido e cinzas

O extrato seco foi obtido após evaporação de 25 mL de vinho em banho-maria a 90°C, seguido de secagem em estufa a 110°C (metodologia 238/IV. LUTZ, 2008). O extrato seco reduzido (ESR) foi determinado de acordo com a metodologia 242/IV do mesmo instituto. Nesse cálculo, o valor do extrato seco total (ES) é reduzido pelos açúcares totais que excedem 1 g L⁻¹ e pelo sulfato de potássio que excede 1 g L⁻¹, pois esses componentes podem interferir na determinação precisa do extrato seco reduzido. Para a determinação das cinzas, o extrato seco foi incinerado a 550°C em mufla até eliminação completa do material orgânico, conforme metodologia da Embrapa (RIZZON, 2010).

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Amostras

Os vinhos tintos podem apresentar uma ampla gama de tonalidades, variando de vermelho vibrante em vinhos jovens a tons mais escuros e alaranjados à medida que envelhecem. Vinhos jovens tendem a exibir uma tonalidade violácea acentuada, enquanto, com o tempo, a cor evolui para púrpura, rubi e, eventualmente, alaranjada (LUTZ, 2008). Todas as amostras analisadas passaram por um período de amadurecimento em barris de carvalho, o que justifica a predominância da coloração vermelho-rubi intensa com reflexos violáceos, como descrito nas informações adicionais das amostras. Na Figura 1, são exibidas fotos das amostras (A a F) em duas diferentes diluições (8x e 16x), realizadas para observar as variações nas colorações. Essas diluições permitiram uma melhor visualização das nuances de cor entre as amostras, facilitando a comparação entre elas.



Figura 1 – Coloração das amostras de vinho tinto (A a F) em diferentes diluições (8x e 16x)

Fonte: Autor (2024)

A diluição de 8x revelou que todas as amostras apresentam coloração rubi intensa, com pequenas variações de tonalidade. Amostras como B, D e F mostraram uma coloração mais escura, indicando possíveis diferenças no processo de envelhecimento. No entanto, apesar das variações observadas, não foi possível estabelecer uma correlação clara entre a coloração e o tempo de amadurecimento do vinho.

3.2 Teor alcoólico e densidade

O teor alcoólico do vinho refere-se à quantidade de álcool etílico, medida em litros por 100 litros de vinho, ou seja, expressa em porcentagem de volume (% v/v). E a densidade

do vinho, depende de sua composição, pois o álcool tende a reduzir a densidade (com valor de 0,7943 g mL⁻¹), já substâncias como açúcares e extratos aumentam a densidade do vinho (OLIVEIRA, 1994).

De acordo com as normas do MAPA, o teor alcoólico de vinhos finos tintos deve estar entre 8,6% e 14% (v/v). Não há, no entanto, especificações para a densidade nas regulamentações. Na Tabela 2, são apresentados os valores experimentais e rotulados de teor alcoólico, assim como a densidade calculada a partir dos dados experimentais.

	Limites do MAPA		AMOSTRAS					
	Mín	Máx	A	B	C	D	E	F
Teor alcoólico rotulado	–	–	14,0	13,4	14,6	13,5	14,0	14,0
Teor alcoólico experimental (% v/v)	8,6	14	14,0	13,4	14,5	13,6	14,0	14,6
Densidade (g mL⁻¹)	–	–	0,981	0,982	0,981	0,982	0,981	0,981

Tabela 2 – Teor alcoólico rotulado e experimental e densidade em amostras de vinhos (A a F) comparados aos limites estabelecidos pela legislação brasileira vigente

Como pode ser observado, as amostras A, B, D e E apresentaram teor alcoólico dentro dos limites estabelecidos pela legislação, com valores muito próximos aos rotulados. No entanto, as amostras C e F ultrapassaram o limite permitido de 14%, embora os valores rotulados fossem próximos aos experimentais.

Segundo o MAPA, se a graduação alcoólica de um vinho importado estiver de acordo com o valor declarado no rótulo, mas acima do limite estabelecido pela norma vigente no Brasil (neste caso, acima de 14% para vinhos finos), o vinho deve ser reclassificado para alguma categoria de permita a graduação alcoólica maior ou impedido de entrar no mercado brasileiro, caso essa reclassificação não seja realizada. Contudo, a nova categoria deve ser informada no rótulo para que o produto possa ser legalmente comercializado. Como as amostras C e F entraram no país sem rotulagem adequada, somente poderiam ser comercializadas caso fossem reclassificadas para categorias como vinhos nobres, que aceitam teor alcoólico de até 16% para vinhos tintos.

Os valores de densidade das amostras ficaram entre 0,981 e 0,982 g mL⁻¹, resultados próximos do esperado para vinhos tintos, conforme indicado pela literatura (OLIVEIRA, 1994).

3.3 Acidez Total e pH

A acidez é um dos principais fatores que influenciam a estabilidade e a coloração dos vinhos, sendo fortemente impactada por elementos naturais, como o clima e o solo. Esses fatores podem variar significativamente conforme a região de cultivo das uvas. Os

principais ácidos orgânicos presentes no vinho são tartárico, málico e cítrico, provenientes das uvas, além de succínico, láctico e acético, formados durante a fermentação. Outros ácidos, como o galacturônico, pirúvico e cetoglutárico, também podem ser encontrados em menores proporções.

A acidez do vinho é dividida em acidez total, acidez volátil e acidez fixa. Os ácidos orgânicos não voláteis, ou fixos, são responsáveis pelo controle do pH do vinho, variando de 3,4 a 3,6 em vinhos tintos, mas pode haver variações conforme a região. Uma das funções do pH é a manutenção da cor dos vinhos, pois à medida que o pH aumenta, as antocianinas perdem sua cor avermelhada, assumindo tons azulados (JACKSON, 2008).

A acidez total no vinho é composta, principalmente pelos ácidos, tartárico, málico, láctico, succínico e cítrico. A forma mais comum de se quantificar a acidez total de bebidas alcoólicas é fazendo o uso de titulação ácido base com indicadores visuais. No entanto, neste trabalho, a acidez total foi determinada por titulação potenciométrica, garantindo a precisão na identificação do ponto final das titulações, especialmente devido à coloração intensa das amostras.

De acordo com as normas do MAPA, a acidez total de vinhos finos tinto deve variar entre 40 e 130 mEq L⁻¹ para um pH de 8,2. Porém, não há valores estabelecidos para o pH. Como mostrado na Tabela 3, os valores de acidez obtidos variaram entre 64,6 e 75,8 mEq L⁻¹, estando dentro dos limites estabelecidos pela legislação. Os valores de pH, entre 3,1 e 3,7, também são consistentes com a literatura (JACKSON, 2008).

Nota-se que as amostras com maiores valores de acidez total também apresentaram valores mais altos de pH, exceto a amostra A. Apesar de possuir a maior acidez (75,8 mEq L⁻¹), essa amostra exibiu o menor valor de pH 3,1, o que pode ser atribuído à composição dos ácidos ou à influência de outros compostos.

	Limites do MAPA		AMOSTRAS					
	Mín	Máx	A	B	C	D	E	F
Acidez total (mEq L⁻¹)	40	130	75,8	69,2	69,6	75,3	64,6	75,0
pH (20°C)	–	–	3,1	3,2	3,5	3,7	3,5	3,7
Cloretos	–	0,2	0,04	0,07	0,04	0,02	0,05	0,14

Tabela 3 – Valores de Acidez Total, pH e teor de Cloretos em amostras de vinhos de (A a F) comparados aos limites estabelecidos pela legislação brasileira vigente

3.4 Cloretos

Os ânions inorgânicos provenientes de sais minerais, como os cloretos (Cl⁻), são naturalmente encontrados no vinho. Seu teor pode variar significativamente, mas em geral, os valores ficam abaixo de 0,050 g L⁻¹. Vinhos provenientes de regiões costeiras tendem a apresentar concentrações mais elevadas devido à proximidade com o mar. O

teor de cloretos também pode ser alterado por práticas ilegais, como a adição de cloreto de sódio e ácido clorídrico durante o processo de clarificação, o que é proibido pela legislação brasileira (ANDRADE et al., 2008). Segundo as normas do MAPA, o limite máximo permitido de cloreto em vinhos é de $0,2 \text{ g L}^{-1}$. Na Tabela 3, são apresentados os teores de cloretos determinados nas amostras. É possível observar que todas as amostras analisadas apresentaram valores bem abaixo do limite permitido. A amostra F, embora dentro do limite, mostrou uma concentração ligeiramente superior em comparação com as demais. De acordo com Andrade et al. (2008), baixos teores de cloretos podem estar associados a um menor tempo de fermentação, o que resulta em uma extração menos eficiente dos constituintes das uvas.

3.5 Sulfatos

Os ânions minerais na forma de sulfatos estão naturalmente presentes nos vinhos, oriundos tanto da oxidação das uvas quanto da adição de ácido sulfuroso. Amplamente utilizado como conservante nos vinhos, tanto em sua forma gasosa quanto em soluções de sulfitos, o ácido sulfuroso tem a função de atuar como antioxidante e antimicrobiano, ajudando a preservar o frescor do vinho e prevenindo o crescimento de bactérias indesejáveis e leveduras que poderiam causar sua deterioração. Prevenindo sua oxidação, preservando a cor e os aromas do vinho durante o processo de envelhecimento e armazenamento (RIZZON, 2010).

Com o tempo, à medida que o vinho é armazenado, o nível de sulfatos tende a aumentar. Como é o caso de vinhos do tipo Reserva. Além disso, outra fonte potencial de sulfatos no vinho pode ser o uso de gesso (CaSO_4) ou o ácido sulfúrico para ajustes de acidez. Vale ressaltar que a adição de ácido sulfúrico é estritamente proibida, sendo considerada uma prática ilegal segundo a legislação brasileira (RIZZON, 2010).

De acordo com as normas do MAPA, o teor máximo de sulfatos totais, expresso em sulfato de potássio, é de $1,2 \text{ g L}^{-1}$ para vinhos com menos de 2 anos de envelhecimento e de $1,5 \text{ g L}^{-1}$ para vinhos com mais de 2 anos de envelhecimento. Todas as amostras analisadas foram envelhecidas de 1 a 2 anos em barricas de carvalho, com variação no tempo de engarrafamento entre 2017 e 2019. Essa diferença no tempo de armazenamento pode influenciar o teor de sulfatos, conforme mostrado na Tabela 4.

Valor máximo MAPA: 1,2 g L ⁻¹			
AMOSTRAS	Sulfatos (g L ⁻¹)	Ano	Amadurecimento (meses)
A	1,10	2019	18
B	0,60	2019	12
C	0,59	2018	14
D	0,70	2018	22
E	0,53	2017	18 em barril e 18 em garrafa
F	1,71	2018	22

Tabela 4 – Teor de Sulfato, Ano de Engarrafamento e Tempo de Amadurecimento das amostras de vinho (A a F), comparados ao limite da legislação brasileira vigente

Embora, as amostras A a E apresentem teores dentro dos limites estabelecidos pelo MAPA, a amostra F apresentou um valor 42% acima do permitido, com 1,71 g L⁻¹ de sulfatos. Esse valor elevado pode ser resultado da adição de CaSO₄ para correção de acidez ou, em um cenário ilegal, de ácido sulfúrico. O pH elevado da amostra F (3,74 g L⁻¹), o mais alto entre todas as amostras, reforça essas possibilidades. No entanto, o tempo prolongado de envase também pode ter contribuído para o aumento no teor de sulfatos. Apesar do valor encontrado na análise estar fora dos limites legais, não é possível afirmar que a amostra foi adulterada. As hipóteses levantadas requerem investigações mais detalhadas para confirmação.

3.6 Açúcares redutores Totais

O teor de açúcar das uvas pode variar amplamente, entre 15% e 30%, dependendo de fatores como o estágio de maturação, as condições climáticas e o tipo de solo, além da variedade da uva cultivada (GARREAUD et al., 2009). Esses açúcares são compostos principalmente por glicose e frutose, que são monossacarídeos essenciais liberados durante a fermentação como açúcares residuais (RIVERA et al., 2020). No processo de fermentação, esses açúcares são convertidos em álcool pela ação de leveduras, enquanto a sacarose, se presente, é hidrolisada em glicose e frutose. No entanto, a presença de sacarose residual em um vinho pode indicar adulteração, já que sua adição é proibida e ela é normalmente consumida durante a fermentação. Assim, a detecção de sacarose em vinhos é um indicativo claro de práticas fraudulentas (GAYLORD et al., 2021).

Os açúcares redutores, como glicose e frutose, possuem grupos químicos capazes de se oxidar em presença de agentes oxidantes em meio alcalino. A quantificação desses açúcares em vinhos é comumente realizada por meio do Método de Fehling (ou Método de Lane-Eynon), que consiste na redução de íons cúpricos a óxido cuproso pela ação dos açúcares redutores (CTC, 2005). Após o tratamento dos dados da titulação potenciométrica realizada para as amostras, estão apresentados na Tabela 5 os resultados obtidos.

Ao analisar os resultados, observa-se que todas as amostras apresentaram valores abaixo do limite estabelecido pelo MAPA para vinhos secos (acima de 4 g de glicose/L). Entretanto, é importante ressaltar que, caso houvesse sacarose nas amostras, ela teria sido convertida em açúcares redutores durante o procedimento de hidrólise. Assim, não foi possível diferenciar os açúcares presentes nas amostras com o método utilizado.

	Limites do MAPA		AMOSTRAS					
	Mín	Máx	A	B	C	D	E	F
açúcares totais expresso em g de glicose L⁻¹	–	4	3,5	3,7	4,0	3,0	3,7	2,6

Tabela 5 – Teor de Açúcares Redutores Totais das Amostras de Vinhos (A a F) comparado ao limite estabelecido pela legislação brasileira vigente

3.7 Extrato Seco, extrato seco reduzido e cinzas

A estrutura e o corpo de um vinho são diretamente influenciados pelo extrato seco. O extrato seco total é definido como o peso do resíduo não volátil que permanece após a evaporação dos compostos voláteis, como água e álcool. Ele inclui uma vasta gama de substâncias, como ácidos, sais minerais, açúcares, polissacarídeos, compostos fenólicos, poliálcoois e compostos nitrogenados (OIV, 2022). Esse parâmetro é frequentemente utilizado para avaliar a qualidade da uva, o processo de vinificação e até a origem geográfica do vinho, devido à sua correlação com a composição química da uva e a metodologia de produção. O extrato seco reduzido é calculado subtraindo-se os açúcares e o sulfato de potássio do extrato seco total, resultando em um valor que fornece uma visão mais precisa da qualidade do vinho, eliminando a influência desses componentes adicionais (OIV, 2022).

As cinzas, por sua vez, referem-se aos compostos minerais presentes no vinho, e geralmente constituem cerca de 10% do extrato seco reduzido. Os principais minerais presentes nas cinzas incluem potássio, sódio, magnésio, cálcio, ferro, alumínio, cobre, fosfato, sulfato, cloreto e sulfito, além dos ânions orgânicos tartarato, malato e lactato. Altos teores de cinzas ocorrem devido à maceração prolongada ou à prensagem excessiva das uvas (OIV, 2022).

De acordo com as normas do MAPA para vinho tinto, não há valor especificado para a quantidade de extrato seco, mas o extrato seco reduzido de vinhos tintos deve ser no mínimo 21 g L⁻¹, e para as cinzas 1,5 g L⁻¹ (BRASIL, 2019). Os valores obtidos para as amostras estão apresentados na Tabela 6, que inclui os teores de açúcares totais e sulfatos, uma vez que estes são componentes importantes para a conversão do extrato seco em extrato seco reduzido.

	AMOSTRAS						
	Mínimo	A	B	C	D	E	F
Extrato Seco (g L ⁻¹)	-	25,74	25,87	20,25	21,49	30,67	27,96
Açúcares totais (g L ⁻¹)	-	3,5	3,7	4,0	3,0	3,7	2,6
Sulfato	-	1,10	0,60	0,59	0,70	0,53	1,71
Extrato Seco reduzido	21	23,2	23,2	16,5	18,4	26,9	28,0
Cinzas (g L ⁻¹)	1,5	3,34	3,52	3,13	3,13	3,58	3,04

Tabela 6 – Valores de extrato seco, açúcares totais, sulfato, extrato seco reduzido e cinzas das amostras de (A a F) comparados aos limites estabelecidos pela legislação brasileira vigente

A Tabela 6 mostra que, entre as seis amostras analisadas, somente as amostras C e D apresentaram valores de extrato seco reduzido abaixo do limite estabelecido com quantidades de 16,5 e 18,4 g L⁻¹, respectivamente. Além disso, as amostras apresentaram valores de cinzas em conformidade com a legislação vigente. Observou-se, ainda, que as amostras C e D também apresentaram os menores teores de extrato seco, enquanto a amostra C teve o maior teor de açúcares redutores. Essa combinação de baixo extrato seco e alto teor de açúcares resultou em um extrato seco reduzido abaixo do mínimo exigido, o que pode sugerir implicações sobre a qualidade do vinho C, indicando possíveis desvios nos processos de vinificação.

A relação entre o teor alcoólico e o extrato seco reduzido é um indicador importante de possíveis problemas de produção ou adulteração de vinhos. Segundo Oliveira (1994), a adulteração com adição de água, o desdobro do vinho, diminui a concentração do extrato seco reduzido, elevando essa relação. De acordo com as normas do MAPA, o valor máximo permitido para essa relação em vinhos tintos finos é de 5,2. Nas amostras B, C e D, os valores observados ultrapassaram esse limite, com excessos de 8%, 12% e 15%, respectivamente. Já nas amostras A, E e F, os valores ficaram abaixo do limite permitido. Esses resultados sugerem possíveis irregularidades na qualidade das amostras B, C e D, consistentes com os dados obtidos para o extrato seco e o extrato seco reduzido.

4 | CONCLUSÕES

As análises físico-químicas dos vinhos apreendidos pela RFB revelaram que a maioria das amostras analisadas apresentou conformidade em relação aos parâmetros de acidez total, pH, cloretos e cinzas. No entanto, amostras específicas mostraram desvios significativos que levantam questões sobre sua qualidade e conformidade com os parâmetros estabelecidos pelo MAPA.

As amostras C e F apresentaram teor alcoólico superior ao permitido para vinhos finos, o que exigiria sua reclassificação para comercialização no país. Além disso, a amostra F apresentou um teor de sulfatos 42% acima do limite legal, sugerindo possível

adulteração ou o uso inadequado de compostos para correção de acidez. Esses desvios são indicativos de problemas na produção ou adulterações. Outro aspecto relevante foi o baixo valor de extrato seco reduzido nas amostras C e D, que ficaram abaixo do mínimo estabelecido pelo MAPA. Isso pode estar associado a uma vinificação inadequada ou ao uso de uvas de baixa qualidade. No caso da amostra C, o alto teor de açúcares redutores, combinado com o baixo extrato seco, reforça a possibilidade de práticas inadequadas no processo de produção.

Esses resultados ressaltam a importância da fiscalização eficiente conduzida pela RFB, que desempenha um papel crucial ao retirar de circulação produtos de origem incerta e com rotulagem inadequada, conforme exigido pela legislação brasileira. Esse processo é fundamental para proteger a saúde do consumidor e assegurar a integridade do mercado de vinhos no país. Além disso, o presente estudo demonstra a necessidade de análises químicas detalhadas para verificar a qualidade dos produtos importados e detectar possíveis fraudes e adulterações, especialmente em vinhos que entram irregularmente no território nacional.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Programa de bolsa de produtividade em pesquisa (PQ/UEMG - Edital 10/2022) e ao Programa institucional de apoio à pesquisa (PAPq - edital 16/2023).

REFERÊNCIAS

ANDRADE, M.F. et al. **Análise multivariada de parâmetros físico-químicos em amostras de vinhos tintos comercializados na região metropolitana do Recife.** Química Nova, v. 31, p. 296-300, 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S0100-40422008000200020>

BRASIL. **Consolidação das Normas de Bebidas, Fermentado Acético, Vinho e Derivados da Uva e do Vinho: anexo à norma interna DIPOV nº 01/2019** – Cartilhão / Coordenação Geral de Vinhos e Bebidas. Brasília: MAPA / AECS, 2022. 2ª ed. 2023.

BRASIL. **Lei nº 7.678, de 8 de novembro de 1988.** Disponível em: https://www.planalto.gov.br/ccivil_03/leis/1980-1988/l7678.htm. Acesso em: 07 fev. 2024.

GARREAU, R.D. et al. **Climate, Grapes, and Wine: Structure and Suitability in a Variable and Changing Climate.** SpringerLink, 2009. DOI: 10.1007/s11104-012-1416-6.

GAYLORD, J. et al. **The Role of Sugar in Fermentation: Implications for Wine Quality.** Journal of Wine Research, 2021. DOI: 10.1080/09571264.2021.1894814.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. **Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz: Métodos químicos e físicos para análise de alimentos.** 3. ed. São Paulo: IMESP, 1985.

JACKSON, R. S. **Wine Science: Principles and Applications.** 3. ed. San Diego: Academic Press, 2008.

JACOBSON, J. L. **Introduction to Wine Laboratory Practices and Procedures**. Springer, 2006. DOI: 10.1007/0-387-25120-0.

OHLWEILER, O. A. **Química Analítica Quantitativa**. 3. ed. Rio de Janeiro, RJ: Livro Técnico e Científico Editora Ltda, 1981. p. 121-122.

OIV. **Opinion of the OIV on total dry extract**. **International Organisation of Vine and Wine**, 2022. Disponível em: <https://www.oiv.int>. Acesso em: 28 set. 2024.

OLIVEIRA, T.M. N.. **Análise Laboratorial de Bebidas e Padrões de Identidade e Qualidade** (interpretações), Curso de Atualização em Bebidas e Vinagres, 1994, Fortaleza. 52 p.

PUCKETTE, M. **What is Brix? Winemaking Secrets**. **Wine Folly**, 2020. Disponível em: <https://winefolly.com/wine-101/what-is-brix/>. Acesso em: 28 set. 2024.

RIVERA, J. et al. **From Sugar of Grape to Alcohol of Wine: Sensorial Impact of Alcohol in Wine**. MDPI, 2020. DOI: 10.3390/wine2020001.

RIZZON, L. A. **Metodologia para análise de vinho**. Brasília, DF: Embrapa Informação Tecnológica, 2010. 1ª ed.

SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, J.; CROUCH, S. R. **Fundamentos de Química Analítica**. 9. ed. Porto Alegre: Bookman, 2015.

ZENEBON, O.; PASCUET, N.S.; TIGLEA, P. **Instituto Adolfo Lutz - Métodos Físico-Químicos para Análises de Alimentos**. 4. ed. São Paulo: IMESP, 2008. **wein.plus**. Total extract. **wein.plus** Lexicon, 2022. Disponível em: <https://glossary.wein.plus/total-extract>. Acesso em: 28 set. 2024.

SEQUÊNCIA DIDÁTICA PARA O ENSINO DE COSMOLOGIA NOS ANOS FINAIS DO ENSINO FUNDAMENTAL

Data de submissão: 09/10/2024

Data de aceite: 01/11/2024

Thiago Corrêa Almeida

Universidade do Estado do Rio de Janeiro
Rio de Janeiro - RJ
<http://lattes.cnpq.br/3266404381934797>

Manoela Lopes Carvalho

Instituto Federal de Educação, Ciência e
Tecnologia do Rio de Janeiro
Rio de Janeiro - RJ
<http://lattes.cnpq.br/5302484744873241>

RESUMO: Apresentamos uma sequência didática para o ensino de cosmologia voltado aos anos finais do ensino fundamental, consistindo na realização de: aula expositiva, seguida de exibição de um vídeo, que culmina na realização de atividade prática, que trata da evolução da cosmologia e do conhecimento do homem acerca do universo ao redor ao longo da história. Buscamos através desta atividade conscientizar os estudantes acerca das teorias que, no passado, almejavam explicar o universo, bem como as atuais. Abordamos no vídeo apresentado a importância do telescópio Hubble, suas descobertas e contribuições para a humanidade, assim como seu futuro, e, após a apresentação e discussão do vídeo foi realizado um

experimento lúdico de confecção de nebulosas em garrafas. A sequência didática pode ser a abertura para o desenvolvimento de um aprendizado mais aprofundado sobre o tema, ou uma oportunidade de abordagem única do mesmo, despertando e/ou aumentando a curiosidade já existente no aluno para que busque investigar de maneira mais aprofundada. A proposta foi experimentalmente realizada no Instituto de Aplicação Fernando Rodrigues da Silveira (CAp/UERJ) com resultados muito positivos. A simplicidade da proposta não requer que o professor que venha a aplicá-la seja um expert no assunto, possibilitando que seja realizada por professores de Ciências que não tenham formação específica em Física.

PALAVRAS-CHAVE: cosmologia, física moderna, universo, hubble.

DIDATIC SEQUENCE FOR TEACHING COSMOLOGY IN THE FINAL YEARS OF ELEMENTARY SCHOOL

ABSTRACT: We present a didactic sequence for teaching cosmology aimed at the final years of elementary school, consisting of: an expository class, followed by the showing of a video, which culminates

in the performance of a practical activity, which deals with the evolution of cosmology and knowledge of man about the universe around him throughout history. Through this activity, we seek to make students aware of the theories that, in the past, aimed to explain the universe, as well as the current ones. In the video presented, we discussed the importance of the Hubble telescope, its discoveries and contributions to humanity, as well as its future, and, after the presentation and discussion of the video, a playful experiment was carried out on making nebulae in bottles. The didactic sequence can be the opening for the development of more in-depth learning on the topic, or an opportunity for a unique approach to it, awakening and/or increasing the student's existing curiosity so that they seek to investigate in more depth. The proposal was experimentally carried out at the Fernando Rodrigues da Silveira Application Institute (CAp/UERJ) with very positive results. The simplicity of the proposal does not require the teacher who applies it to be an expert on the subject, making it possible for it to be carried out by Science teachers who do not have specific training in Physics.

KEYWORDS: cosmology, modern physics, universe, hubble.

1 | INTRODUÇÃO

A observação dos astros tem cativado a humanidade desde milênios antes de Cristo. Registros históricos indicam que antigos povos da Mesopotâmia e os chineses realizaram estudos dos corpos celestes. Esse fascínio não apenas perdurou ao longo dos séculos, mas também se intensificou, impulsionando a criação e o avanço de novas tecnologias, como exemplificado pela luneta de Galileu.

Reconhecendo essa atração pelo cosmos e o desenvolvimento tecnológico como elementos intrínsecos à natureza humana, os Parâmetros Curriculares Nacionais (PCN) para o Ensino Fundamental (BRASIL, 1999) estabeleceram dois eixos temáticos fundamentais na educação em Ciências Naturais. O eixo “Terra e Universo”, introduzido a partir do terceiro ciclo, e o eixo “Tecnologia e Sociedade”, presente desde os primeiros ciclos, refletem a curiosidade natural das crianças e a importância de conectar o conhecimento científico ao contexto social.

Infelizmente, como Ciências da Natureza não é predominantemente lecionada por professores de Física na maioria das escolas do Ensino Fundamental, muitas vezes o desconhecimento sobre certos tópicos dos eixos “Terra e Universo” e “Tecnologia e Sociedade” relacionados à Física resulta em um ensino que se torna metódico, monótono e pouco inspirador, tanto para os educadores quanto para os alunos. Essa situação gera, nos estudantes, uma aversão à Física, que pode se traduzir em desinteresse pela disciplina no Ensino Médio, culminando em um desempenho médio ou insatisfatório.

Diante dessa problemática, acreditamos que o professor não precisa ser um especialista no tema abordado, mas sim um curioso disposto a atuar como facilitador, aprendendo junto com os alunos. Assim, elaboramos esta proposta como uma ferramenta útil para professores de Ciências, independentemente de sua formação acadêmica. Essa ferramenta é flexível, permitindo adaptações conforme a realidade de cada sala de aula. A

atividade que desenvolvemos inclui uma aula expositiva, seguida da exibição de um vídeo e a realização de uma experiência. Cada etapa da atividade se complementa, visando principalmente disseminar conhecimentos sobre Física Moderna, mantendo alunos e professores atualizados sobre as pesquisas e desenvolvimentos atuais em Cosmologia, além de oferecer um panorama histórico que fundamenta nossa compreensão atual.

A proposta foi implementada no Instituto de Aplicação Fernando Rodrigues da Silveira (CAp/UERJ) durante um dia de oficinas dos departamentos de Ciências da Natureza, e de Matemática e Desenho. A atividade foi realizada separadamente para dois grupos de vinte alunos, com cada oficina tendo duração de duas horas. O primeiro grupo consistiu de alunos do oitavo e nono ano do ensino fundamental, enquanto o segundo grupo foi formado por alunos do sexto e sétimo ano.

O presente trabalho adapta artigo publicado nos anais do II Conedu (Almeida e Carvalho, 2015).

2 | METODOLOGIA

A proposta abrange uma aula expositiva sobre a evolução do conhecimento em cosmologia, desde a Antiguidade até os dias atuais, seguida pela exibição de um documentário da National Geographic intitulado “HUBBLE – A ÚLTIMA MISSÃO” (2008), que ilustra as descobertas do telescópio Hubble e seu papel fundamental na ampliação da compreensão humana do Universo. Para concluir, foi realizada uma atividade lúdica de confecção de “Nebulosas Engarrafadas”.

2.1 Palestra

Iniciamos a sequência com uma curta exposição (cerca de 30 minutos), traçando um panorama histórico do conhecimento do homem acerca do universo ao redor. Nesta apresentação introdutória contextualizamos a cosmologia como um campo da astronomia, e vemos seu significado etimológico (do grego kosmo + logia = estudo do mundo). Desde a Antiguidade, a cosmologia era entendida como uma conexão entre a origem e a evolução do universo, frequentemente explicada por meio de mitos característicos de cada civilização. O surgimento da Cosmologia Científica ocorreu com os antigos gregos, em especial com Pitágoras (~ 5 a.C.), que propôs um modelo cosmológico centrado em um fogo primordial (Héstia), ao qual giravam o Sol e os planetas, cada um em sua própria esfera de cristal, rodeada por uma esfera exterior onde estavam fixas as estrelas (BRASIL, 2015). Além do Sol e dos planetas, os pitagóricos também postulavam a existência de uma “contra-Terra” situada entre a Terra e o fogo central, invisível aos nossos olhos.

A evolução do pensamento cosmológico é evidente nas obras de Platão e Aristóteles, que introduziram o geocentrismo, com a Terra posicionada como o corpo fixo

no centro do universo, ao passo que as esferas celestiais eram associadas aos elementos ar e fogo. Essa concepção explicava a ascensão das chamas e dos gases, que buscavam retornar a seus elementos, enquanto a ligação da Terra ao elemento terra justificava a queda dos corpos abandonados. Posteriormente, Ptolomeu (II d.C.) refinou esses modelos ao incorporar os epiciclos, uma ferramenta que permitia explicar o movimento dos astros dentro da perspectiva geocêntrica.

Séculos depois, no século XVI d.C., iniciou-se uma mudança de paradigma com a Revolução Copernicana (KUH, 1989), que descentrava o homem do universo e apresentava teorias heliocêntricas (PORTO, 2008). A Igreja reagiu adversamente a essa transformação, mas as contribuições de Galileu e Kepler forneceram novas evidências da rotação da Terra, conforme Galileu supostamente afirmou após seu julgamento. Todo esse progresso permitiu que Newton “se apoiasse nos ombros de gigantes”, servindo de inspiração para o desenvolvimento de sua teoria da gravitação (NEWTON, 2000), que unificou os Céus e a Terra. Posteriormente, surgiram as primeiras medições astronômicas, e os alunos foram introduzidos à unidade de medida “ano-luz”, acompanhada de exemplos que os ajudassem a compreender esse conceito, como o tempo que a luz do Sol leva para atingir a Terra.

De forma sucinta, abordamos com os alunos os avanços ocorridos no século XX, incluindo a Teoria da Relatividade e o modelo cosmológico de Einstein (SOARES, 2018), que propõe um universo estático. Posteriormente, Hubble revelou a expansão acelerada do universo por meio da lei que leva seu nome (HUBBLE, 1929), enquanto os estudos de Lemaître e Gamow culminaram na formulação do modelo do Big Bang (GAMOW, 1946). Apresentamos, ainda, algumas características do modelo cosmológico padrão atualmente aceito (PORTAL DO ASTRÔNOMO, 2015), como a idade estimada do universo, a aceleração da expansão e sua composição: aproximadamente 74% de energia escura, 22% de matéria escura e 4% de matéria ordinária. Para ilustrar esses conceitos, exibimos imagens que situam o Sol na Via Láctea, em relação ao superaglomerado de Virgem e ao universo observável, proporcionando aos alunos uma compreensão das magnitudes envolvidas no estudo da cosmologia. Além disso, apresentamos comparações visuais do tamanho da Terra em relação a outros planetas do Sistema Solar.

2.2 Vídeo

O vídeo proporciona aos alunos uma experiência enriquecedora, apresentando as ferramentas modernas que possibilitam a observação do universo e fundamentam as teorias que visam aprimorar o modelo cosmológico atualmente aceito. No documentário “Hubble – A Última Missão”, da National Geographic e dirigido por Dana Berry, os alunos aprendem sobre as características do telescópio Hubble, que orbita a Terra e captura imagens impressionantes do cosmos. Com uma duração de 47 minutos, o filme aborda os desafios

enfrentados pelo telescópio, que ameaçavam sua operação, caso não fosse realizada uma expedição para manutenção. O conteúdo inclui informações sobre nebulosas, a formação e morte de estrelas, supernovas, buracos negros e o tratamento das imagens capturadas para apresentar os resultados finais. O segmento mais relevante do vídeo ocorre nos primeiros 27 minutos, enquanto a parte restante explora conceitos mais complexos, como matéria escura e energia escura, que podem ser abordados de forma opcional.

Dada a idade do vídeo, o professor deve contextualizá-lo historicamente, informando os alunos sobre os eventos ocorridos entre sua produção e os dias atuais, incluindo a missão de manutenção do Hubble, os desafios enfrentados e as expectativas sobre sua continuidade operacional, bem como os projetos de novos telescópios que o substituirão. O educador também tem a liberdade de optar por outro vídeo que considere mais interessante ou apropriado para sua turma, desde que cumpra o objetivo de atualizar os alunos sobre os avanços contemporâneos em cosmologia. Uma alternativa poderia ser um documentário sobre a sonda New Horizons (NASA, 2015), que fez história ao ser a primeira a visitar Plutão, enviando imagens inéditas do “planeta anão” após uma jornada de aproximadamente nove anos desde a Terra.

2.3 Prática

O experimento tem como objetivo proporcionar aos alunos uma experiência lúdica, unindo aprendizado e diversão, além de criar um objeto que eles poderão levar para casa, servindo como um lembrete do conteúdo estudado e estimulando a disseminação do conhecimento fora da escola. A criação da nebulosa em uma garrafa é um processo bastante simples. Ao buscar termos como “nebula bottle” ou “nebulosa garrafa” no Google, é possível encontrar uma variedade de vídeos e instruções ilustradas, embora a origem do experimento permaneça incerta.

Os materiais necessários incluem:

- Pequenas garrafas ou tubos de acrílico ou plástico;
- Anilina ou corante não tóxico;
- Algodão;
- Purpurina ou glitter;
- Palito de churrasco, hashi ou canudos (para manipulação);
- Água.

Para iniciar, a garrafa deve ser preenchida até a metade com água. Em seguida, adiciona-se o corante e um pouco de algodão, utilizando o palito para manuseio. Após isso, um pouco de glitter é polvilhado por cima, e a mistura é agitada levemente. Continua-se o processo adicionando mais água, mais corante (de uma cor diferente, se desejado) e

mais algodão, até encher completamente a garrafa, finalizando com a tampa. O algodão, impregnado com o corante, cria a ilusão de uma nebulosa, enquanto o glitter simboliza as estrelas. O tempo estimado para a realização do experimento é de 20 a 30 minutos.

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

A sequência didática foi implementada de maneira experimental no Instituto de Aplicação Fernando Rodrigues da Silveira (CAP/UERJ), durante um dia dedicado a oficinas. Essas oficinas são organizadas pelos professores e oferecem aos alunos a liberdade de se inscrever nas atividades que mais os interessam. Cada oficina tem uma duração de duas horas, e os alunos participam de duas delas, intercaladas por um intervalo de trinta minutos. No campo da Física, estavam disponíveis três oficinas: “Física nos Filmes de Ficção Científica” (F1), “A Vida, o Universo e Tudo Mais – Nebulosas” (F2) e “Um Experimento de Física envolvendo Óptica e Termologia” (F3). A oficina F2 é a que se relaciona com a prática proposta neste trabalho e faz referência ao célebre livro da série “Guia do Mochileiro das Galáxias”, escrito por Douglas Adams.

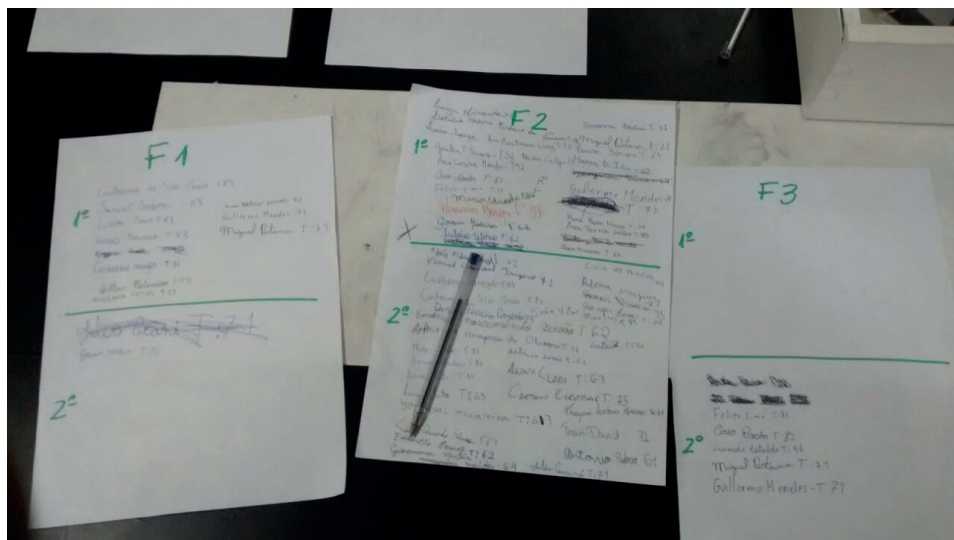


Figura 1: Fichas de inscrição das oficinas oferecidas pela equipe de Física.

Na figura 1 apresentamos as fichas de inscrição das oficinas de física, e, como pode ser visto, dentre as oficinas oferecidas em Física, a oficina do presente trabalho teve uma procura igual ao triplo da procura das outras duas oficinas juntas, como é expresso na tabela 1. Isso nos mostra que por si só o “Universo” já é um tema bastante atraente para as crianças.

	Oficina 1	Oficina 2	Oficina 3
Alunos inscritos no primeiro tempo	10	19	0
Alunos inscritos no segundo tempo	1	29	5

Tabela 1: Número de alunos inscritos em cada oficina.

No primeiro turno, a audiência era composta por alunos da sexta e sétimas séries, enquanto no segundo turno estavam presentes estudantes da oitava e nonas séries. Os alunos demonstraram grande curiosidade e participaram ativamente da atividade. Durante a palestra, trouxeram à tona exemplos de diferentes mitologias que explicam a origem do mundo e ficaram admirados ao descobrir que a luz do Sol leva aproximadamente 8 minutos para chegar à Terra.

Enquanto assistiam ao vídeo, os temas que mais os impressionaram foram os buracos-negros e as supernovas. Ao aprenderem que o universo está em expansão, questionaram o que poderia existir além de seus limites e refletiram sobre o seu possível fim. A revelação de que nosso Sol não é eterno gerou momentos de reflexão e fomentou um debate sobre o futuro do planeta. Alguns alunos sugeriram que a Terra poderia ser atingida por um meteoro antes do término da vida do Sol, enquanto outros argumentaram que a extinção da humanidade poderia resultar do uso irresponsável dos recursos naturais. Muitos mostraram interesse em obter mais informações sobre o vídeo para assistirem novamente em casa.



Figura 2: Nebulosas feitas pelos alunos.

A realização do experimento da nebulosa engarrafada provocou grande entusiasmo entre os alunos, que não estavam cientes de que participariam dessa atividade prática até aquele momento. A perspectiva de misturar cores para criar nebulosas, semelhantes às que haviam visto no vídeo, despertou seu interesse e curiosidade. A Figura 2 ilustra algumas das nebulosas que eles produziram, refletindo a criatividade e o engajamento da turma.

Embora não tenhamos tido a oportunidade de interagir diretamente com os alunos após a atividade, recebemos relatos entusiasmados de outros professores, que nos informaram sobre o alto nível de empolgação dos estudantes. Eles expressaram satisfação por terem sido incluídos em um contexto mais amplo, onde puderam não apenas ouvir informações, mas também debater questões relacionadas à vida, ao universo e a temas contemporâneos. Esse retorno positivo reforça nossa crença de que é possível transcender abordagens tradicionais e elevar o ensino de Ciências a novos patamares, ampliando o horizonte dos alunos por meio da discussão de tópicos relevantes e atuais.

4 | CONCLUSÕES

A implementação da proposta com os alunos do Instituto de Aplicação Fernando Rodrigues da Silveira (CAp/UERJ) nos permite concluir que os objetivos traçados foram integralmente atingidos, resultando em um notável despertar de interesse entre os estudantes. A análise das reações e interações dos alunos durante a prática nos motivou a planejar uma continuidade que aborde a temática da vida e da morte das estrelas. Nesse novo enfoque, pretendemos explorar detalhadamente os processos de formação e evolução estelar, além de discutir os possíveis destinos, incluindo fenômenos fascinantes como supernovas e buracos-negros.

Para o futuro, almejamos colaborar com professores de diferentes disciplinas que atuam nas turmas dos anos finais do Ensino Fundamental, buscando a aplicação da proposta em suas aulas. A ideia é que essas colaborações possibilitem sugestões de modificações e melhorias com base no feedback dos alunos, enriquecendo assim a experiência educativa. Além disso, uma colaboração com professores de Língua Portuguesa seria extremamente valiosa, com o intuito de desenvolver uma proposta interdisciplinar que utilize a coleção “Guia do Mochileiro das Galáxias” como ponto de partida. Essa abordagem seguiria as diretrizes sugeridas por Souza et al. (2012) e Gomes et al. (2010), promovendo um aprendizado integrado e significativo para os alunos.

REFERÊNCIAS

ALMEIDA, Thiago Corrêa; CARVALHO, Manoela Lopes. **Uma proposta de ensino de cosmologia para alunos do terceiro e quarto ciclo do ensino fundamental**. Anais II CONEDU. Campina Grande: Realize Editora, 2015. Disponível em: <<https://editorarealize.com.br/artigo/visualizar/17058>>. Acesso em outubro de 2024.

BRASIL. **Ensino a Distância – Cosmologia – Da origem ao fim do universo**. Brasília: Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovação, 2015.

BRASIL. **Parâmetros Curriculares Nacionais/ Ensino Fundamental**. Brasília: Ministério da Educação, 1999.

GAMOW, George. **Physical Review**, v. 70, p. 572-573, 1946.

GOMES, Emerson Ferreira; DO AMARAL, Sonia; PLASSI, Luís Paulo. A Máquina do Tempo de H.G. Wells: Uma possibilidade de interface entre ciência e literatura no ensino de física. **Ensino, Saúde e Ambiente**, Rio de Janeiro, v. 3, n. 2, p. 144- 154, ago. 2010.

HUBBLE, Edwin. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 15, p. 168, 1929.

Hubble – A Última Missão. Direção e Produção: Dana Berry, National Geographic, 2008. Documentário, 47'28". Disponível em: <https://www.youtube.com/watch?v=CehTJyPeua8>. Acesso em outubro de 2024.

KUHN, Thomas. **A Revolução Copernicana**. Edições 70, Lisboa, 1989.

NASA. **New Horizons**. Disponível em: < https://www.nasa.gov/mission_pages/newhorizons/main/index.html>. Acesso em outubro de 2024.

NEWTON, Isaac. **Princípios Matemáticos da Filosofia Natural**. Nova Cultural, São Paulo, 2000.

PORTAL DO ASTRONOMO. **O Modelo Cosmológico Padrão**. Disponível em: < http://www.portaldoastronomo.org/tema_13_1.php>. Acesso em outubro de 2024.

PORTO, Claudio Maia; PORTO, Maria Beatriz. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 30, n. 4, 4601, 2008.

SOARES, Domingos. **A verdadeira grande mancada de Albert Einstein**. 2018. Disponível em: <<https://lilith.fisica.ufmg.br/dsoares/extn/adou/18/adou4.htm>>. Acesso em outubro de 2024.

SOUZA, Rosana Marques; GOMES, Emerson Ferreira; PLASSI, Luís Paulo. O Robô de Júpiter: O ensino de ciências mediado pela ficção científica. **Ensino, Saúde e Ambiente**, Rio de Janeiro, v. 5, n. 2, p. 13-24, ago. 2012.

FABRÍCIO MORAES DE ALMEIDA - Professor do Departamento de Engenharia Elétrica – UFRO e Professor/Pesquisador do Programa de Doutorado PGDRA/UFRO. Líder do grupo de pesquisa GEITEC (www.geitec.unir.br). É Doutor em Física pela UFC (2005) com pós-doutorado – e para saber mais, acesse: RESEARCHGATE – ID: <https://www.researchgate.net/profile/Fabricio-Almeida>

~\$ sudo ipsec verify 9
4% de matéria ordinária 70
22% de matéria escura 70
74% de energia escura 70

A

Ácido etilenodiamino tetraacético 55
Adsorption of methyl orange 18, 19, 39, 41, 42, 45
Adulteração de Bebidas 52
Análise de Vinhos Tinto Seco 52
“apd” #3: STATE_QUICK1: initiate 12

B

Between 200 and 400°C 27
Biftalato de potássio (Synth) 56

C

Controle de Qualidade Vinícola 52
Cosmologia 67, 69, 70, 71, 74, 75
Cromato de potássio 10% (m/v) 55
Cryptography 1, 3, 5, 17
Crystallinity index 24, 26, 48

D

Desenvolvimento tecnológico 68
DNS poisoning 1

E

Elovich modeling 40

F

Física moderna 67, 69

I

Internet Security 1
IPSec Protocol 1, 4
IP spoofing 1

M

Método internacional OIV-MA-AS321-05A 56

Métodos Físico-Químicos 51, 52, 66

Modelo cosmológico de Einstein 70

Modelo do Big Bang 70

N

Nebulosa engarrafada 74

net.ipv4.conf.all.send_redirects = 0 10

NIC has a MAC address 3

O

Operational System 1

P

pH range of 3.1 to 4.4 22

Ping %AddressIPOfAnotherHostOnTheNetworkOnTheInternet 12

“Planeta anão” 71

Possível adulteração 64

Production industries 18, 19

R

Remaining NaOH 22

S

Samples MF03 and MF04 25, 28, 33, 35

Shimadzu TGA-60H instrument 21

SSL, SSH, TLS 1

Structure of PFP 19

T

Telescópio Hubble 67, 69, 70

Temperature from 298 to 348 K 18

Teor de sulfatos 42% 64

Teoria da Relatividade 70

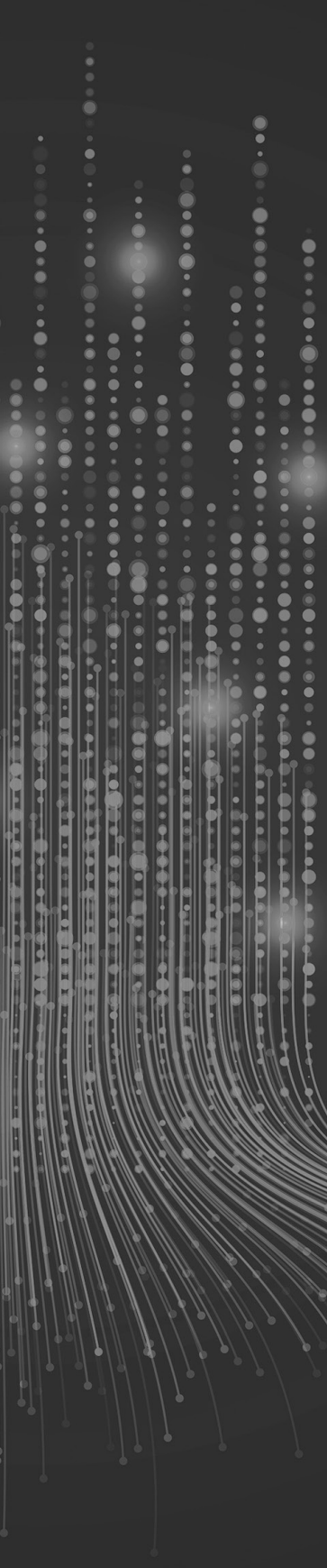
U

Ubuntu 1, 7, 8, 9, 10

UV/VIS FEMTO 700 Plus spectrophotometer 22, 23

V

VPN 1, 2, 4, 7, 16, 17



O universo das ciências exatas e da terra:

teoria e aplicações 2

 www.atenaeditora.com.br

 contato@atenaeditora.com.br

 [@atenaeditora](https://www.instagram.com/atenaeditora)

 www.facebook.com/atenaeditora.com.br



O universo das ciências exatas e da terra:

teoria e aplicações 2

 www.atenaeditora.com.br

 contato@atenaeditora.com.br

 [@atenaeditora](https://www.instagram.com/atenaeditora)

 www.facebook.com/atenaeditora.com.br